UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**O uso do Método da Coordenada Geradora na Teoria
do Funcional da Densidade**

Ednilsom Orestes

Tese apresentada ao Instituto
de Química de São Carlos,
da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de
Doutor em Ciências
(Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Albérico B. F. da Silva

Co-Orientador: Prof. Dr. Klaus W. Capelle

São Carlos

2007

À meus pais, Miria e António.

*Que me apoiaram nada menos que sempre,
cobrindo-me com a sabedoria conquistada no dia-a-dia,
repleta de carácter, respeito, trabalho, amor e cuidado.
Sempre foram e sempre serão o norte em minha vida,
que é, em grande parte, reflexo deles próprios.*

À minha irmã, Elaine.

*Cuja força para resistir
e a coragem de ser amável
faz de mim, seu maior admirador .*

Às minhas sobrinhas, Bruna e Milena.

*Que sempre me trouxeram
momentos alegres e festivos.*

Agradecimentos

- À toda a minha família pelo incentivo e apoio constantes.
- Aos meus orientadores e amigos, Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva e Prof. Dr. Klaus Werner Capelle, que sempre me ensinaram, apoiaram e inspiraram de formas diferentes mas com igual intensidade mesmo antes do início de meu doutorado.
- Ao Prof. Dr. Carsten Andreas Ullrich da *University of Missouri-Columbia*, Missouri, Columbia, Estados Unidos pela paciência, incentivo, confiança e aprendizado.
- Aos demais professores da Química Estrutural do IQSC - USP: Prof. Dr. Milan Trsic, Profa. Dra. Maria Teresa do Prado Gambardella, Profa. Dra. Ana Maria Gonçalves Dias Rodrigues, Profa. Dra. Regina Helena de Almeida Santos e Profa. Dra. Regina Helena Porto Francisco, pelos conselhos, apoio e convívio.
- À todos do Grupo de Química Quântica muitos deles professores agora: Agnaldo, Chico, Fábio, Flávia, Haiduke, Josmar, Karen, Káthia, Manú, Marcelo, Melissa, Moacyr e Paulinha pelo encorajamento, alegria e experiência que vocês me transmitiram, assim como aos amigos Hugo, Mauro (Marcião), Gisele, Rodrigo, Fábia, Diógenes e Olívia.
- Aos amigos do IFSC Ana Paula, Daniel, Juliana, Marcel, Mariana e Vivian.
- Aos amigos que fiz durante o ano em que estive nos Estados Unidos: Ana, Harshani, Xande, Valéria, Dante, Paula, Elís, Leo, Sândina, Chris, Raine, Fedir, Jhuma, Vijaya entre outros.
- Aos demais, funcionários e professores que conheci no IQSC, entre os quais: Silvia, Andréia, Joel, Vânia, Profa. Dra. Ana Plépis, Prof. Dr. Edson Ticianelli, Prof. Dr. Emmanuel Carrilho, Profa. Dra. Eny Vieira.
- À Comissão de Pós-Graduação do IQSC pelo apoio técnico.
- À CAPES
- E a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

“Para ser grande, sê inteiro: nada
Teu exagera ou exclui.
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim como em cada lago a lua toda
Brilha, porque alta vive.”

Ricardo Reis por Fernando Pessoa

Resumo

Esta tese apresenta uma nova aproximação variacional baseada no Método da Coordenada Geradora e na Teoria do Funcional da Densidade. Nesta nova aproximação, a função de onda de muitos corpos é representada como uma superposição de determinantes de Slater Kohn-Sham não-ortogonais calculados a partir de Hamiltonianos diferentes que carregam uma coordenada geradora atuando como parâmetro de deformação. A discretização integral sobre o conjunto de coordenadas geradoras fornece a energia total variacional do sistema e a contribuição de cada determinante na combinação da respectiva função de onda de muitos corpos. A flexibilidade desta nova metodologia permitiu aplicá-la no estudo das energias totais do estado fundamental e excitado dos átomos da série isoeletrônica do Hélio, utilizando diferentes conjuntos de coordenadas geradoras, diferentes aproximações para o potencial de troca e correlação e diferentes maneiras de implementar a coordenada geradora dentro do Hamiltoniano Kohn-Sham. Em seguida, as bases desta nova metodologia foram estendidas para o caso dependente do tempo, permitindo estudar, por exemplo, processos não-lineares como excitações duplas, conhecidas por sua forte dependência dos efeitos de memória. A nova metodologia foi aplicada no estudo das oscilações paramétricas de um sistema de dois elétrons sob um potencial harmônico, o átomo de Hooke. Os resultados demonstram que a escolha adequada das coordenadas geradoras reproduz com precisão os efeitos lineares e não-lineares dos elétrons do sistema que não podem ser descritos pela Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo utilizando a aproximação adiabática. Assim, a nova metodologia mostra-se: flexível, pois permite calcular propriedades do estado fundamental e excitado, estáticas e dinâmicas dos sistemas eletrônicos fornecendo ainda uma aproximação variacional para as respectivas funções de onda de muitos corpos em todos os casos; e também viável, pois fornece resultados promissores no caso independente do tempo constituindo uma ferramenta simples e computacionalmente barata de incluir os efeitos de memória em qualquer aproximação adiabática no caso dependente do tempo.

Abstract

A new variational approach based on the Generator Coordinate Method and Density-Functional Theory is presented. It represents the interacting many-body wave function as a superposition of non-orthogonal Kohn-Sham Slater determinants arising from different Hamiltonians featuring a generator coordinate acting as a deformation parameter. An integral discretization procedure over the set of generator coordinates provides the variational total energy of the system and the weight of each determinant in the approximation of the respective interacting many-body wave functions. The method was used to calculate the ground and excited state total energies of the Helium isoelectronic series of atoms using different sets of generator coordinates, different approximations to the exchange-correlation potential and different implementations of the generator coordinate within the Kohn-Sham Hamiltonian. Next, the time dependent extension of the method is presented allowing its application, for example, on the study of nonlinear processes as double excitations which are known to be strongly dependent of the memory effects. As an illustration, the method is successfully applied to driven parametric oscillations of a two interacting electrons in a harmonic potential, the Hooke's atom. It is demonstrated that a proper choice of time-dependent generator coordinates in conjunction with the adiabatic local-density approximation reproduces the exact linear and nonlinear two-electron dynamics quite accurately, including features associated with double excitations that cannot be captured by Time-Dependent Density-Functional Theory in the adiabatic approximation. Therefore, the method is considered, flexible since it allows to calculate ground and excited-states, static and dynamic properties of the electronic systems yielding a variational approach to the interacting many-body wave functions for all cases, and feasible, since it improves the results for ground and excited-states total energies in the time-independent case, besides to be a conceptually and computationally simple tool to build memory effects into any existing adiabatic exchange-correlation potential in the time-dependent case.

Lista de Figuras

3.1	<i>Representação de três processos não-lineares devidos à ação de campos intensos.</i>	57
3.2	<i>Ionização dupla sequencial e não-sequencial do átomo de Hélio.</i>	58
5.1	<i>Fluxograma do formalismo GCM-DFT.</i>	94
6.1	<i>Fluxograma do formalismo GCM-TDDFT.</i>	111
7.1	<i>Valor esperado do operador r, ALDA e exato.</i>	139
7.2	<i>Probabilidade de ionização P^0, ALDA e exato.</i>	140
7.3	<i>Probabilidade de ionização P^{1+}, ALDA e exato.</i>	140
7.4	<i>Probabilidade de ionização P^{2+}, ALDA e exato.</i>	141
7.5	<i>Valor esperado do operador r, GCM-TDDFT adiabático e exato.</i>	143
7.6	<i>Probabilidade de ionização P^0, GCM-TDDFT adiabático e exato.</i>	143
7.7	<i>Probabilidade de ionização P^{1+}, GCM-TDDFT adiabático e exato.</i>	144
7.8	<i>Probabilidade de ionização P^{2+}, GCM-TDDFT adiabático e e exato.</i>	144
7.9	<i>Valor esperado do operador r, GCM-TDDFT não-adiabático e exato.</i>	146
7.10	<i>Probabilidade de ionização P^0, GCM-TDDFT não-adiabático e exato.</i>	147
7.11	<i>Probabilidade de ionização P^{1+}, GCM-TDDFT não-adiabático e exato.</i>	147
7.12	<i>Probabilidade de ionização P^{2+}, GCM-TDDFT não-adiabático e exato.</i>	148
7.13	<i>Módulo da função peso ao quadrado para $\alpha = \{0/1/2/3/4\}$.</i>	149

Lista de Tabelas

5.1	<i>Energias do estado fundamental GCM-DFT.</i>	98
5.2	<i>Valores esperados de r obtidos com GCM-DFT.</i>	99
7.1	<i>Reprodução das energias totais.</i>	121
7.2	<i>Reprodução dos valores esperados de r.</i>	121
7.3	<i>Energias GCM-DFT do estado fundamental usando LDA(VWN5) e $\alpha E_x + E_c$.</i>	122
7.4	<i>Energias GCM-DFT do estado fundamental usando B88LYP e $\alpha E_x + E_c$.</i>	122
7.5	<i>Energias GCM-DFT do estado fundamental usando LDA(VWN5) e $E_x + \alpha E_c$.</i>	123
7.6	<i>Energias GCM-DFT do estado fundamental usando B88LYP e $E_x + \alpha E_c$.</i>	123
7.7	<i>Energias GCM-DFT do estado fundamental usando B88LYP e αv_{ext}.</i>	124
7.8	<i>Energias GCM-DFT do estado 2^1S usando LDA(VWN5) e αE_{xc}.</i>	129
7.9	<i>Energias GCM-DFT do estado 2^3S usando LDA(VWN5) e αE_{xc}.</i>	129
7.10	<i>Energias GCM-DFT do estado 2^1S usando B88LYP e αE_{xc}.</i>	130
7.11	<i>Energias GCM-DFT do estado 2^3S usando B88LYP e αE_{xc}.</i>	130
7.12	<i>Energias GCM-DFT do estado 2^1S usando LDA(VWN5) e $\alpha E_x + E_c$.</i>	131
7.13	<i>Energias GCM-DFT do estado 2^3S usando LDA(VWN5) e $\alpha E_x + E_c$.</i>	131
7.14	<i>Energias GCM-DFT do estado 2^1S usando B88LYP e $\alpha E_x + E_c$.</i>	132
7.15	<i>Energias GCM-DFT do estado 2^3S usando B88LYP e $\alpha E_x + E_c$.</i>	132
7.16	<i>Energias GCM-DFT do estado 2^1S usando LDA(VWN5) e $E_x + \alpha E_c$.</i>	133
7.17	<i>Energias GCM-DFT do estado 2^3S usando LDA(VWN5) e $E_x + \alpha E_c$.</i>	133
7.18	<i>Energias GCM-DFT do estado 2^1S usando B88LYP e $E_x + \alpha E_c$.</i>	134
7.19	<i>Energias de excitação $1^1S \rightarrow 2^1S$ e $1^1S \rightarrow 2^3S$ do He e Li^{1+}.</i>	134

Lista de Abreviações e Siglas

DFT	<i>Density-Functional Theory</i>	16
CI	<i>Configuration Interaction</i>	16
HF	<i>Hartree-Fock</i>	19
LDA	<i>Local Density Approximation</i>	20
SDFT	<i>Spin-Density Functional Theory</i>	25
CDFT	<i>Current-Density Functional Theory</i>	25
GEA	<i>Gradient-Expansion Approximation</i>	32
GGA	<i>Generalized-Gradient Approximation</i>	32
PBE	<i>Perdew, Burke, and Ernzerhof</i>	32
B3LYP	<i>Funcinal híbrido de Becke (3 parâmetros) com Lee, Yang e Parr para correlação</i>	32
MGGA	<i>Meta-Generalizes Gradient Approximation</i>	33
HGGA	<i>Hyper-Generalized Gradient Approximation</i>	33
RDFT	<i>Relativistic-Density Functional Throey</i>	35
TDDFT	<i>Time-Dependent Density-Functional Theory</i>	37
ALDA	<i>Adiabatic Local Density Approximation</i>	51
CN	<i>Crank-Nicholson</i>	53
HHG	<i>High-Harmonic Generation</i>	56
ATI	<i>Above-Threshold Ionization</i>	56
MPI	<i>Multiphoton Ionization</i>	56
EXX	<i>Exact Exchange</i>	60
OEP	<i>Optimized Effective Potential</i>	60
KLI	<i>Krieger, Lee e Iafrate</i>	60
TDOEP	<i>Time-Dependent Optimized Effective Potential</i>	60
TDKLI	<i>Time-Dependent Krieger, Lee e Iafrate</i>	60
GCM	<i>Generator Coordinate Method</i>	65
RR	<i>Rayleigh-Ritz</i>	65
GHW	<i>Griffin, Hill e Wheeler</i>	66
GOA	<i>Gaussian Overlap Approximation</i>	69

GTO	<i>Gaussian-Type orbitals</i>	69
STO	<i>Slater-Type Orbitals</i>	69
GCM-HF	<i>Generator Coordinate Method Hartree-Fock</i>	70
GHW-HF	<i>Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock</i>	70
DV	<i>Discretização Variacional</i>	73
DI	<i>Discretização Integral</i>	73
DFC	<i>Dirac-Fock-Coulomb</i>	76
DFB	<i>Dirac-Fock-Breit</i>	76
GCM-DF	<i>Generator Coordinate Method Dirac-Fock</i>	76
pGCM-HF	<i>Polynomial Generator Coordinate Method Hartree-Fock</i>	78
pGCM-DF	<i>Polynomial Generator Coordinate Method Dirac-Fock</i>	79
GCM-DFT	<i>Generator Coordinate Method Density-Functional Theory</i>	90
GCM-TDDFT	<i>Generator Coordinate Method Time-Dependent Density-Functional Theory</i>	108
TDGHW	<i>Time-Dependent Griffin-Hill-Wheeler</i>	109
LDA(VWN5)	<i>Local Density Approximation e Vosko, Wilk e Nussair (5 parâmetros) para correlação</i>	120
B88LYP	<i>Becke 1988 para troca e Lee, Yang e Parr para correlação</i>	120

Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	iii
Lista de Abreviações e Siglas	v
1 Introdução	1
1.1 Ciência antes do Século XX	1
1.2 Ciência após o Século XX	3
1.3 Mecânica Quântica	7
1.3.1 Equação de Schrödinger	9
1.3.2 Princípio Variacional	11
1.3.3 Princípio da Ação Estacionária	13
1.3.4 Densidade Eletrônica	14
2 Teoria do Funcional da Densidade	15
2.1 O que é um Funcional?	18
2.2 Modelo Thomas-Fermi	19
2.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn	22
2.4 Equações Kohn-Sham	27
2.5 Funcionais de Troca e Correlação	31
2.6 Extensões	34
2.7 Conclusões	38
3 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo	40
3.1 Teorema de Runge e Gross	42
3.2 Equações Kohn-Sham dependentes do tempo	45
3.3 Teoria da Resposta Linear	47
3.4 Aproximação Adiabática	50
3.5 Propagação: Método Crank-Nicholson	52
3.6 Campos Fortes	55

4	Método da Coordenada Geradora	63
4.1	Método da Coordenada Geradora	65
4.1.1	Equação Griffin-Hill-Wheeler	67
4.2	Coordenada Geradora e Estrutura Eletrônica	69
4.2.1	Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock	70
4.2.2	Discretização Integral e Troca de Rótulos	73
4.2.3	Método da Coordenada Geradora Dirac-Fock	75
4.3	Conclusões	81
5	Método da Coordenada Geradora e Teoria do Funcional da Densidade	83
5.1	GCM e DFT: Primeira Tentativa de Fusão	85
5.2	GCM e DFT: Fusão a partir de Métodos Hartree-Fock	87
5.3	GCM e DFT: Fusão Atual	89
5.3.1	Estado Fundamental	96
5.3.2	Estados Excitados	102
6	Método da Coordenada Geradora e a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo	105
6.1	GCM e TDDFT	108
6.1.1	Limite Estático	112
6.1.2	Conservação da Norma	113
6.1.3	Solução Numérica da Equação GHW Dependente do Tempo . . .	113
6.2	Átomo de Hooke	115
7	Resultados e Discussões	118
7.1	Caso Estático	118
7.1.1	Estado Fundamental	120
7.1.2	Estados Excitados	127
7.2	Caso Dinâmico	138
7.2.1	ALDA x Exato	139
7.2.2	GCM Adiabático x Exato	142
7.2.3	GCM Não-adiabático x Exato	145
7.2.4	As Funções Peso	149
8	Conclusão	151
9	Perspectivas Futuras	154
	Bibliography	156
A	<i>Kernels</i> GHW para Sistemas de Dois Elétrons no Estado Fundamental	175
B	<i>Kernels</i> GHW para Sistemas de Dois Elétrons nos Estados Excitados 1S e 3S	181
B.1	Estado Excitado Singlete	182
B.2	Estado Excitado Triplete	190

Capítulo 1

Introdução

Prêmio Nobel de Física em 1979, Steven Weinberg, físico norte-americano que contribuiu para o estabelecimento das bases conceituais da teoria que unifica as interações fracas e eletromagnéticas, falou da importância em se conhecer a história da ciência durante um discurso em Junho de 2003 na McGill University [1]:

“... learn something about the history of science, or at a minimum the history of your own branch of science. The least important reason for this is that the history may actually be of some use to you in your own scientific work. (...) More importantly, the history of science can make your work seem more worthwhile to you. (...) ... you can get great satisfaction by recognizing that your work in science is a part of history.”

1.1 Ciência antes do Século XX

Não é recente a idéia de que toda a matéria poderia ser formada agregando-se um grande número de partículas fundamentais relativamente pequenas. Indícios desta idéia podem ser encontrados na Filosofia Indiana cerca de vinte séculos antes da era Cristã. Por outro lado, Anaxagoras, e também Aristóteles, demonstraram uma visão oposta, a de que a

matéria pode ser subdividida sem limites. Mas, foram os gregos Demócrito e Epícuro que mais deram importância ao conceito de *átomo*. A visão Aristotélica perdurou até a idade Média e com o nascimento do período moderno das experiências científicas, cerca de quatrocentos anos atrás, o conceito de átomo foi revisto por Galileo, Descartes, Boyle e Newton.

O século XVIII não apresentou grandes desenvolvimentos no que se refere aos estudos dos átomos até a introdução do modelo atômico e molecular por John Dalton em 1808, marcando o início do desenvolvimento da química no século XIX [2]. Dalton foi o responsável por desenvolver a idéia de que átomos de diferentes elementos químicos possuem diferentes massas, fornecendo, assim, uma interpretação simples acerca da combinação dos elementos na formação das moléculas nos diferentes compostos químicos.

Depois de Dalton, Amadeo Avogadro postulou em 1811 que qualquer gás, sob baixas pressões, temperaturas iguais e ocupando um mesmo volume, possui o mesmo número de moléculas. Em 1815, William Prout observou que as massas atômicas relativas eram muito próximas da multiplicação da massa do hidrogênio por um número inteiro, sugerindo, assim, que os átomos de todos os elementos químicos fossem compostos de átomos de hidrogênio, a chamada *hipótese de Prout*.

Estas descobertas ocuparam os químicos na primeira metade do século XIX de modo que um detalhamento maior e mais consistente sobre as massas atômicas relativas demorou a surgir.

Em 1833-1834, Michael Faraday enunciou as leis da eletrólise que claramente indicavam uma relação entre a carga elétrica e a estrutura dos átomos. Entretanto, na metade do século XIX, as ciências elétricas voltaram-se para o descobrimento e formulação das leis macroscópicas do campo eletromagnético. Assim, por algum tempo a associação entre eletricidade e estrutura atômica ficou em segundo plano sendo retomada somente em 1881, com Hermann von Helmholtz, numa apresentação para a Sociedade Londrina de Química [3].

O passo mais importante nas ciências químicas dessa época foi o descobrimento da tabela periódica dos elementos, em 1869, por Dmitri Mendeleev [4], constituindo a primeira evidência de que havia um padrão comum de estrutura dos átomos para diferentes elementos químicos. Entretanto, esta evidência sozinha não forneceu indicações específicas sobre a natureza deste padrão [2, 5].

Assim, as bases usadas na construção da visão moderna da estrutura atômica foram estabelecidas por um conjunto de descobertas feitas na última década do século XIX. Em 1895, Wilhelm Röntgen descobriu o raio-X [6], mas sua relação com uma luz de comprimento de onda extremamente pequeno seria estabelecida somente em 1912. A radioatividade foi descoberta em 1896, por Henri Becquerel [7], marcando o início da física nuclear. E por último, mas não menos importante, o *elétron*, chamado assim por G. Johnstone Stoney, em 1874, como uma unidade de carga, foi estabelecido como constituinte comum de muitos materiais por J. J. Thomson em 1897 [8], através de estudos com raios- β .

Todas estas descobertas no campo da espectroscopia no final do século XIX foram fundamentais para o entendimento da estrutura atômica, já que culminaram com a revolução experimentada pela física nos decênios iniciais do século XX, que por sua vez levou à elaboração da Mecânica Quântica.

1.2 Ciência após o Século XX

Em 1900, Max Planck, estudando a densidade de energia relativa para diferentes frequências de radiação eletromagnéticas absorvidas por um *corpo negro* introduz a idéia de *quantum* de energia [9] que, apesar de inicialmente não ser bem vista na comunidade física, foi utilizada em 1905 por Einstein na interpretação do efeito fotoelétrico, estabelecendo o caráter corpuscular das radiações eletromagnéticas [10].

Nessa época, os principais fatos acerca da composição química dos compostos já eram

conhecidos. Sabia-se também que os átomos, devido à associação entre eletrólise e os números inteiros que multiplicam sua carga elétrica, possuíam algum tipo de padrão na sua estrutura (fato relacionado ao sistema periódico de Mendeleev), a qual incluía os elétrons como constituintes comuns a todos eles.

Em 1911, Ernest Rutherford, estudando a dependência da frequência relativa de espalhamento para diversos ângulos, apresentou o modelo de *átomo nuclear* [11], que consistia de um núcleo massisso e central de carga positiva, múltiplo inteiro da carga negativa de um elétron, e rodeado por tantos elétrons quanto necessário para tornar o átomo neutro. Mas, o modelo de Rutherford não teve êxito, pois não incluía a idéia de quantização da energia e, segundo as leis da eletrodinâmica (clássica), uma carga acelerada emite radiação eletromagnética ininterruptamente. Isto faria com que os elétrons, girando ao redor do núcleo, emitissem um espectro contínuo e, seguindo uma trajetória espiral, colapsassem com o núcleo.

O primeiro a construir um modelo considerando a idéia de quantização da energia foi Niels Bohr, em 1913 [12]. Ele considerou o movimento do elétron em torno dos prótons como um sistema dinâmico obedecendo a Mecânica Newtoniana, entretanto, com trajetórias clássicas quantizadas, ou Raios de Bohr.¹ No entanto, a quantização presente na teoria de Bohr foi imposta sob a forma de restrições as soluções das equações clássicas do movimento. Apesar disto, os resultados fornecidos pela Teoria Quântica de Bohr eram qualitativamente bons e contribuíram enormemente para a compreensão da estrutura atômica e da origem dos raios-X. A razão desse sucesso supreendente, dada a fragilidade das bases formais da teoria, deve-se ao fato de Bohr ter levado em conta esboços do Princípio da Correspondência² [13], o qual seria completamente formulado somente em 1923 pelo próprio Bohr.

¹Atualmente, sabe-se que a imposição de trajetórias precisas em sistemas na escala atômica é impossível e a quantização da mesma exige o abandono da idéia de trajetórias clássicas (conhecidas).

²O Princípio da Correspondência diz basicamente que qualquer Teoria Quântica deve se aproximar assintoticamente da Teoria Clássica no limite para grandes números quânticos.

Também em 1923, Louis de Broglie, inspirado no caráter corpuscular das ondas eletromagnéticas introduzido por Planck e corroborado por Einstein, aplicou o conceito às partículas estabelecendo então que elas deveriam possuir caráter ondulatório, formulando o conceito de dualidade onda-partícula da matéria, conhecida como relação de de Broglie [14],

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (1.1)$$

na qual $h = 6,6 \times 10^{-34}$ Js é a constante de Planck.

Mas, em 1924, percebeu-se que as orbitas clássicas quantizadas do modelo de Bohr, inicialmente muito bem-vindas, logo saíam de cena devido aos resultados quantitativamente ruins que forneciam. Assim, procurava-se uma teoria quântica que deveria ser diferente daquela conhecida na época (Teoria Quântica de Bohr) e, ao mesmo tempo, deveria concordar com a Mecânica Clássica de Newton no limite para grandes números quânticos.

Dessa forma, estava montado o cenário para o surgimento de duas novas Teoria Quânticas, uma, baseada no cálculo matricial, desenvolvida por Heisenberg, Born e Jordan em 1925 [15, 16, 17, 18] e outra, usando cálculo diferencial, elaborada por Schrödinger [19]. Mais tarde, o próprio Schrödinger provou que, apesar de formalmente distintas, as versões matricial e ondulatória da Mecânica Quântica Moderna são totalmente equivalentes, tratando de uma mesmo conteúdo físico [20].

Em 1927, Heisenberg apresentou a razão fundamental pela natureza estatística da Mecânica Quântica. Ele usou o fato de que a aplicação da Mecânica Clássica para estudar problemas atômicos causaria uma incerteza com relação aos resultados obtidos. Neste mesmo ano, L. H. Thomas e E. Fermi desenvolveram de forma independente um modelo atômico, o modelo de Thomas-Fermi, no qual a densidade de carga é usada para representar não somente a interação elétron-elétron e elétron-núcleo³, mas também a

³Tal representação já era possível antes mesmo da criação do modelo de Thomas-Fermi.

energia cinética, e nesse caso por meio de um *funcional da densidade*. Por se tratar de uma forma mais rudimentar da Teoria do Funcional da Densidade (um dos “pilares” desta tese), o modelo de Thomas-Fermi será melhor abordado na próxima seção, Seção 2.2.

Ainda em 1927, P. A. M. Dirac desenvolveu a quantização do campo eletromagnético e unificou a interpretação dos processos de emissão de radiação espontânea e induzida [21]. Sendo ele também quem estabelece as bases da Mecânica Quântica Relativística. Em 1928, D. R. Hartree desenvolveu a forma inicial da teoria do campo auto-consistente para a Mecânica Quântica de muitas partículas [22]. Em 1929, Slater desenvolveu uma maneira simplificada de levar em conta o spin e o princípio da exclusão de Pauli no cálculo dos níveis de energia dos átomos contendo muitos elétrons [23].

O nêutron foi descoberto, em 1932, pelo físico J. Chadwick [24] a partir de uma série de experimentos sobre uma “nova” radiação composta de partículas sem carga. Em 1934, E. Fermi [25] encontrou resultados estranhos ao bombardear urânio com nêutrons, tratava-se da fissão nuclear. Em 1939, o processo de fissão nuclear foi experimentalmente confirmado bem como a possibilidade de uma reação em cadeia auto-sustentável liberando uma enorme quantidade de energia [26, 27]. Nesse mesmo ano, N. Bohr e J. A. Wheeler estabeleceram as bases teóricas do processo de fissão nuclear com o modelo da gota líquida para o núcleo atômico [28, 29, 30].

Com a Segunda Guerra Mundial por começar, não demorou para que as recentes descobertas fossem imediatamente aplicadas na indústria da guerra, culminando com o Projeto Manhattan [31, 32, 33] sobre a construção e detonação das bombas atômicas sobre Hiroshima e Nagasaki, em Agosto de 1945.

A Física no período pós-guerra entrou em uma fase que os historiadores chamam de “Grande Ciência”, exigindo enormes máquinas, construções, e laboratórios de forma a testar suas teorias e avançar para novas fronteiras tais como a divisão do átomo e o descobrimentos das partículas subatômicas. O governo tornou-se o principal financiador

da ciência, reconhecendo que o suporte à pesquisa “básica” poderia freqüentemente levar a tecnologias úteis tanto para aplicações militares quanto industriais com os Estados Unidos liderando a lista dos maiores financiadores, pelo menos até o fim da Guerra Fria em 1990.

1.3 Mecânica Quântica

Não seria exagero afirmar que o ser humano tem sido envolvido por avalanche de consequências da Mecânica Quântica que, desde sua criação, tem experimentado um progresso sem igual na história da ciência, alcançando o status de teoria universalmente aplicável. Dentro do que chama-se aqui Mecânica Quântica, existem duas teorias equivalentes, mas que se apresentam de formas distintas: a Mecânica Quântica Matricial e a Mecânica Quântica Ondulatória.

Em 1925, Heisenberg desenvolveu uma Teoria Quântica baseada no cálculo matricial [15, 16, 17, 18], cujo ponto de partida foi uma análise crítica da Teoria Quântica de Bohr sob o aspecto de que esta última se baseou numa série de noções sem qualquer fundamento experimental, como por exemplo as órbitas eletrônicas. Assim, a Mecânica Quântica Matricial considerou exclusivamente quantidades observáveis tais como a freqüência ou a intensidade de radiação emitida pelos átomos [34].

A Mecânica Quântica Ondulatória [35, 36], baseada no cálculo diferencial, foi desenvolvida por Erwin Schrödinger, em 1926 [19], e teve início a partir de um ponto de vista completamente diferente da versão matricial desenvolvida uma ano antes por Heisenberg. Ela tem suas raízes na dualidade onda-partícula estabelecida, em 1924, por de Broglie ao formular a hipótese de um caráter ondulatório da matéria criando o conceito de ondas de matéria, mais tarde confirmado experimentalmente por Davisson e Germer [37]. O conceito de ondas de matéria obteve grande sucesso na explicação de uma série de experimentos, entretanto, a teoria de de Broglie apresentava as mesmas dificuldades

encontradas pela Teoria de Bohr na obtenção de espectros atômicos.⁴

Assim, em 1926, E. Schrödinger solucionou este problema aplicando o formalismo da óptica ondulatória as funções de onda por considerar que as órbitas mais internas seriam deformadas pelo potencial nuclear. Este tratamento mais rigoroso e refinado fez com que as órbitas definidas por Bohr e por de Broglie perdessem seu significado preciso. Mais além, a abordagem de Schrödinger foi decisiva no desenvolvimento da teoria quântica ondulatória, na qual a função de onda, uma função da posição das partículas que compõem o sistema em um dado instante, desempenha um papel fundamental, o de representar cada estado físico do sistema a que se refere.

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1.2)$$

Dessa maneira, cada estado físico do sistema é descrito, na Mecânica Quântica Ondulatória, por uma função de onda Ψ , que contém todas as informações físicas acessíveis sobre o sistema naquele estado [34]. No entanto, havia uma grande incerteza sobre o verdadeiro significado físico da própria função de onda, até que, em 1927, Max Bohr estabeleceu que o módulo ao quadrado dessa função forneceria a densidade de probabilidade de se encontrar a partícula a que se refere na posição e instante (estado) em que foi definida [36],

$$\int_a^b |\Psi|^2 dr = Pr(a \leq r \leq b) \quad (1.3)$$

na qual Pr significa probabilidade. Como a partícula está em alguma posição $\mathbf{r}_i$, tem-se

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dr = 1, \quad (1.4)$$

e as funções Ψ que satisfazem a Eq. (1.4) são ditas normalizadas [38, 39].

⁴Os espectros atômicos obtidos com ambas as teorias, de Bohr e de de Broglie, eram qualitativamente bons para órbitas mais afastadas do núcleo.

1.3.1 Equação de Schrödinger

Na Mecânica Clássica, a evolução do estado de uma partícula é estudada pela da equação clássica de movimento, a Segunda Lei de Newton:

$$F = ma = m \frac{d^2x}{dt^2}, \quad (1.5)$$

na qual F é a força que atua sobre a partícula, m é a massa, t é o tempo e a é a aceleração.

Com a Eq. (1.5), pode-se prever o estado futuro de uma partícula, ou seja, seu movimento descrito por uma trajetória.

Por outro lado, a função de onda, Ψ , na Mecânica Quântica, está associada ao estado do sistema em um dado instante. A evolução do sistema a partir de um estado inicial, representado por uma função de onda, até outro estado, representado por outra função de onda, é dada pela Equação de Schrödinger [35]. Assim, seja $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ a função de onda que descreve o estado dinâmico de um sistema composto de N partículas sob a ação de um potencial externo num espaço tridimensional ($\mathbf{r}_i \rightarrow x_i, y_i, z_i$), a Equação de Schrödinger dependente do tempo é dada por:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)}{\partial t}. \quad (1.6)$$

na qual $\hbar \equiv h/2\pi$. $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano,⁵ o qual, para um sistema combinado de núcleos e elétrons sob a aproximação de Bohr-Oppenheimer,⁶ é dado por:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (1.7)$$

na qual Z_α representa a carga dos núcleos, $\mathbf{R}_\alpha$ suas coordenadas espaciais e $\mathbf{r}_i$ representa as coordenadas espaciais do i -ésimo elétron (as coordenadas de spin serão mostradas de

⁵Operador é uma regra que transforma uma dada função em outra função; e o operador Hamiltoniano, quando aplicado na função de onda, ψ , resulta na própria função multiplicada por valores permitidos de energia [38].

⁶A aproximação de Bohr-Oppenheimer desacopla o movimento nuclear do movimento dos elétrons [40].

forma explícita quando necessário). O primeiro termo do lado direito da Eq. (1.7) é o operador energia cinética, $\hat{T}$, o segundo é o operador energia de atração elétron-núcleo, e o último é o operador de energia de repulsão elétron-elétron, $\hat{U}$.

Quando o estado quântico de um sistema, descrito por Ψ , é estacionário, ou seja, não apresenta mudanças ao longo do tempo, tem-se:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\phi(t), \quad (1.8)$$

na qual $\psi(\mathbf{r})$ é uma função de onda associada a um estado estacionário do sistema. Substituindo a Eq. (1.8) na Eq. (1.6) e rearranjando os termos,

$$\frac{\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} = i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t}. \quad (1.9)$$

Considerando o Hamiltoniano independente do tempo, ou seja, fazendo com que o potencial dependa somente da posição, a Eq. (1.9) pode ser separada em duas:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1.10)$$

e

$$i\hbar \frac{d}{dt}\phi(t) = E\phi(t) \quad (1.11)$$

nas quais E é chamada constante de separação e é identificada como a energia total do sistema no estado estacionário. A Eq. (1.10) é chamada Equação de Schrödinger independente do tempo [35, 38]. Dessa maneira, $\phi(t)$ pode ser expressa como:

$$\phi(t) = \phi(0)e^{-iEt/\hbar} \quad (1.12)$$

na qual $\phi(0)$ é uma condição inicial e, portanto, a função de onda, Eq. (1.2), fica sendo:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-iEt/\hbar}. \quad (1.13)$$

Como os elétrons são férmions, Ψ deve ser antissimétrica com relação à troca de coordenadas entre quaisquer dois elétrons, ou seja,

$$\begin{aligned} \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_k, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{A} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_k, \dots, \mathbf{r}_N) d^N \mathbf{r} = \\ \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{A} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) d^N \mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1.14)$$

para todos os pares (j, k) e operadores $\hat{A}$. Os valores esperados dos operadores que representam as propriedades observáveis do sistema são obtidos fazendo:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\mathbf{x}}{\int \Psi^* \Psi d\mathbf{x}} = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (1.15)$$

Assim, o valor esperado $\langle \hat{A} \rangle$ é dito ser um *funcional*⁷ da função de onda, Ψ , e é representado por colchetes, $\langle \hat{A} \rangle = A[\Psi]$ [38].

Por fim, vale ressaltar que o tratamento de problemas na Mecânica Quântica requer, em princípio, a solução completa da Equação (1.6) de muitos corpos. Entretanto, o caminho que leva do modelo à predição teórica de estruturas e propriedades de átomos, moléculas, sólidos e, eventualmente, ao desenvolvimento de novos compostos químicos e materiais, é longo e complexo, mas, certamente, a Teoria do Funcional da Densidade e o Método da Coordenada Geradora fazem parte dele.

1.3.2 Princípio Variacional

Matematicamente, o Princípio Variacional é uma técnica extremamente útil para resolver problemas de valor de fronteira, ou seja, que possam ser expressos como problemas de

⁷Melhor explicado na Seção 2.1.

minimização em termos do cálculo de variações.

Os métodos baseados no Princípio Variacional desempenham um importante papel na Mecânica Quântica, estabelecendo que o valor esperado de um Hamiltoniano, $\hat{H}$, calculado com uma aproximação qualquer para a função de onda $\tilde{\Psi}$, é maior ou, no máximo, igual ao valor da energia do estado fundamental, E_0 , que é o valor esperado do Hamiltoniano calculado com a verdadeira função de onda do estado fundamental, Ψ .

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \equiv E_0 \leq \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle \quad (1.16)$$

Assim, tomando o extremo de $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ sob a restrição $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, equivale a fazer com que $[\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle]$ seja estacionária sem restrição alguma e com E sendo um multiplicador de Lagrange. Ou seja,

$$\delta \left\{ \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle \right\} = \langle \delta \Psi | (\hat{H} - E) | \Psi \rangle = 0, \quad (1.17)$$

na qual a energia do estado fundamental e a função de onda são obtidas minimizando a Eq. (1.17). Como $\delta \Psi$ é uma variação arbitrária, obtém-se novamente a Equação de Schrödinger (1.10). Assim, cada auto-estado de $\hat{H}$ é um extremo da Eq. (1.17), o que leva a concluir que

$$E = E[\Psi] \geq E[\Psi_0] = E_0, \quad (1.18)$$

ou seja

$$E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi]. \quad (1.19)$$

Por fim, para um sistema de N elétrons sob um dado potencial $v(\mathbf{r})$, a Eq. (1.17) estabelece um procedimento partindo de N e $v(\mathbf{r})$ até a função de onda do estado fundamental Ψ . Com a função Ψ pode-se obter quaisquer propriedades de interesse, inclusive a energia do estado fundamental $E[N, v]$ como funcional de N e $v(\mathbf{r})$. Vale ressaltar aqui que,

embora o termo de energia cinética e o de repulsão elétron-elétron façam parte do mesmo Hamiltoniano que o potencial $v(\mathbf{r})$, nenhuma menção a estes termos foi feita nas afirmações anteriores porque estes termos são ditos *universais*, ou seja, são universalmente determinados pelo número de elétrons N [41].

1.3.3 Princípio da Ação Estacionária

O tratamento mecânico-quântico estendido a fenômenos dependentes do tempo não acontece simplesmente adicionando t como variável no argumento das quantidades envolvidas no cálculo estacionário. Não existe, por exemplo, um princípio variacional baseado na energia total, Seção 1.3.2, para sistemas evoluindo no tempo, já que esta não é uma quantidade conservada nesse caso. Existe, porém, uma quantidade análoga, a ação mecânico-quântica definida como:

$$\mathcal{A}[\Psi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \Psi(t) \right\rangle. \quad (1.20)$$

sobre a qual pode-se aplicar um cálculo de variações que leva a um princípio de ação mínima ou princípio da ação estacionária, usado na obtenção das equações de movimento do sistema sob estudo.

A Eq. (1.20) possui duas características importantes: (i) igualando a zero a derivada funcional da ação mecânico-quântica com relação à função de onda, $\{\delta\mathcal{A}[\Psi]/\delta\Psi(t)\} = 0$, pontos estacionários são encontrados cujas respectivas funções de onda Ψ_j são soluções da Equação de Schrödinger dependente do tempo, Eq. (1.6); (ii) a própria ação $\mathcal{A}$ é sempre igual a zero nas soluções, $\mathcal{A}[\Psi] = 0$. A primeira afirmação implica que não há um princípio de mínimo de energia, mas sim um princípio estacionário, e a segunda torna a ação mecânico-quântica uma quantidade menos útil que a energia total. Além disso, a Equação de Schrödinger independente do tempo, Eq. (1.10), é uma equação diferencial de segunda ordem no espaço das coordenadas constituindo um típico problema de valor

de fronteira. Por outro lado, a Equação de Schrödinger dependente do tempo, Eq. (1.6), é uma equação diferencial de primeira ordem no tempo e conseqüentemente, Ψ (ou a densidade no caso da DFT) depende do estado inicial. Dessa forma, o problema dependente do tempo dentro da Mecânica Quântica é matematicamente classificado como um problema de valor inicial.

1.3.4 Densidade Eletrônica

Na Teoria do Funcional da Densidade, Capítulo 2, a densidade eletrônica desempenha um papel fundamental, pois representa sua principal variável de trabalho. Assim, como a Teoria do Funcional da Densidade constitui um dos pilares desta tese, uma apresentação, ainda que básica e introdutória sobre a densidade eletrônica, ressaltando principalmente sua relação com função de onda de muitos corpos, pode ser bastante útil.

Em um sistema eletrônico, o número de elétrons por unidade de volume em um dado estado é a *densidade eletrônica* para aquele estado, ou seja,

$$n(\mathbf{r}_1) = N \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2. \quad (1.21)$$

Esta é uma simples função de apenas três variáveis que quando integrada fornece o número total de elétrons [38],

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) = N. \quad (1.22)$$

Capítulo 2

Teoria do Funcional da Densidade

No intuito de contornar a extrema dificuldade em resolver a Equação de Schrödinger, Eq. (1.6), ou mesmo a Eq. (1.10), para um sistema de muitos elétrons com interação Coulombiana e sob a ação de um potencial externo causado pelos núcleos, muito métodos tem sido desenvolvidos. Tais métodos podem ser, basicamente, divididos em duas classes: (i) O Hamiltoniano real do sistema é aproximado por Hamiltonianos de modelos simplificados. Nesses casos, duas situações são possíveis: ou o grau de simplificação adotado é alto, tornando possível encontrar soluções para o problema abordado e ao mesmo tempo diminuindo a capacidade do modelo em reproduzir de forma adequada as propriedades do sistema real; ou o grau de simplificação é baixo o que aumenta o poder de predição do modelo, mas com ele a dificuldade em se resolver suas equações. (ii) Outra alternativa consiste em aproximar a função de onda de muitos corpos. Para ilustrar o motivo dessa aproximação encontra-se a seguir uma estimativa da complexidade que a função pode alcançar, mesmo para um sistema simples como o átomo de nitrogênio.

- O átomo de nitrogênio possui 7 elétrons: $\Psi_{\text{nitrog.}} = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6, \mathbf{r}_7)$, onde $\mathbf{r}_i = \{x_i, y_i, z_i\}$ e por simplicidade a coordenada referente ao spin foi desconsiderada.
- Assumindo apenas 10 valores para cada coordenada x, y e z , implica dizer que Ψ possui $10^{7 \times 3}$ valores no total; e reservando um único *byte* para cada valor, tem-se 10^{21} *bytes*.
- Se um CD tem a capacidade de armazenar 700 Mb, então são necessários $1,4 \times 10^{12}$ CDs. Ressaltando que essa quantidade de CDs é necessária somente para *armazenar* a função Ψ e não para manipulá-la algebricamente.
- Observando agora que 1 CD possui 1,2 mm de altura, tem-se, empilhando estes CD's, uma pilha de $171,6 \times 10^{11}$ mm de altura, que equivale à $171,6 \times 10^5$ Km.
- Como a distância média entre os centros de massa da Terra e da Lua é de 384.405 Km tem-se que a hipotética pilha de CDs atingiria uma altura que, colocada em termos de distância, poderia ir a Lua e voltar mais de 2 vezes.

Certo que aplicando condições de simetria e contorno, além de outras restrições, os números mostrados anteriormente podem ser reduzidos. Entretanto, fica claro o quão difícil são os cálculos de estrutura eletrônica baseados na função de onda de muitos corpos, ainda que para sistemas com apenas poucos elétrons.

Baseando-se exatamente sobre estas duas possíveis aproximações (Hamiltoniano e função de onda), é que a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) fornece uma alternativa interessante, às vezes perdendo em precisão para métodos mais sofisticados como o Método da Interação de Configurações ou *Configuration Interaction* (CI) ou funções de Green, mas com certeza sendo muito mais versátil. Por exemplo, não há na literatura cálculo algum de propriedades químicas para uma molécula com 100 átomos usando o

método CI completo, ou ainda, um cálculo de estrutura eletrônica de semicondutores reais usando funções de Green. Existem outras técnicas, mas todas sofrem do mesmo problema, o alto custo computacional que chega ao ponto de impedir suas aplicações de forma eficiente para sistemas grandes ou complexos. O estudo de sistemas como estes exige considerações simultâneas de muitos átomos interagindo, como grandes moléculas orgânicas, moléculas em solução, drogas, DNA, etc., estando, portanto, além do alcance de métodos como CI ou funções de Green. Para sistemas menores, mas exigindo-se alta precisão, são necessários muitos determinantes de Slater (em alguns casos até 10^9) e com isto até mesmo a compreensão dos cálculos torna-se difícil.

Por outro lado, uma busca rápida por trabalhos científicos usando DFT demonstra a variedade de sistemas e áreas nas quais ela vem sendo aplicada desde o seu nascimento, há pouco mais de quatro décadas atrás. Exemplos como o estudo de moléculas, clusters e sólidos, enfim, qualquer sistema composto de núcleos e elétrons, já utilizam corriqueiramente a DFT. Supercondutividade, átomos sob a ação de um forte pulso de laser, efeitos relativísticos em elementos pesados e núcleo atômico, líquidos clássicos e propriedades magnéticas de ligas metálicas, também são exemplos de sua aplicação. Até mesmo em áreas como biologia e mineralogia, tradicionalmente consideradas distantes da mecânica quântica, começam a surgir os primeiros trabalhos relevantes utilizando DFT.

Dessa forma, não é estranho que os três artigos com maior número de citações dos últimos 110 anos (1893 - 2003) de história da família *Physical Review* [42], sejam sobre DFT [43, 44, 45]. Nem tão pouco surpreende o fato de outros três trabalhos [46, 47, 48] sobre DFT estarem entre os dez artigos mais citados na química entre 1999 e 2005, sendo que em 2004, por exemplo, este número chegou a incrível marca de seis entre os dez mais citados [49].

Assim, a DFT é uma das mais populares e bem sucedidas formulações da mecânica quântica, constituindo uma alternativa mais do que viável na investigação da estrutura

eletrônica da matéria; tanto que em 1998, seu criador, o Prof. Walter Kohn [50], juntamente com o Prof. John Pople [51], o responsável por difundir a DFT implementando-a no programa Gaussian[®] [52], receberam o Prêmio Nobel de Química.

Mas afinal, em que consiste a Teoria do Funcional da Densidade? Para entender o que é e como funciona a DFT, a Seção 2.1 explica, primeiro, o que é um funcional. Em seguida, a Seção 2.2 apresenta o Modelo de Thoma-Fermi, considerado uma versão aproximada da DFT. A Seção 2.3 e 2.4 mostram os Teoremas de Hohenberg e Kohn e as Equações de Kohn e Sham, respectivamente. A seguir, uma das principais aproximações introduzidas na DFT é discutida na Seção 2.5, os funcionais de troca e correlação. Algumas extensões da DFT são mencionadas na Seção 2.6 finalizando com as conclusões na Seção 2.7.

2.1 O que é um Funcional?

Se por um lado uma função $f(x)$ é uma regra que associa um número com cada valor da variável x . Por exemplo, a função $f(x) = x^2 + 1$ é uma regra que associa o valor 3 da variável x ao número 10. Por outro, um funcional $F[f]$ é uma regra que associa um número com cada função $f(x)$. Por exemplo, o funcional $F[f](x) = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)f(x)dx$ associa um número, encontrado pela integração de $|f(x)|^2$ sobre todo o espaço, com cada função $f(x)$ quadraticamente integrável. Outro exemplo clássico de funcional é a integral variacional $E[\phi] = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle / \langle \phi | \phi \rangle$, que é um funcional da função ϕ e fornece um número para cada função ϕ desde que esta seja uma função “bem comportada” [38].

Um funcional da densidade é, portanto, uma regra que associa um número com cada densidade $n(\mathbf{r})$, ou seja, $F \rightarrow F[n]$, podendo ou não ser dependentes de $\mathbf{r}$ (argumento da densidade), ou seja, $F \rightarrow F[n](\mathbf{r})$ ou $F \rightarrow F[n(\mathbf{r})]$. No primeiro caso, o funcional assume um valor para cada função densidade em cada ponto da coordenadas $\mathbf{r}$; já no último, o funcional depende somente da função e não do valor da sua variável.

2.2 Modelo Thomas-Fermi

A idéia de usar a densidade como variável fundamental na descrição de energias de sistemas eletrônicos foi apresentada pela primeira vez logo após o advento da Mecânica Quântica e da percepção que a solução completa da Equação de Schrödinger estava além do alcance na maioria dos casos.

Assim, em 1927, e portanto antes da introdução da Teoria Hartree-Fock (HF) , L. H. Thomas e E. Fermi [53, 54, 55, 56], de forma independente, usaram considerações estatísticas para aproximar a distribuição de elétrons em um átomo. Eles basearam-se na hipótese de que os elétrons estão uniformemente distribuídos em um espaço de fase de seis dimensões movendo-se à taxa de dois elétrons para cada volume h^3 . Cada volume contém no máximo dois elétrons de spins opostos sob a ação de um potencial efetivo determinado pela carga nuclear e pela distribuição dos demais elétrons no sistema.

Dividindo o espaço em pequenas células, cada uma de comprimento l , volume $\Delta V = l^3$, contendo um número fixo de elétrons ΔN (que pode ser diferente para células diferentes) e assumindo que os elétrons em cada célula comportam-se como férmions independentes, sendo as células umas independentes das outras, temos que os níveis de energia de uma partícula numa caixa tridimensional de paredes infinitas são dados por:

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.1)$$

na qual, $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$.

Dessa maneira, definindo a densidade de estados com energia ε e calculando a energia total das células ocupadas com ΔN elétrons através da distribuição de Fermi-Dirac a 0 K [57, 58, 21, 25, 59], o modelo de Thomas-Fermi estabelece uma relação entre a energia cinética total e a densidade eletrônica para cada célula no espaço [60].

Somando a contribuição de todas as células para $\Delta V \rightarrow 0$ (a soma torna-se uma integral) encontra-se, em unidades atômicas, a energia cinética total,

$$T_{\text{TF}}[n] = C_{\text{F}} \int d^3r n^{5/3}(\mathbf{r}), \quad C_{\text{F}} = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} = 2,871. \quad (2.2)$$

Este é o funcional de Thomas-Fermi para a energia cinética e nele podemos encontrar uma das idéias mais importantes da Teoria do Funcional da Densidade moderna, a Aproximação Local para a Densidade ou *Local Density Approximation* (LDA). Nesta aproximação, as propriedades eletrônicas são determinadas como funcionais da densidade *local* de um sistema homogêneo de elétrons.¹

Dessa forma, a Eq. (2.2) estabelece uma aproximação para a energia cinética em termos da densidade $n(\mathbf{r})$. Este termo combinado com as energias eletrostáticas clássicas de atração elétron-núcleo e de repulsão elétron-elétron (as quais também podem ser expressas como funcionais da densidade) resulta na expressão de energia para um átomo em termos somente da densidade, chamada energia de Thomas-Fermi,

$$E_{\text{TF}}[n(\mathbf{r})] = C_{\text{F}} \int d^3r n^{5/3}(\mathbf{r}) - Z \int d^3r \frac{n(\mathbf{r})}{r} + \frac{1}{2} \int \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (2.3)$$

Observa-se, então, que o estado fundamental resulta da minimização do funcional de energia $E_{\text{TF}}[n(\mathbf{r})]$ com relação à densidade sob a restrição de que a integral espacial forneça o número correto de elétrons:

$$N = N[n(\mathbf{r})] = \int d^3r n(\mathbf{r}). \quad (2.4)$$

Utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange, a densidade eletrônica do estado fundamental deve satisfazer ao princípio variacional,

$$\delta \left\{ E_{\text{TF}}[n] - \mu_{\text{TF}} \left[\int d^3r n(\mathbf{r}) - N \right] \right\} = 0, \quad (2.5)$$

¹Mais detalhes acerca da LDA serão expostos na Seção 2.5.

o que leva à equação de Euler-Lagrange,

$$\mu_{\text{TF}} = \frac{\delta E_{\text{TF}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{5}{3} C_{\text{F}} n^{2/3}(\mathbf{r}) - v_{\text{coul}}(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

na qual $v_{\text{coul}}(\mathbf{r})$ é o potencial eletrostático no ponto $\mathbf{r}$ devido ao núcleo. A distribuição eletrônica total é dada por

$$v_{\text{coul}}(\mathbf{r}) = \frac{Z}{r} - \int d^3r_2 \frac{n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|}. \quad (2.7)$$

A Eq. (2.6) pode ser resolvida em conjunto com a restrição mostrada na Eq. (2.4), e inserindo a densidade eletrônica resultante na Eq. (2.3) chega-se a energia total [60].

Este procedimento, que constitui a Teoria de Thomas-Fermi para átomos, está baseado em um modelo extremamente simplificado e, embora tenha sido um passo importante, a precisão das suas equações é limitada. Tanto que inúmeras modificações foram feitas ao longo dos anos na tentativa de melhorar os resultados sem abdicar da simplicidade de suas equações.

Tais avanços podem ser classificadas em dois grandes grupos: as correções sobre o potencial e as correções sobre a energia cinética. Entre as correções sobre o potencial está a inclusão do funcional da densidade para a energia de troca proposta por Dirac, em 1928. Esta, entre outras modificações, fizeram com que a densidade passasse a decair exponencialmente, ao contrário do que ocorria no princípio quando a densidade apresentava decaimento com $1/r^6$ a grandes distâncias do núcleo, impossibilitando a descrição de ligações moleculares e superestimando potenciais de ionização. Por outro lado, correções sobre a energia cinética decorrem da densidade infinita no núcleo. Entre elas está a de Weizsäcker [61] por exemplo, que obteve densidades constantes perto do núcleo modificando as funções de onda eletrônicas (que são funções planas $e^{ik \cdot \mathbf{r}}$ no modelo de Thomas-Fermi) usando $(1 + \alpha \cdot \mathbf{r})e^{ik \cdot \mathbf{r}}$ [62].

Entretanto, nenhuma dessas modificações parece ter resultado em melhoras significativas na Teoria de Thomas-Fermi, fazendo com que o método tivesse pouca importância quantitativa para cálculos atômicos ou moleculares.

Em 1964, com a publicação do trabalho de Hohenberg e Kohn [43], a situação mudou radicalmente. Eles apresentaram os teoremas fundamentais mostrando que, para o estado fundamental, o modelo de Thomas-Fermi pode ser considerado uma aproximação de uma teoria exata, a Teoria do Funcional da Densidade.

Sem dúvida, não somente o Método Thomas-Fermi, mas também o Método Hartree-Fock, podem ser considerados ancestrais da DFT moderna. No caso do último, vale lembrar que antes mesmo da existência da DFT, propriedades a partir da teoria monoelétrica usando aproximações estatísticas para os efeitos de troca e correlação já haviam sido calculadas [63].

2.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade é uma reformulação da Mecânica Quântica de Schrödinger baseada na densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ que, elevada ao status de variável principal, simplifica a resolução das equações mecânico-quânticas sem lançar mão de aproximações diretas à teoria. Com isto, a complicada função de onda de muitos corpos, $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, principal responsável pelas dificuldades encontradas nos cálculos com métodos tradicionais, dá lugar à densidade, uma quantidade com significado físico real, num espaço de coordenadas de apenas três dimensões.

Na Mecânica Quântica convencional, representada pela Equação de Schrödinger (ES), o caminho estabelecido para a obtenção dos valores observáveis dos operadores começa por estabelecer o potencial $v(\mathbf{r})$ que caracteriza o sistema sob estudo. Este potencial, por sua vez, determina, através da Equação de Schrödinger, a função de onda de muitos corpos, $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, com a qual as propriedades observáveis, e dentre elas a densidade $n(\mathbf{r})$, podem ser calculadas.

$$v(\mathbf{r}) \xrightarrow{ES} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \xrightarrow{\langle \Psi | \dots | \Psi \rangle} \begin{cases} \dots \\ n(\mathbf{r}) \\ \dots \end{cases} \quad (2.8)$$

Na DFT, entretanto, a densidade, antes apenas mais uma propriedade observável entre as que podem ser calculados com $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, é agora a responsável por fornecer $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, assim como o potencial $v(\mathbf{r})$, que por sua vez leva a todas as outras propriedades observáveis do sistema.

$$n(\mathbf{r}) \longrightarrow \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \longrightarrow v(\mathbf{r}) \longrightarrow \begin{cases} \dots \\ \dots \end{cases}, \quad (2.9)$$

ou seja, conhecer a densidade implica conhecer a função de onda e o potencial e, portanto, todas as outras propriedades observáveis.

Desta forma, o mapeamento unívoco, que na Mecânica Quântica leva da função de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ às propriedades observáveis, e dentre eles a densidade $n(\mathbf{r})$, não somente é invertido na DFT, mas também pode ser feito sem passar por $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Esta é a primeira parte do teorema estabelecido por Hohenberg e Kohn, o qual afirma que a densidade do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes, sob a ação de um potencial externo, determina este potencial univocamente [43, 64].² A prova deste teorema é incrivelmente simples e usa somente o princípio do mínimo de energia para o estado fundamental, Seção 1.3.2.

Considere a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ para o estado fundamental não-degenerado de um sistema qualquer de N elétrons. Sabe-se que $n(\mathbf{r})$ determina N , Eq. (1.22), e de acordo com o teorema de Hohenberg e Kohn ela também determina $v(\mathbf{r})$ e, portanto, todas as propriedades do sistema sob estudo. Supondo agora que existam dois potenciais,

²Vale lembrar que o termo “univocamente” exclui a adição de constantes arbitrárias ao potencial (o qual não está restrito a potenciais Coulômbicos) e que a densidade pode ser qualquer uma do estado fundamental para os casos nos quais este estado é degenerado [50].

v e v' , diferentes entre si por mais de uma constante aditiva, com estados fundamentais Ψ e Ψ' resultando na mesma densidade, tem-se dois Hamiltonianos, $\hat{H}$ e $\hat{H}'$, que, apesar de fornecerem uma mesma densidade, operam sobre funções diferentes, Ψ e Ψ' , respectivamente. Assim, fazendo Ψ' autofunção do operador $\hat{H}$, tem-se:

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int d^3r n(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (2.10)$$

na qual E_0 e E'_0 são as energias do estado fundamental para $\hat{H}$ e $\hat{H}'$, respectivamente.

Aplicando um procedimento similar agora para Ψ como autofunção de $\hat{H}'$, tem-se:

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= E_0 + \int d^3r n(\mathbf{r})[v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Somando as Eqs. (2.10) e (2.11) obtêm-se: $\underline{E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0}$.

Portanto, a suposição feita no início de que haveria duas funções de onda diferentes capazes de fornecer uma mesma densidade do estado fundamental prova-se errada por *reductio ad absurdum*.

Conseqüentemente, $n(\mathbf{r})$ determina N e Ψ , com isso, determina também o Hamiltoniano completo do sistema e, implicitamente, todas as propriedades deriváveis de $\hat{H}$ através da solução da Equação de Schrödinger.

Neste ponto, vale ressaltar que: (i) A necessidade de não-degenerescência pode facilmente ser satisfeita. (ii) O teorema permanece válido para sistemas de partículas não-interagentes.³ (iii) Surge a questão sobre o mapeamento unívoco entre densidades e potenciais, ou seja, se toda a função positiva, $n(\mathbf{r})$, bem comportada, que quando

³Este argumento será usado na Seção 2.4, sobre as Equações de Kohn e Sham.

integrada leva à um número inteiro positivo N é v -representável [50].⁴

Levy [65] e Lieb [66] mostraram com exemplos envolvendo estados fundamentais degenerados, que existem densidades bem comportadas que não são v -representáveis [50]. Além disso, ao contrário do que se pode pensar de acordo com a literatura publicada sobre o assunto, a não-unicidade entre densidades e potenciais não se trata de um caso particular ou isolado, mas sim de um fenômeno geral e esperado sempre que mais de uma variável (além da densidade) é levada em conta, como acontece nas generalizações da DFT original tais como a *Spin-Density Functional Theory* (SDFT) e a *Current-Density Functional Theory* (CDFT), Seção 2.6.

Os resultados das pesquisas nesta área indicam que o mapeamento adicional entre densidades e potenciais deve ser considerado uma característica particular da DFT original, que tem somente a densidade de carga como variável principal [67, 68]. Surpreendentemente, os teoremas de Hohenberg e Kohn mostram-se consideravelmente mais fortes para a DFT original do que para suas generalizações. Assim, o fenômeno da não-unicidade parece, até então, não limitar as aplicações práticas da DFT original, enquanto suas conseqüências para as generalizações da DFT estão ainda sob estudo [69, 70, 71, 72].

Por outro lado, a unicidade entre densidade e função de onda só é possível porque $n(\mathbf{r})$ contém, a princípio, as mesmas informações que $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ e, como conseqüência, todas as propriedades observáveis deste podem ser calculados somente a partir da densidade. Dentre estas propriedades observáveis, está também a energia do estado fundamental que é um funcional da densidade do mesmo estado, $E_0 = E[n_0]$. Dessa forma, surge a possibilidade de se calcular n_0 minimizando, variacionalmente, um funcional para a energia com relação à densidade [50].

A segunda parte do teorema de Hohenberg e Kohn fornece o princípio variacional da energia, ou seja, para uma densidade tentativa $\tilde{n}(\mathbf{r})$, tal que $\tilde{n}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int d\mathbf{r} \tilde{n}(\mathbf{r}) = N$,

⁴Uma densidade é definida como sendo v -representável quando está associada a uma função de onda anti-simétrica do estado fundamental de um Hamiltoniano $\hat{H}$, como na Eq. (1.7), contendo algum potencial externo não necessariamente Coulômbico.

tem-se

$$E_0 \leq E_v[\tilde{n}] = T[\tilde{n}] + V[\tilde{n}] + U[\tilde{n}], \quad (2.12)$$

a qual nada mais é que o princípio variacional para a função de onda adaptado à densidade.

Para provar esta parte do teorema é preciso lembrar que a primeira parte assegura que $\tilde{n}$ determina $\tilde{v}$, o Hamiltoniano $\hat{H}$ e a função de onda $\tilde{\Psi}$. Fazendo $\tilde{\Psi}$ como autofunção de um Hamiltoniano $\hat{H}$ com potencial externo v , tem-se

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int d^3r \tilde{n}(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + F_{\text{HK}}[\tilde{n}] = E_v[\tilde{n}] \geq E_v[n]. \quad (2.13)$$

Assumindo que $E_v[n]$ é diferenciável, o princípio variacional da Eq. (2.12) requer que a densidade do estado fundamental satisfaça a um princípio estacionário

$$\delta \left\{ E_v[n] - \mu \left[\int d^3r n(\mathbf{r}) - N \right] \right\} = 0, \quad (2.14)$$

que leva a equação de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E_v[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{F_{\text{HK}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.15)$$

na qual μ é o potencial químico e $F_{\text{HK}}[n]$ é um funcional universal de $n(\mathbf{r})$. Assim, uma vez estabelecida a forma explícita de $F_{\text{HK}}[n]$, seja ela aproximada ou precisa, o método pode ser aplicado em qualquer sistema e, portanto, a Eq. (2.15) constitui a equação básica de trabalho dentro da DFT.

Dessa forma, Hohenberg e Kohn provaram que todas as propriedades observáveis são funcionais da densidade sendo esta a única quantidade necessária para calcular as propriedades do sistema de interesse. Além disso, a densidade do estado fundamental do

sistema pode ser encontrada minimizando a expressão da energia como funcional da densidade deste estado. A receita parece clara: como E_0 é um funcional, $E_0 = E[n_0]$, sua minimização fornece a densidade do estado fundamental do sistema, que pode ser usada no cálculo de outras propriedades observáveis do sistema.

Entretanto, os teoremas de Hohenberg e Kohn nada dizem sobre como este procedimento poderia ser efetuado. Ou seja: Como obter a densidade do estado fundamental, da qual todas as propriedades observáveis do sistema são funcionais, inclusive a energia total, E_0 [60]?

2.4 Equações Kohn-Sham

A resposta foi dada por Kohn e Sham [44], em 1965, supondo que para cada sistema real de partículas interagentes haveria um sistema auxiliar composto de partículas não-interagentes sob a ação de um potencial efetivo capaz de manter o arranjo espacial destas partículas de modo que sua densidade seja idêntica à do sistema real.

Claro que sempre há a possibilidade de se estabelecer uma aproximação direta para a energia como funcional da densidade e aplicar o princípio variacional de Hohenberg e Kohn sobre o termo resultante. Aliás, a própria Eq. (2.3) do Modelo Thomas-Fermi constitui uma destas aproximações já que todos os termos são expressos como funcionais da densidade [60].

Entretanto, como discutido na Seção 2.2, o Modelo de Thomas-Fermi é quantitativamente inconfiável devido aos efeitos de correlação que não são tratados e aos problemas para escrever o termo de troca como funcional local da densidade, problema do qual também sofre o termo de energia cinética [62].

Por outro lado, a experiência adquirida com a extração das Equações Hartree-Fock do princípio variacional forneceu a percepção de que tanto a energia quanto a densidade do estado fundamental do sistema auxiliar não-interagente poderiam ser obtidas através

de autovetores $\varphi_i(\mathbf{r})$ e autovalores ϵ_i das equações monoelétrônicas Hartree-Fock [60]. Diante deste cenário, Kohn e Sham propuseram introduzir orbitais monoelétrônicos na DFT usando-os para descrever de forma simples e eficaz o termo de energia cinética de um sistema não-interagente

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.16)$$

uma vez que a energia cinética total, nesse caso, é justamente a soma das energias cinéticas individuais. Além disso, como todos os $\varphi_i(\mathbf{r})$ são funcionais da densidade, a Eq. (2.16) é um funcional explícito dos orbitais e implícito da densidade, $T_s[n] = T_s[\{\varphi_i[n]\}]$. Assim, pode-se reescrever o funcional de energia do sistema real, Eq. (2.12), como:

$$\begin{aligned} E_v[n] &= T[n] + V[n] + U[n] \\ &= T_s[\{\varphi_i[n]\}] + V[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] \end{aligned} \quad (2.17)$$

na qual

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[\{\varphi_i[n]\}]) + (U[n] - U_H[n]) \quad (2.18)$$

é a energia de troca e correlação, um funcional da densidade como garante o teorema de Hohenberg e Kohn [64]. Assim, E_{xc} carrega a diferença entre T e T_s e a parte não-clássica da energia de interação U , não considerada em U_H .

Aplicando o princípio variacional de Hohenberg e Kohn sobre a Eq. (2.17), com a restrição de que a densidade seja constante, Eq. (1.22), chega-se à Equação de Euler-Lagrange para um sistema de partículas não-interagentes movendo-se sob um potencial efetivo, $v_s(\mathbf{r})$,

$$\mu = v_s(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (2.19)$$

na qual $v_s(\mathbf{r})$ é dado por:

$$\begin{aligned} v_s(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.20)$$

sendo $v_{xc}(\mathbf{r})$ o potencial de troca e correlação,

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.21)$$

Com isso, o Hamiltoniano monoeletrônico do sistema auxiliar de partículas não-interagentes passa a ser:

$$\hat{h}_s \varphi_i = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \quad (2.22)$$

com

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.23)$$

A energia total pode então ser calculada direta,

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[\{\varphi_i[n]\}] + V[n] + U_H[n] + E_{xc}[n], \quad (2.24)$$

ou indiretamente,

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \sum_{i=1}^N \int d^3r \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3r v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n], \quad (2.25)$$

com

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^N \epsilon_i &= \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} + v_s \right| \varphi_i \right\rangle \\
&= T_s[\{\varphi_i[n]\}] + \int d^3r v_s(\mathbf{r})n(\mathbf{r}).
\end{aligned} \tag{2.26}$$

Dessa forma, v_s depende de $n(\mathbf{r})$ através da Eq. (2.21) e, portanto, as Eqs. (2.20), (2.22) e (2.23) devem ser resolvidas autoconsistentemente. O processo iterativo começa com uma aproximação para a densidade $n(\mathbf{r})$, em seguida obtém-se $v_s(\mathbf{r})$ com a Eq. (2.20) e encontra-se uma nova densidade $n'(\mathbf{r})$ com as Eqs. (2.22) e (2.23) até que $n(\mathbf{r}) = n'(\mathbf{r})$ para uma dada tolerância previamente estabelecida. As Eqs. (2.20) a (2.23) são chamadas Equações Kohn-Sham [60].

Assim, estabeleceu-se o caminho mais popular que leva do formalismo de Hohenberg e Kohn a sua aplicação prática e o sucesso do Método Kohn-Sham deve-se ao fato de não estar inteiramente baseado em funcionais da densidade, incorporando ao seu ciclo autoconsistente de equações, o conceito de orbitais monoelétrônicos.

Como consequência, a DFT praticada com as Equações de Kohn e Sham assemelha-se a uma teoria monoelétrica, embora todos os efeitos de muitos corpos ainda sejam incluídos por meio de um único termo, o funcional de troca e correlação, para o qual boa parte da atenção está, portanto, voltada. E de fato, a aplicação prática da DFT depende inteiramente de uma aproximação simples e suficientemente precisa para $E_{xc}[n]$.

Por último, vale ressaltar que apesar de formalmente correta, qualquer aplicação prática da DFT depende de aproximações. Dentro do Método Kohn-Sham, uma destas aproximações consiste em interpretar os autovalores Kohn-Sham, ϵ_i , e os orbitais, φ_i , como energias do espectro do sistema e funções de onda, respectivamente. Tais objetos são completamente artificiais e têm o único objetivo de reproduzir a densidade do sistema interagente de forma correta não possuindo, portanto, significado físico completo e direto. Excessão é o caso do autovalor mais alto ocupado, ϵ_j , que é igual a energia de ionização

no vácuo [73, 64].

2.5 Funcionais de Troca e Correlação

Até aqui, a DFT foi apresentada como um formalismo matemático criado para tratar os problemas de estrutura eletrônica sob a perspectiva da sua densidade. Este formalismo foi motivado por argumentos físicos, entretanto, para fazer uso concreto dele é necessário uma aproximação efetiva para o funcional de troca e correlação, $E_{xc}[n]$, já que, de acordo com as Eqs. (2.20) e (2.21), recai sobre $E_{xc}[n]$ a responsabilidade de descrever *todos* os efeitos de muitos corpos. Como consequência, o sucesso da DFT depende do quão eficiente são estas aproximações, tanto que nas últimas décadas várias famílias de funcionais foram criadas [50, 64].

A mais simples delas é chamada *Local Density Approximation* (LDA) [74, 75, 76, 77], na qual tanto a energia de troca quanto a energia de correlação do gás homogêneo de elétrons são usadas localmente para aproximar $E_{xc}^{LDA}[n]$ do sistema sob estudo.

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r e_{xc}^{\text{hom}}(n)|_{n \rightarrow n(\mathbf{r})} \quad (2.27)$$

na qual $e_{xc}^{\text{hom}}(n)$ pode ser dividida em duas partes, uma referente aos efeitos de troca, $e_x^{\text{hom}}(n)$, e outra aos efeitos de correlação, $e_c^{\text{hom}}(n)$ [64].

O potencial correspondente é dado por:

$$v_{xc}^{LDA}[n](\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial e_{xc}^{\text{hom}}(n)}{\partial n} \right|_{n \rightarrow n(\mathbf{r})}. \quad (2.28)$$

Como consequência, a qualidade da descrição do sistema inhomogêneo interagente depende de quão inhomogênea é sua densidade. Assim, seria de se esperar que a LDA fornecesse bons resultados apenas quando aplicada a sistemas nos quais a densidade varia pouco com relação à posição. Entretanto, em parte devido a um cancelamento sistemático de erros que tipicamente subestima a parte de correlação e superestima a parte de troca, a

LDA tem demonstrado incrível sucesso mesmo quando aplicada no estudo de sistemas bem diferentes do líquido de elétrons tais como átomos, moléculas, sólidos e clusters. Sistemas como estes possuem densidades inomogêneas, e apesar dos resultados razoáveis que a LDA fornece nesses casos, a precisão química⁵ ainda não foi alcançada.

Com isso, uma possível maneira de melhorar os resultados obtidos com LDA seria incluir gradientes da densidade ou suas derivadas com relação às coordenadas espaciais, na dependência do funcional. Assim, a taxa de variação da densidade de sistemas interagentes poderia ser melhor descrita. A primeira tentativa foi expandir a densidade em gradientes como em uma série de potências desenvolvendo uma família de funcionais chamados *Gradient-Expansion Approximations* (GEA). Mais tarde, percebeu-se que isso poderia ser feito de forma mais geral e sistemática e assim nasceu a família de funcionais chamados *Generalized-Gradient Approximations* (GGA) [60, 64]:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})). \quad (2.29)$$

A Eq. (2.29) é bastante geral e, portanto, diferentes funcionais do tipo GGA podem ser construídos a partir dela. Na física são usadas propriedades conhecidas do funcional de troca e correlação exato, e o mais popular destes é o funcional desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE), em 1996 [78]. Na química, por outro lado, é comum o ajuste de parâmetros usando conjuntos selecionados de moléculas, como é o caso do funcional B3LYP, no qual a parte de troca é a aproximação estabelecida por Becke [48], em 1988, e a parte de correlação foi dada por Lee, Yang e Parr [47], no mesmo ano.

Apesar de serem melhores que os funcionais LDA, os funcionais GGA não alcançaram a precisão química desejada⁶, fazendo com que novas aproximações fossem desenvolvidas como é o caso dos funcionais híbridos.

⁵ Cálculos que atingem a precisão química de 1kcal/mol , ou menor, possibilitam estudar, por exemplo, ligações químicas dentro de uma molécula de forma quantitativa.

⁶ Por exemplo, 1kcal/mol para energias de ligação.

Os funcionais híbridos [46, 79] combinam aproximações GGA para a parte de correlação com um funcional híbrido para a parte de troca, o qual, por sua vez, mistura frações do termo de troca do Método Hartree-Fock [41] com frações do termo de troca da DFT. Contudo, tal procedimento implica na adoção de parâmetros (pesos ajustáveis) para cada termo, cuja determinação carrega certo grau de empirismo, fato, porém, que não impediu os funcionais híbridos, como, por exemplo, o B3LYP⁷ [46, 47, 48], de apresentarem grande sucesso nos cálculos DFT dentro da química.

Outra classe ainda mais avançada de funcionais são os chamados *Meta-Generalized-Gradient Approximations* (MGGA) [80, 81, 82]. Diferentemente dos funcionais GGA, os funcionais MGGA dependem, além da densidade de carga e respectivos gradientes, também da densidade de energia cinética KS, $\tau(\mathbf{r})$,

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2m} \sum_i |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.30)$$

Seguindo a escala de evolução, estão os funcionais *Hyper-Generalized-Gradient Approximation* (HGGA) [83, 84]. Esta classe de funcionais difere dos MGGA porque incluem na sua dependência, além da densidade e dos gradientes, a densidade de energia de troca exata, $e_x[n]$,

$$e_x^{\text{exato}}(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \int d^3r' \frac{\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.31)$$

Dessa forma, funcionais híbridos, MGGAs e HGGAs são todos funcionais que dependem explicitamente do conjunto de orbitais KS, $E_{\text{xc}}^{\text{orb}}[\{\phi_i[n]\}]$, podendo incluir somente os orbitais ocupados, como os MGGAs, ou também os não-ocupados, como os HGGAs.

A importância da construção de aproximações eficientes para os funcionais de xc traduz-se, não somente pela extensa literatura sobre o assunto, mas também pelo fato de que uma das três publicações mais citadas de 1993 à 2003, na família *Physical Review*,

⁷Abreviação de: Becke com 3 parâmetros empíricos = B3 [46] para a parte de troca e Lee, Yang e Parr = LYP [47] para a parte de correlação.

mencionadas no início deste capítulo, trata de aproximações para o funcional de troca e correlação [45], como mostra estudo recente [42].

Na química, sem exceção, todos os três trabalhos sobre DFT que figuram entre os 10 mais citados ano a ano, de 1999 à 2005 [46, 47, 48], tratam de aproximações para o funcional de troca e correlação [49].

2.6 Extensões

A DFT, da forma como foi apresentada até aqui, está restrita ao estudo de sistemas de muitos elétrons submetidos a um potencial externo escalar, $v(\mathbf{r})$, usualmente o potencial eletrostático gerado pelos núcleos. Para sistemas como estes, a densidade de carga, que entra no lugar da complicada função de onda de muitos corpos, pode ser usada como variável básica. Tanto que o teorema de Hohenberg e Kohn mostra que há uma relação íntima entre densidades e potenciais.

Entretanto, quando um campo magnético é aplicado em conjunto com o potencial escalar, são necessárias mais informações sobre o sistema, além da densidade somente. Nesse caso, como o campo magnético acopla com os spins dos elétrons, são necessárias as densidades de spin para cima, $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$, e spin para baixo, $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$, para caracterizar o sistema, ou a densidade total e a diferença entre as densidades de spin, chamada de densidade de magnetização de spin:

$$n(\mathbf{r}) = n_{\downarrow}(\mathbf{r}) + n_{\uparrow}(\mathbf{r}), \quad (2.32)$$

$$m(\mathbf{r}) = \mu_0(n_{\downarrow}(\mathbf{r}) - n_{\uparrow}(\mathbf{r})), \quad (2.33)$$

na qual $\mu_0 = q\hbar/2mc$ é o magneton de Bohr.

O Hamiltoniano do sistema nesse caso, possui um termo que representa a aplicação do campo magnético,

$$\hat{H} = - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) + 2\mu_0 \sum_i^N \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{s}_i. \quad (2.34)$$

Dessa forma, a DFT que leva em conta a aplicação de um campo magnético, e a conseqüente discriminação de spins, é chamada *Spin-Density-Functional Theory* (SDFT). Tanto os teoremas de Hohenberg e Kohn, Seção 2.3, quanto as Equações de Kohn e Sham, Seção 2.4, são quase que inteiramente transportados para o caso dependente de spin [60, 64].

A SDFT é importante, não somente porque possibilita descrever sistemas de muitos elétrons na presença de um campo magnético atuando sobre os spins dos elétrons, mas também porque permite incluir mais argumentos físicos, como a dependência de spin, nas aproximações para o funcional de troca e correlação da DFT original. Tudo isto contribui para o aumento da precisão dos cálculos de átomos, moléculas, sólidos e clusters realizados com SDFT [60].

Quando a direção espacial dos spins não é uniforme, ou seja, a densidade de magnetização de spin é um vetor, $\mathbf{m}(\mathbf{r})$, e não um escalar, como mostrado na Eq. (2.33), a SDFT colinear não é mais suficiente, sendo necessário utilizar sua versão não-colinear. Além disso, nestes casos, observa-se a presença de acoplamentos spin-órbita e para tratar tais efeitos relativísticos, além de outros, foi desenvolvida a *Relativistic-Density-Functional Theory* (RDFT), na qual a variável principal é a densidade de corrente relativística de quatro componentes, j^μ .

Entretanto, quando comparada com a SDFT, seja ela colinear ou não, a RDFT, por exigir uma profunda reformulação nas equações, torna-se consideravelmente mais complicada. Além disso, a RDFT está formulada apenas para densidades relativísticas de carga e por outro lado, a SDFT não proporciona informações acerca das correntes orbitais e seus acoplamentos com possíveis campos magnéticos externos.

Assim, Vignale e Rasolt [85], desenvolveram a *Current-Density-Functional Theory*

(CDFT), que tem como variáveis fundamentais a densidade de spin e o vetor densidade de corrente paramagnética não-relativística, $\mathbf{j}_p(\mathbf{r})$, possibilitando, assim, estudar propriedades magnéticas da matéria.

Outra generalização da DFT é aquela para o estudo dos estados excitados. Em princípio, seria possível obter soluções da Equação de Euler-Lagrange, Eq. (2.15), para estados excitados, uma vez que a densidade do estado fundamental determina o Hamiltoniano completo do sistema e, portanto, todos os autovalores do mesmo, seja do estado fundamental ou excitado.

No entanto, para que isto seja possível, a função de onda do estado excitado em questão deve ser ortogonal à função de onda do estado fundamental, e mais além, ela deve ser ortogonal a todas as funções de onda dos estados excitados abaixo daquele de interesse. De modo que, com excessão daqueles com simetrias diferentes da simetria do estado fundamental, obter informações acerca dos estados excitados é muito difícil mesmo na formulação da Mecânica Quântica desenvolvida por Schrödinger, baseada na função de onda.

É preciso salientar que na DFT o determinante de Slater formado a partir dos orbitais KS não constitui uma aproximação para a função de onda de muitos corpos, mas apenas uma entidade capaz de reproduzir a densidade correta do sistema. Mais que isto, as funções de onda de muitos corpos, na prática, não podem ser obtidas por cálculo algum dentro do formalismo Kohn-Sham. Perdew e Levy [80] mostraram, em 1985, que as possíveis soluções da Equação de Euler-Lagrange para estados diferentes do estado fundamental, realmente correspondem a estados excitados. Porém, as densidades correspondentes a extremos acima do mínimo absoluto **não** são v -representáveis, um problema crucial neste caso. Em 1979, Theophilou [86] desenvolveu um método para estudar estados excitados provando o seguinte teorema: Se $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m, \dots$ são funções tentativa ortonormais para o auto-estado mais baixo m do Hamiltoniano $\hat{H}$, tendo os autovalores $E_1, E_2, \dots, E_m, \dots$, então

$$\sum_{i=1}^M \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle \geq \sum_{i=1}^M E_i. \quad (2.35)$$

Tomando por base a Eq. (2.35) pode-se estabelecer um princípio variacional para a densidade sobre a média dos primeiros M estados, $\bar{E}_M$, via método da busca restrita [87],

$$\bar{E}(M) = \min_{\bar{n}} \left\{ \min_{\{\phi_i\} \rightarrow \bar{n}} \left[\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle \right] \right\} \quad (2.36)$$

Kohn, Gross e Oliveira [88, 89] generalizaram o Teorema de Theophilou para *ensembles* contendo frações diferentes de cada estado.

$$\sum_{i=1}^M w_i \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle \geq \sum_{i=1}^M w_i E_i \quad (2.37)$$

com $w_1 \geq w_2 \geq \dots \geq w_M > 0$. A prova deste teorema começa com a Eq. (2.35) considerando $w_{M+1} \equiv 0$ e os primeiros cálculos de estados excitados para o átomo de Hélio, assumindo que todos eles sejam não-degenerados, são promissores [90].

Todos estes desenvolvimentos decorrem do fato de que os autovalores monoeletrônicos da equação KS não representam o espectro de energia do sistema sob estudo, nem tão pouco suas diferenças são as energias de excitação. Embora energias do estado excitado sejam, em princípio, funcionais da densidade do estado fundamental [43], é muito difícil calculá-las com a formulação original da DFT. Como viu-se nos parágrafos anteriores, existem métodos viáveis para obtenção destas energias, entretanto, eles são mais complicados que a DFT para o estado fundamental [89, 91, 92, 93].

Por fim, resta dizer que existem muitas outras generalizações da DFT original, cada uma delas elaborada para estudar diferentes situações como é o caso da DFT dependente do tempo, *Time-Dependent Density-Functional Theory* (TDDFT) [60, 94], que será abordada mais a fundo no Capítulo 3. Para informações mais detalhadas sobre SDFT ver Ref. [75, 76], sobre RDFT Ref. [95, 96].

2.7 Conclusões

Dessa forma, a DFT apresenta basicamente dois tipos de contribuições distintas para a ciência dos sistemas quânticos de muitas partículas, incluindo problemas de estrutura eletrônica de moléculas e da matéria condensada. A primeira contribuição é na área da compreensão fundamental. Químicos teóricos e físicos, seguindo o caminho da Equação de Schrödinger, tem se acostumado a pensar em termos do espaço Hilbert truncado de orbitais mono-eletrônicos - o bloco fundamental usado na construção de métodos tradicionais, sendo a função de onda de muitos corpos, Ψ , construída a partir deles. O avanço espetacular alcançado neste caminho, inegavelmente atesta os frutos desta perspectiva.

Entretanto, a DFT apresenta uma perspectiva complementar, pois, trata de quantidades reais no espaço de coordenadas tridimensional, como é o caso da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, por exemplo. Tais quantidades são físicas, independem da representação e são facilmente visualizadas mesmo para sistemas grandes e/ou complexos. A sua compreensão fornece uma visão transparente e complementar sobre a natureza dos sistemas de muitas partículas.

A segunda contribuição é prática. Métodos tradicionais baseados na função de onda de muitos corpos, quando aplicados a sistemas maiores, encontram uma “parede” exponencial de dificuldades quando o número de átomos ultrapassa um valor crítico (em torno de 10) para sistemas sem simetria. Por outro lado, na DFT, o tempo computacional aumenta de forma muito mais moderada com o número de átomos e com os recentes progressos estima-se que a chamada escala linear seja atingida.

Assim, a DFT é preferida quando o número de elétrons está além de 10 e uma precisão mais modesta é aceitável.

Por outro lado, uma limitação intrínseca da DFT pura deve ser apontada. Em métodos tradicionais, um nível arbitrário de precisão pode ser estabelecida, em princípio, para qualquer sistema, dada a capacidade computacional disponível. Na DFT, a situação é

bem diferente, uma vez que depende do conhecimento da energia de troca e correlação como funcional da densidade, $E_{xc}[n(\vec{r})]$, e embora formas cada vez mais apuradas sejam constantemente desenvolvidas, não é possível melhorar sistematicamente o nível de precisão dos cálculos. Porém, vale ressaltar que os métodos tradicionais são conceitualmente aproximados e, portanto, é natural apresentarem uma “escala” de precisão, o que não pode ocorrer na DFT, pois esta é, em princípio, uma teoria exata.

Capítulo 3

Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

O tratamento não-relativístico de problemas mecânico-quânticos, seja na física do estado sólido ou na química quântica, requer, em princípio, a solução completa da Equação de Schrödinger [97], seja na versão dependente de tempo, Eq. (1.6), ou no caso estacionário, Eq. (1.10) [94].

Por outro lado, como mostra o Capítulo 2, não é tarefa fácil resolver a Equação de Schrödinger, ainda que para o caso estático, para um sistema de poucos elétrons como o átomo de Nitrogênio, por exemplo. Portanto, resolve-la para o caso dependente do tempo passa a ser uma tarefa ainda mais difícil. Além disso, a interação Coulômbica entre os elétrons torna impraticável os cálculos com a Eq. (1.6), da mesma forma como acontece para a Eq. (1.10) quando o número de elétrons aumenta [97].

Assim, as necessidades que fizeram nascer a DFT para sistemas estacionários também fizeram com que sua versão dependente do tempo, a chamada *Time-Dependent Density-Functional Theory* (TDDFT) [98], fosse desenvolvida. Embora suas ancestrais, as versões dependentes do tempo da Teoria de Thomas-Fermi [99] e Hartree-Fock [100], tenham sido desenvolvidas no início da década de 1930, a TDDFT como formalismo sólido e completo

é uma idéia recente [98].

Os primeiros passos na direção de uma teoria Kohn-Sham dependente do tempo foram dados por Peukert [101] e por Zangwill e Soven [102]. Juntos, mostraram que o potencial efetivo de um sistema de partículas não-interagentes deveria conter, além do potencial de Hartree, uma parte referente aos efeitos de troca e correlação. Eles também desenvolveram processos iterativos para calcular o potencial de troca e correlação e, com base no caso estático, ou seja, na LDA, propuseram formas adaptadas para este potencial [60].

O passo seguinte foi dado por Deb e Ghosh [103, 104] e por Bartolotti [105] que elaboraram versões restritas dos Teoremas de Hohenberg e Kohn e das Equações de Kohn e Sham para potenciais periódicos no tempo e para processos adiabáticos, respectivamente.

Entretanto, a formulação geral, que se conhece atualmente, cobrindo essencialmente todos os potenciais dependentes do tempo de interesse, foi criada, em 1984, por Runge e Gross [98]. Como resultado principal, Runge e Gross desenvolveram um conjunto de Equações Kohn e Sham dependentes do tempo estruturalmente bastante similares às Equações dependentes do tempo de Hartree-Fock [100]. Assim, da mesma forma, como no caso estacionário, a TDDFT inclui, em princípio, de forma exata, todos os efeitos de muitos corpos através de um potencial de troca e correlação.

Atualmente, a TDDFT tem sido utilizada no estudo de uma grande variedade de sistemas e fenômenos, sendo os casos mais bem sucedidos aqueles que analisam a variação da resposta linear da densidade com relação à aplicação de um campo fraco dependente do tempo. Entretanto, quando campos mais intensos estão presentes, as Equações de Kohn e Sham dependentes do tempo devem ser resolvidas completamente, de forma que a Teoria da Resposta Linear não pode mais ser usada para analisar a densidade do sistema.

Neste Capítulo, Seção 3.1, são apresentadas as bases formais da TDDFT, ou seja, os Teoremas de Runge e Gross. Na Seção 3.2 são mostradas as Equações de Kohn e Sham

para o caso dependente do tempo seguidas da Teoria da Resposta Linear, Seção 3.3, e da aproximação adiabática para o potencial (e kernel) de troca e correlação, Seção 3.4, finalizando o Capítulo com comentários a respeito do processo de ionização dupla, Seção 3.6.

3.1 Teorema de Runge e Gross

A versão dependente do tempo do Teorema de Hohenberg e Kohn, isto é, o Teorema de Runge e Gross [98], possui todas estas características¹ e pode ser enunciado como: “Considerando um sistema de N -elétrons interagentes não-relativísticos sob a ação de um potencial externo dependente do tempo, duas densidades diferentes, $n(\mathbf{r}, t)$ e $n'(\mathbf{r}, t)$, evoluindo a partir do mesmo estado inicial, $\Psi_0 = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t_0)$, e sob a influência de dois potenciais diferentes, $v(\mathbf{r}, t)$ e $v'(\mathbf{r}, t)$, são sempre diferentes desde que estes potenciais sejam expandíveis em séries de Taylor em torno de t_0 e que sejam diferentes por mais de uma simples constante dependente apenas de t ”. Ou seja:

$$v(\mathbf{r}, t) \neq v'(\mathbf{r}, t) + c(t). \quad (3.1)$$

Assim, fica estabelecido um mapeamento unívoco entre densidades e potencias de maneira análoga ao que ocorre na DFT estacionária, ou seja, a evolução de uma dada densidade corresponde a evolução de, no máximo, um único potencial dependente do tempo que uma vez determinado, fornece as propriedades observáveis do sistema:

$$n(\mathbf{r}, t) \longrightarrow v(\mathbf{r}, t) \longrightarrow \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \longrightarrow \left\{ \begin{array}{c} \dots \\ \dots \end{array} \right. . \quad (3.2)$$

Devido às diferenças entre as abordagens independente e dependente do tempo dentro da

¹Como o Teorema de Runge e Gross é válido somente para um estado inicial definido, o potencial de troca e correlação depende deste estado também, como ver-se-á adiante.

Mecânica Quântica citadas no início desta Seção, a prova do Teorema de Runge e Gross torna-se mais complicada em comparação com a prova dos Teoremas de Hohenberg e Kohn para a DFT estacionária. A seguir, apresenta-se uma versão resumida da prova do Teorema de Runge e Gross, indicando ao leitor interessado em uma apresentação mais detalhada e discutida do assunto, a Ref. [94].

A prova começa mostrando que duas densidades de corrente, $\mathbf{j}$ e $\mathbf{j}'$, devem ser diferentes para diferentes potenciais, $v(\mathbf{r}, t)$ e $v'(\mathbf{r}, t)$. Isto é feito estabelecendo a *equação de movimento* para a diferença entre duas densidades de correntes,

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)] \right|_{t=t_0} &= -i \langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{j}}_p(\mathbf{r}), \hat{H}(t_0) - \hat{H}'(t_0) | \Psi_0 \rangle \\ &= -n_0(\mathbf{r}) \nabla [v(\mathbf{r}, t_0) - v'(\mathbf{r}, t_0)], \end{aligned} \quad (3.3)$$

na qual

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \langle \Psi(t) | \hat{\mathbf{j}}_p(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle \quad (3.4)$$

é a densidade de corrente,

$$\hat{\mathbf{j}}_p(\mathbf{r}) = \frac{1}{2i} \sum_{j=1}^N [\nabla_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \nabla_j] \quad (3.5)$$

é o operador densidade de corrente paramagnética e

$$n_0(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}, t_0) \quad (3.6)$$

é a densidade inicial. Fazendo agora uso repetido da equação de movimento,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^{k+1} [\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=t_0} = -n_0(\mathbf{r}) \nabla w_k(\mathbf{r}), \quad (3.7)$$

com

$$w_k(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^k [v(\mathbf{r}, t) - v'(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=t_0} \quad (3.8)$$

conclui-se que se a Eq. (3.1) é verdade e os potenciais são expandíveis em séries de Taylor em torno de t_0 , então, deve haver um número finito k para o qual o lado direito da Eq. (3.5) não pode ser igual a zero e portanto:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \neq \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t). \quad (3.9)$$

Deste modo, fica estabelecida a relação unívoca entre densidades de corrente e potenciais externos. Este resultado pode ser estendido para densidades de carga através da equação da continuidade,

$$\frac{\partial}{\partial t}[n(\mathbf{r}, t) - n'(\mathbf{r}, t)] = -\nabla \cdot [\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)]. \quad (3.10)$$

e do cálculo das $(k\text{-ésimas} + 1)$ derivadas, Eq. (3.10), com relação ao tempo em $t = t_0$ e usando a Eq. (3.7):

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^{k+2} [n(\mathbf{r}, t) - n'(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=t_0} = \nabla \cdot [n_0(\mathbf{r}) \nabla w_k(\mathbf{r})]. \quad (3.11)$$

A exigência que $n \neq n'$ faz com que o lado direito da Eq. (3.11) deva ser diferente de zero. Usando a técnica de *reduction ad absurdum*, assume-se que $\nabla \cdot [n_0(\mathbf{r}) \nabla w_k(\mathbf{r})] = 0$ com $w_k \neq$ constante segundo Eq. (3.1) e portanto,

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \nabla \cdot [w_k(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) \nabla w_k(\mathbf{r})] = \\ \int d\mathbf{r} \{w_k(\mathbf{r}) \nabla \cdot [n_0(\mathbf{r}) \nabla w_k(\mathbf{r})] + n_0(\mathbf{r}) [\nabla w_k(\mathbf{r})]^2\}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

O termo do lado esquerdo da Eq. (3.12) pode ser transformado em uma integral de superfície fazendo uso do Teorema de Green e desaparece para qualquer potencial fisicamente real, assim como o primeiro termo do lado direito que, por suposição, é igual a zero se a densidade e a função $w_k(\mathbf{r})$ decaem com, no mínimo, $1/r$, como é o caso de qualquer sistema finito.

Entretanto, o integrando do segundo termo do lado direito da Eq. (3.12) é sempre positivo, $n_0(\mathbf{r})[\nabla w_k(\mathbf{r})]^2 \geq 0$ e esta situação pode ser satisfeita somente se $\nabla w_k(\mathbf{r})$ desaparece para todo k , contradizendo exatamente o que foi pressuposto no início da argumentação.

Assim, voltando à Eq. (3.11), percebe-se que $n(\mathbf{r}, t)$ e $n'(\mathbf{r}, t)$ serão diferentes infinitesimalmente após t_0 e desde que densidades diferentes determinam potenciais diferentes por mais de uma constante dependente do tempo, elas também determinam funções de onda diferentes por mais de uma fase dependente do tempo, Eq. (3.2). Vale lembrar também que funções de onda diferentes por, no máximo, uma fase dependente do tempo, usadas no cálculo do valor esperado de qualquer operador, tem suas fases canceladas. Como consequência, o valor esperado de qualquer operador é um funcional da densidade dependente do tempo e do estado inicial finalizando a prova.

Versões mais detalhadas da prova do Teorema de Runge-Gross podem ser encontradas nas Refs. [94, 106].

3.2 Equações Kohn-Sham dependentes do tempo

Como mencionado na Sec. 3.1, o Teorema de Runge e Gross estabelece que todas as propriedades observáveis podem ser calculadas conhecendo-se a densidade. Entretanto, assim como no caso da DFT estacionária, o Teorema não diz como calcular tais quantidades. Para resolver este problema utilizou-se novamente a idéia do sistema fictício de N -partículas não-interagentes sob um potencial externo local, $v_s(\mathbf{r}, t)$, introduzido por

Kohn e Sham [44, 106], mas agora, para o caso dependente do tempo. Este potencial, segundo o Teorema de Runge e Gross, é um funcional da densidade e do estado inicial, $v_s[n](\mathbf{r}, t)$, sendo escolhido de forma que a densidade do sistema Kohn-Sham seja a mesma do sistema original interagente. A Equação de Schrödinger para o sistema não-interagente de Kohn-Sham é:

$$i\frac{\partial\varphi_j(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s[n](\mathbf{r}, t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t). \quad (3.13)$$

A função de onda de muitos corpos exata deste sistema auxiliar é um determinante de Slater dependente do tempo, $\Phi(\mathbf{r}, t)$, que também é, conforme o Teorema de Runge-Gross, um funcional da densidade, $\Phi[n](\mathbf{r}, t)$. Vale ressaltar que a unicidade entre potenciais e densidades é válida para qualquer interação partícula-partícula, inclusive para $U \equiv 0$, sendo esta uma consequência direta da imposição de que a densidade do sistema fictício de partículas não-interagente seja a mesma do sistema real interagente. Esta densidade pode ser obtida a partir dos orbitais de Kohn-Sham dependentes do tempo,

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (3.14)$$

O potencial, $v_s(\mathbf{r}, t)$, pode então ser convenientemente definido como:

$$v_s[n](\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + v_H[n](\mathbf{r}, t) + v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}, t). \quad (3.15)$$

O primeiro termo do lado direito da Eq. (3.15) é o potencial externo. O potencial de Hartree é o responsável pela interação eletrostática clássica entre os elétrons,

$$v_H[n](\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.16)$$

e o potencial de troca e correlação, $v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}, t)$, é um funcional de toda a história da densidade, $n(\mathbf{r}, t)$, da função de onda interagente inicial, $\Psi(t_0)$, e da função de onda de

Kohn-Sham inicial, $\Phi(t_0)$, compreendendo, portanto, todos os efeitos de muitos corpos não-triviais. Este funcional é muito complicado, na verdade, é muito mais complicado que o seu análogo independente do tempo, tanto que conhecê-lo implica resolver todos os problemas dependentes do tempo com partículas interagindo via potencial de Coulomb. Assim, expressão exata para $v_{xc}(\mathbf{r}, t)$ é desconhecida e para prosseguir faz-se necessário introduzir aproximações. No entanto, esta é a “única” aproximação fundamental na TDDFT, e será melhor tratada na Seção 3.4.

As Eqs. (3.13), (3.14) e (3.15) são chamadas Equações Kohn-Sham Dependentes do Tempo. A grande vantagem deste esquema de equações, assim como no caso estático, reside na sua simplicidade computacional quando comparado com outros métodos tais como Hartree-Fock Dependente do Tempo ou Interação de Configurações Dependente do Tempo [107, 108, 109, 110, 111, 112].

Em contraste com o Método Hartree-Fock Dependente do Tempo, por exemplo, o potencial efetivo monoelétrônico, $v_s[n](\mathbf{r}, t)$, é um potencial local e, portanto, um operador multiplicativo no espaço de coordenadas, que contém, em princípio, todos os efeitos de correlação.

Outra diferença importante para com a DFT estacionária é que, no formalismo dependente do tempo, a correspondência biunívoca entre potenciais e densidades pode ser estabelecida somente para um dado estado inicial, Ψ_0 , tal que os funcionais dependem implicitamente dele. Entretanto, se Ψ_0 e Φ_0 são estados fundamentais não-degenerados, eles podem ser unicamente determinados pela densidade, assim como todas as outras quantidades.

3.3 Teoria da Resposta Linear

O desenvolvimento e a aplicação da TDDFT [94, 98, 113] têm apresentado crescimento exponencial nos últimos anos. Até agora, as aplicações que se mostraram mais bem

sucedidas estão dentro do regime perturbativo, no qual a Teoria da Resposta Linear pode ser empregada para estudar a resposta da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental frente à aplicação de um potencial de magnitude perturbativa. A análise dessa resposta é capaz de fornecer, por exemplo, o espectro de absorção ótica do sistema sob estudo e assim a Teoria da Resposta Linear constitui uma ferramenta importante no estudo, por exemplo, da fotoluminescência de moléculas biológicas [94].

A análise da mudança linear sofrida pela densidade frente ao potencial de magnitude perturbativa é capaz de fornecer, por exemplo, o espectro de absorção ótica do sistema sob estudo, pois, a aplicação de campos fracos traz a vantagem de não ser necessário conhecer potenciais para densidades que variam significativamente com o tempo, mas apenas aqueles potenciais para densidades próximas do estado inicial, considerado, neste caso, como sendo o estado fundamental não-degenerado.

Dessa forma, o objetivo consiste em calcular a resposta linear da densidade, $n^{(1)}(\mathbf{r}, t)$, que pode ser expressa como:

$$n^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') v^{(1)}(\mathbf{r}', t'), \quad (3.17)$$

na qual $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$ é a função resposta da densidade do estado fundamental para uma mudança no potencial externo no ponto $\mathbf{r}'$ e no tempo t' e diz como a densidade mudará no ponto $\mathbf{r}$ e tempo t . Calcular χ via teoria de perturbação não é tarefa simples, porém, pode-se usar a própria TDDFT para fazer isto associando o sistema interagente com o sistema Kohn-Sham e, portanto, fazendo $v^{(1)}(\mathbf{r}', t') = v_s^{(1)}(\mathbf{r}', t')$ [94, 114]. Assim,

$$n^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \chi_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') v_s^{(1)}(\mathbf{r}', t'), \quad (3.18)$$

na qual $v_s^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ é a variação do potencial auxiliar dependente do tempo do sistema Kohn-Sham, calculado em 1^a ordem em $n(\mathbf{r}, t)$,

$$v_s^{(1)}(\mathbf{r}, t) = v^{(1)}(\mathbf{r}, t) + v_H^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}' \frac{\delta v_{xc}[n^{(0)}](\mathbf{r}, t)}{\delta n[n^{(0)}](\mathbf{r}', t')} n^{(1)}(\mathbf{r}', t'), \quad (3.19)$$

na qual

$$f_{xc}[n^{(0)}](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \left. \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} \right|_{n=n^{(0)}}. \quad (3.20)$$

As Eqs. (3.18) e (3.19) estabelecem uma ciclo auto-consistente de equações capazes de fornecer a resposta linear da densidade do *kernel* de troca e correlação para uma dada aproximação.

Apesar de $f_{xc}[n^{(0)}](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$ ser mais complicado que o potencial de troca e correlação da DFT estacionária, ele é mais “maleável” que o potencial de troca e correlação dependente do tempo por ser funcional apenas da densidade do estado fundamental.

Ao contrário de χ da Eq. (3.17), a função resposta, χ_s , Eq. (3.18), é relativamente fácil de ser calculada [102, 115]. Em termos dos orbitais Kohn-Sham estacionários, Eq. (2.22), e após a aplicação da transformada de Fourier sobre $\chi_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$ com relação a $t - t'$, tem-se que:

$$\chi_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{k,j} (f_k - f_j) \frac{\phi_k^{(0)}(\mathbf{r})^* \phi_j^{(0)}(\mathbf{r}) \phi_j^{(0)}(\mathbf{r}')^* \phi_k^{(0)}(\mathbf{r}')}{\omega - (\epsilon_j - \epsilon_k) + i\delta} \quad (3.21)$$

na qual f_k e f_j são números de ocupação de Fermi. A soma da Eq. (3.21) envolve todos os orbitais Kohn-Sham, inclusive os não ocupados e do estado contínuo. A DFT para resposta linear dinâmica tem sido aplicada no estudo de moléculas pequenas [116] e sólidos [117], além de ser estendida para regimes com resposta não-linear [118] e para sistemas com temperatura finita [119]. Métodos perturbativos variacionais tem sido usados com Equações de Kohn e Sham dependentes do tempo para obter polarizibilidades dinâmicas [104]. Além disso, também há uma formulação integral [115], na qual χ_s é dado explicitamente em termos de um potencial efetivo Kohn-Sham por meio de integrais evitando a utilização explícita de orbitais.

3.4 Aproximação Adiabática

Além da correspondência unívoca entre potenciais e densidades, o Teorema de Runge-Gross também estabelece que todas as propriedades observáveis, entre elas o próprio potencial, são funcionais explícitos da densidade e implícitos dos estados iniciais, tanto do sistema auxiliar quanto do sistema real [98, 120],

$$v_s(\mathbf{r}, t) \longrightarrow v_s[n, \Psi(0), \Phi(0)](\mathbf{r}, t). \quad (3.22)$$

Entretanto, o teorema não fornece receita alguma sobre como calcular este ou outros funcionais da densidade. Este problema pode ser resolvido, em grande parte, pelas Equações de Kohn e Sham dependentes do tempo que fornecem um esquema prático e computacionalmente simples de tratar a maior parte do potencial $v_s[n](\mathbf{r}, t)$ de forma exata, deixando apenas um termo para ser aproximado na prática, o potencial de troca e correlação [44, 98],

$$v_{xc}[n, \Psi(0), \Phi(0)](\mathbf{r}, t) = v_s[n, \Psi(0), \Phi(0)](\mathbf{r}, t) - v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) - v_H[n](\mathbf{r}, t). \quad (3.23)$$

No caso particular em que o ponto de partida é um estado fundamental não-degenerado, tanto no sistema Kohn-Sham quanto no interagente, as funções de onda dos dois sistemas, $\Psi(0)$ e $\Phi(0)$, são também funcionais da densidade. Isto faz com que a dependência do potencial para com os estados iniciais desapareça como é o caso mais comum na TDDFT [121],

$$v_{xc}[n, \Psi(0), \Phi(0)](\mathbf{r}, t) \longrightarrow v_{xc}[n](\mathbf{r}, t) \quad (3.24)$$

e, portanto,

$$v_{xc}[n](\mathbf{r}, t) = v_s[n](\mathbf{r}, t) - v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) - v_H[n](\mathbf{r}, t). \quad (3.25)$$

Mesmo após esta simplificação, a forma exata de $v_{xc}[n](\mathbf{r}, t)$ é desconhecida, mas, algumas de suas características foram estabelecidas podendo, então, servir de guias na construção de aproximações para este termo [122, 123, 124, 125, 126, 127].

Entre estas características estão a dependência com relação à toda história da densidade do sistema [128] e a não-localidade espacial [121, 129]. A primeira diz que a dependência de $v_{xc}[n](\mathbf{r}, t)$ não é apenas com relação à $n(\mathbf{r}, t)$, mas também com relação à $n(\mathbf{r}, t')$ para $0 \leq t' \leq t$, ficando claro, portanto, que esta é uma consequência direta da dependência temporal do formalismo.

A segunda característica, a não-localidade espacial, decorre da inhomogeneidade da densidade de carga em sistemas finitos estabelecendo que a dependência funcional do potencial de troca e correlação se dá com relação à densidade também em outros pontos do sistema. Assim, a não-localidade está presente já na DFT estacionária, como mencionado na Seção 2.5 [122, 130, 131].

Dessa forma, a primeira e mais simples de todas as aproximações para $v_{xc}[n](\mathbf{r}, t)$ é chamada *Adiabatic Local Density Approximation* (ALDA) inspirada, obviamente, na sua análoga independente do tempo, a LDA. Tanto na LDA quanto na ALDA a dependência com relação as densidades em outros pontos do sistema é desprezada e, portanto, a aproximação é dita *local*, Eq. (2.28).

Mas, a característica para a qual se deve chamar a atenção aqui diz respeito aos efeitos de memória que são igualmente desprezados nessa aproximação em prol da simplificação alcançada, pois, assim, o potencial depende somente da densidade instantânea sendo, portanto, local no tempo,

$$v_{xc}^{\text{ALDA}}[n](\mathbf{r}, t) = v_{xc}^{\text{ex}}[n_{\text{ex}}](\mathbf{r})|_{n_{\text{ex}}(\mathbf{r}')=n(\mathbf{r}', t)}, \quad (3.26)$$

na qual $v_{xc}^{\text{ex}}[n_{\text{ex}}](\mathbf{r})$ é o potencial de troca e correlação exato do estado fundamental com densidade $n_{\text{ex}}(\mathbf{r})$.

Pela Eq. (3.26), pode-se notar que a ALDA aplicada ao potencial de troca e correlação deveria ser uma boa aproximação somente para sistemas que apresentam pequena variação da densidade, tanto no espaço (como é o caso também da LDA) quanto no tempo. No entanto, parece que a ALDA não carrega somente as simplificações de sua correspondente estática, mas também suas qualidades, pois apresenta, assim como a LDA, resultados surpreendentemente bons, mesmo fora dos limites impostos pelas simplificações, constituindo, dessa maneira, uma das formas mais populares de aproximar v_{xc} [94].

Na verdade, do modo como foi apresentado na Eq. (3.26), qualquer outra aproximação para $v_{xc}^{\text{ex}}[n_{\text{ex}}](\mathbf{r})$ poderia ser usada, como, por exemplo GGAs, MGGAs, funcionais híbridos e HGGAs. Estas aproximações buscam tratar melhor a não-localidade espacial, pois foram desenvolvidas dentro do formalismo estático. Entretanto, a não-localidade espacial está acompanhada da não-localidade temporal (os efeitos de memória) no caso dependente do tempo [128]. Assim, as aproximações desenvolvidas no formalismo estático, quando aplicadas no formalismo dependente do tempo, sempre resultarão adiabáticas [106].

3.5 Propagação: Método Crank-Nicholson

Tanto a Equação de Schrödinger, Eq. (1.6), como as Equações de Kohn e Sham dependentes do tempo, Eqs. (3.13), (3.14) e (3.15), representam problemas de valor inicial, como mencionado na Seção 3.1. Assim, em $t = t_0$, o sistema encontra-se num dado estado inicial que, na maioria das vezes, é o estado fundamental do sistema. Portanto, o desafio consiste em propagar este estado inicial a partir de t_0 , até um estado final em t_f .

Para isto, as Equações de Kohn e Sham dependentes do tempo podem ser reescritas sob a forma de integrais,

$$\varphi_j(t_f) = \hat{U}(t_f, t_0)\varphi_j(t_0) \quad j = 1, \dots, N, \quad (3.27)$$

com o operador de evolução temporal

$$\hat{U}(t_f, t_0) = \exp \left[-i \int_{t_0}^{t_f} d\tau \hat{H}_{\text{KS}}(\tau) \right]. \quad (3.28)$$

Na Eq. (3.28), $H_{\text{KS}}(\tau)$ depende explicitamente do tempo, mesmo na ausência de campos externos devido aos potenciais de Hartree, troca e correlação. Além disso, a exponencial da Eq. (3.28) é muito complexa para ser aplicada diretamente e precisa, portanto, ser aproximada de alguma maneira.

No sentido de diminuir o erro introduzido pela aproximação responsável em descrever a propagação de t_0 até t_f , este intervalo é dividido em sub-intervalos menores de comprimento Δt . Isto equivale a discretizar a integral na Eq. (3.28) e a maneira mais simples de se efetuar este procedimento é expandir diretamente a exponencial em séries de potência de Δt , ou seja:

$$\hat{U}(t + \Delta t, t) \approx \sum_{l=0}^k \frac{\left[-i\hat{H}(t + \Delta t/2)\Delta t \right]^l}{l!} + \mathcal{O}(\Delta t^{k+1}). \quad (3.29)$$

Desta forma tem-se:

$$\varphi_j(t + \Delta t) = \exp \left(-i\hat{H}_{\text{KS}}(t + \Delta t/2)\Delta t \right) \varphi_j(t) \quad j = 1, \dots, N. \quad (3.30)$$

Infelizmente, $\hat{U}(t + \Delta t, t)$, Eq. (3.29), não apresenta uma das mais importantes propriedades do operador de evolução temporal Kohn-Sham, Eq. (3.28), a unitariedade. Isto significa dizer que a aplicação de $\hat{U}(t + \Delta t, t)$ sobre uma função de onda normalizada resultará numa função de onda não-normalizada levando, inevitavelmente, à uma propagação instável.

Este problema pode ser superado utilizando o Método de Crank-Nicholson (CN) [132],

no qual, a exponencial na Eq. (3.30) é reescrita como,

$$\exp(-i\hat{H}\Delta t) = \frac{1 - i\hat{H}\Delta t/2}{1 + i\hat{H}\Delta t/2} + \mathcal{O}(\Delta t^3), \quad (3.31)$$

a qual, para Hamiltonianos independentes do tempo, constitui uma aproximação precisa até a segunda ordem em Δt , além de estável e unitária.

A substituição da Eq. (3.31) na Eq. (3.30) implica numa aproximação para o orbital desconhecido, $\varphi(t + \Delta t)$, e como consequência, na solução de uma equação linear em cada passo da evolução temporal,

$$\left[1 + i\hat{H}\Delta t/2\right] \varphi_j(t + \Delta t) = \left[1 - i\hat{H}\Delta t/2\right] \varphi_j(t). \quad (3.32)$$

Entretanto, na propagação das Equações de Kohn e Sham, o Hamiltoniano é, obviamente, dependente do tempo como mostra a Eq. (3.30),

$$\left[1 + i\hat{H}_{\text{KS}}(t + \Delta t/2)\Delta t/2\right] \varphi_j(t + \Delta t) = \left[1 - i\hat{H}_{\text{KS}}(t + \Delta t/2)\Delta t/2\right] \varphi_j(t). \quad (3.33)$$

Desse modo, o Hamiltoniano Kohn-Sham, $\hat{H}_{\text{KS}}(t + \Delta t/2)$, ainda depende do orbital desconhecido $\varphi_j(t + \Delta t/2)$ através do potencial de Hartree e de troca e correlação. Para aproximar $\hat{H}_{\text{KS}}(t + \Delta t/2)$, utiliza-se um esquema baseado em dois passos. No primeiro, chamado de *preditivo*, $\hat{H}_{\text{KS}}(t + \Delta t/2)$ é substituído pelo Hamiltoniano retardado $\hat{H}_{\text{KS}}(t)$,

$$\left[1 + i\hat{H}_{\text{KS}}(t)\Delta t/2\right] \varphi'_j(t + \Delta t) = \left[1 - i\hat{H}_{\text{KS}}(t)\Delta t/2\right] \varphi_j(t). \quad (3.34)$$

Com $\varphi'_j(t + \Delta t)$, o correspondente potencial de Hartree e de troca e correlação são obtidos, que por sua vez levam ao Hamiltoniano $\hat{H}'_{\text{KS}}(t + \Delta t)$. No passo seguinte, chamado *corretivo*, $\hat{H}_{\text{KS}}(t + \Delta t/2)$ é obtido fazendo,

$$\hat{H}_{\text{KS}}(t + \Delta t/2) = \frac{\hat{H}'_{\text{KS}}(t + \Delta t) + \hat{H}_{\text{KS}}(t)}{2}. \quad (3.35)$$

O esquema *predictivo-corretivo*, Eqs. (3.34) e (3.35), dobra o esforço numérico e computacional quando comparado com Método de Crank-Nicholson padrão (que considera o Hamiltoniano independente do tempo) uma vez que dois sistemas de equações lineares devem ser resolvidos em cada passo da evolução temporal.

Assim, o Método de Crank-Nicholson modificado, da forma como foi apresentado aqui e utilizado neste trabalho, leva a uma propagação bastante estável e unitária.

Maiores detalhes sobre o Método Crank-Nicholson e Crank-Nicholson modificado podem ser encontrados nas Refs. [94, 106, 132, 133]. Existem ainda outras aproximações para a exponencial da Eq. (3.30), tais como expansões polinomiais [134, 135], projeção em subespaços de Krylov [136] ou método da partição de operadores [137, 138, 139]. Da mesma forma, para o operador de evolução temporal como um todo, pode-se encontrar a Regra do Ponto Médio Exponencial [134], Técnicas de Partição [140] e Expansões de Magnus [141, 142].

3.6 Campos Fortes

Resultado de uma série de avanços tecnológicos na área, não somente a intensidade dos *lasers* ultrapassou os 10^{21} W/cm², ou seja, aumentou mais de uma dezena de ordens de magnitude desde a sua criação em 1960 [94], mas também o comprimento do pulso diminuiu drasticamente na última década, chegando aos attosegundos (10^{-18} seg.) de duração [143, 144, 145]. Para ilustrar a magnitude destes valores, o elétron do átomo de Hidrogênio no orbital 1s sente um campo elétrico devido à presença do núcleo da ordem de 10^{16} W/cm² e seu período neste mesmo orbital é de 24 attosegundos.

Assim, com pulsos inferiores à attosegundos e com a força produzida por tais *lasers*, sendo comparável ou até mesmo excedendo a força Coulômbica produzida pelos núcleos,

surge a possibilidade de registrar e/ou manipular a dinâmica dos elétrons dentro da escala de tempo do próprio ambiente atômico [146, 147, 148, 149]. Este novo campo de pesquisa que estuda os efeitos não-lineares decorrentes das interações de pulsos de *laser* curtos e intensos com átomos e moléculas, apesar de recente, dispõe de um crescente número de livros [150, 151, 152] e artigos de revisão [153, 154, 155, 156] sobre o assunto.

A seguir são representados três fenômenos não-lineares resultantes da aplicação de pulsos de *lasers* curtos e intensos em átomos, são eles: a Geração de Harmônicos de Altas Ordens (HHG)² [157, 158], a Ionização no Contínuo (ATI)³ [159, 160, 161] e a Ionização Múltipla (MPI) [162, 163, 164, 165].⁴

Estes três processos podem ser explicados por meio de um simples modelo de re-colisão [166, 167, 168] mostrado na Fig. 3.1. No caso da HHG, os elétrons absorvem muitos fótons e retornam ao estado fundamental do átomo emitindo um único fóton cuja frequência é um múltiplo inteiro da frequência do *laser* aplicado. O interesse prático neste tipo de sistema reside no fato de que os fótons assim emitidos apresentam um alto nível de coerência e, dessa forma, os harmônicos de altas ordens gerados podem ser usados na construção de fontes coerentes de raios-X [169, 170].

Por outro lado, após absorver muitos fótons além daqueles necessários para vencer a barreira de ionização, o elétron pode, ou ser ionizado diretamente, ou ser trazido de volta para seu contra-íon por uma fase reversa do *laser*, para que só então seja ionizado de forma elástica. Em ambos os casos, o espectro de energia cinética obtido é chamado ionização no contínuo [159, 156]. Este espectro consiste tipicamente de uma sequência de picos com energias que dependem da frequência do campo aplicado. Dessa forma, o potencial de ionização do átomo ganha uma energia adicional fornecida pelo potencial ponderomotivo $U_p = e^2 \varepsilon^2 / 4mw^2$ resultante do movimento irregular dos elétrons livres sob a ação do campo gerado pelo *laser*.

²Do inglês *High Harmonic Generation*.

³Do inglês: *Above-Threshold Ionization*.

⁴Do inglês: *Multiphoton Ionization*.

Figura 3.1: Representação esquemática de três processos não-lineares que ocorrem em átomos quando submetidos a ação de campos intensos gerados por *lasers* [171]: Ionização múltipla sequencial e não-sequencial (MPI), ionização no contínuo (ATI) e geração de harmônicos de altas ordens (HHG). Uma simples interpretação baseada em modelo de recolisão semiclássica [166, 167, 168].

Além da ATI, a aplicação de um *laser* de alta intensidade pode provocar o que se conhece por ionização múltipla não-sequencial. Normalmente, o processo de ionização múltipla dá-se de forma sequencial, ou seja, um elétron é ionizado após o outro à medida que o campo aplicado tem sua intensidade aumentada. Isto pode ocorrer mesmo quando a energia dos fótons é muito menor que o potencial de ionização. Por outro lado, quando o pulso de *laser* é curto e intenso, um primeiro elétron pode ser “levado” ao contínuo durante alguma fase do *laser* e depois ser trazido de volta para uma fase reversa, chocando-se então com o contra-íon resultante e reespalhando de forma elástica, tal como ocorre no processo de ionização no contínuo. No entanto, durante o processo de reespalhamento, pode ocorrer que um segundo elétron seja ionizado via efeitos de correlação eletrônica, deixando o átomo ao mesmo tempo que o primeiro e, assim, o processo de ionização múltipla passa a ser não-sequencial. A Fig. 3.2 mostra o gráfico da produção de íons de Hélio contra a intensidade do *laser* aplicado [172]. A ionização simples pode ser

reproduzida com bastante precisão, entretanto, a ionização dupla apresenta uma parte não-sequencial formando um “joelho” que não é previsto pela TDDFT.

Figura 3.2: Ionização dupla sequencial e não-sequencial do átomo de Hélio obtida com um pulso de *laser* de 160 fs de duração e comprimento de onda de 780nm [172].

Obviamente, fenômenos não-lineares como estes não podem ser estudados com métodos perturbativos devido à magnitude do campo externo gerado pelo *laser*. Além disso, mesmo nos casos em que o campo externo é forte o suficiente, a ponto de fazer com que a própria interação elétron-elétron seja considerada fraca o bastante, a ponto de ser tratada com teoria de perturbação, os efeitos de correlação eletrônica continuam sendo cruciais na determinação da dinâmica de processos não-lineares, como a ionização múltipla não-sequencial e, portanto, não podem ser tratados perturbativamente [173, 174].

Estas características implicam: primeiro, na utilização de métodos variacionais nos quais a aproximação escolhida para a Equação de Schrödinger dependente do tempo, Eq. (1.6), deve ser resolvida e propagada de maneira completa (não-perturbativa), seja ela Hartree-Fock, Kohn-Sham ou qualquer outra; segundo, o estudo dos efeitos não-lineares utilizando métodos baseados na função de onda, como o Hartree-Fock, por exemplo, encontram uma barreira de dificuldades que cresce exponencialmente com o número de elétrons [50], pois, em princípio, faz-se necessário a inclusão da correlação eletrônica nos cálculos, o que pode ser feito considerando mais que um determinante.

Existem muitas aproximações dedicadas ao tratamento dos efeitos não-lineares decorrentes da ação de *lasers* intensos em átomos, como, por exemplo, aquelas baseadas na teoria de Floquet [175, 176]. Entretanto, a necessidade de uma integração direta e completa da Equação de Schrödinger dependente do tempo, Eq. (1.6), exige o uso de aproximações severas em diversos níveis a fim de tornar o problema tratável, como é o caso do *single-active electron model*, ou modelo do único elétron ativo. Neste modelo, todos os elétrons do sistema são “congelados”, com exceção de um, o elétron ativo. Assim, consegue-se uma boa descrição dos efeitos de blindagem do potencial nuclear provocados por elétrons mais internos, embora os efeitos coletivos que envolvem correlação eletrônica escapem ao modelo.

Sendo assim, a TDDFT constitui uma ferramenta poderosa no estudo da interação da matéria com pulsos de *laser* curtos e intensos, pois os efeitos de correlação são naturalmente incluídos por meio do potencial de troca e correlação. Porém, a Teoria da Resposta Linear aplicada às Equações de Kohn e Sham, Seção 3.3, procedimento largamente utilizado e difundido atualmente [94], não pode ser usada por considerar apenas a aplicação de campos externos de ordem perturbativa.

Apesar destas dificuldades, progressos importantes têm sido feitos nesta direção como é o caso da Ref. [177], na qual as Equações de Kohn e Sham dependentes do tempo são

resolvidas utilizando um funcional de troca exato, mas sem correlação, o EXX⁵ [178]. O funcional EXX é um funcional dos orbitais e não da densidade como ALDA ou GGAs e uma das maneiras encontradas para superar este obstáculo foi a utilização do método dos Potenciais Efetivos Otimizados (OEP)⁶, o qual possui uma aproximação estabelecida por Krieger, Lee e Iafrate (KLI) [179]. A utilização do OEP nas Eqs. Kohn-Sham dependentes do tempo recebe o nome de TDOEP e quando utiliza-se a aproximação de Krieger, Lee e Iafrate tem-se o TDKLI [180].

Entretanto, uma das principais barreiras encontradas pelos métodos baseados em funcionais da densidade está na representação das propriedades observáveis sob este aspecto.⁷ Ou seja, apesar dos teoremas de Runge-Gross garantirem que tais funcionais da densidades realmente existem, não se sabe como escrevê-los dessa forma. Para o caso da HHG, entretanto, conhece-se a forma analítica da propriedade observável como funcional da densidade [177], porém a situação é bem diferente para o ATI e MPI. Nestes casos, uma das maneiras de enfrentar o problema faz-se por meio do estudo das probabilidades de encontrar um átomo em um dos seus possíveis estados de carga [91]. Considerando um sistema simples de dois elétrons, tem-se:

$$P^0(t) = \frac{1}{2} \int_{r_1 < R} d^3r_1 \int_{r_2 < R} d^3r_2 |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2, \quad (3.36)$$

$$P^{2+}(t) = \frac{1}{2} \int_{r_1 > R} d^3r_1 \int_{r_2 > R} d^3r_2 |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2, \quad (3.37)$$

$$P^{1+}(t) = 1 - P^0(t) - P^{2+}(t). \quad (3.38)$$

A Eq. (3.36) representa a probabilidade de encontrar os dois elétrons do sistema dentro

⁵Do inglês *Exact Exchange*.

⁶Do inglês *Optimized Effective Potential*.

⁷Esta é uma perspectiva geral e não está restrita ao estudo de efeitos não-lineares.

de uma caixa esférica de raio R , enquanto a Eq. (3.37) diz respeito à probabilidade de encontrar os dois elétrons fora desta caixa e Eq. (3.38) refere-se à probabilidade de encontrar um elétron dentro e outro fora da caixa de raio R .

Entretanto, as expressões para as probabilidades, Eqs. (3.36) à (3.38), estão colocadas em termos da função de onda de muitos corpos e não da densidade. Para contornar este problema, foi utilizada a função de correlação de pares⁸,

$$g[n](\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \frac{2|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2}{n(\mathbf{r}_1, t)n(\mathbf{r}_2, t)}, \quad (3.39)$$

que pode ser aproximada somente em termos da densidade [91]. Mas com isso, além da aproximação para o potencial de troca e correlação, agora também faz-se necessário uma boa aproximação para a função de correlação de pares, Eq. (3.39).

Todos os funcionais testados sob este aspecto (ALDA, EXX e SIC-LDA⁹) apresentam melhoras significativas para o mecanismo sequencial de ionização. Entretanto, para o caso não-sequencial, os resultados TDDFT ainda são incorretos, as vezes por mais de duas ordens de magnitude e, portanto, falham ao reproduzir o “joelho” mostrado na Fig. 3.2, por exemplo. Aproximações mais sofisticadas para $g[n]$ não têm apresentado melhoras significativas neste caso. Este fato pode indicar que melhores aproximações para o potencial de troca e correlação são cruciais, uma vez que a ALDA, por exemplo, subestima fortemente os potenciais de ionização devido ao decaimento assintótico incorreto que este funcional apresenta, fazendo com que os elétrons no átomo e Hélio, por exemplo, sejam mais fracamente ligados ao sistema e, portanto, sejam ionizados mais facilmente que o correto.

Por outro lado, mesmo resolvendo as Equações de Kohn e Sham dependentes do tempo com um funcional extremamente bom, a dificuldade em representar as propriedades observáveis como funcionais da densidade ainda permanece, como é o caso do

⁸Ou em inglês, *pair correlation function*.

⁹Do inglês *Self-Interaction Correction-LDA*.

espectro de ionização no contínuo ou das probabilidades de ionização. Na falta de alternativas mais rigorosas, o melhor que se pode fazer é utilizar os orbitais Kohn-Sham para obter propriedades observáveis como as mencionadas e, portanto, cometendo um dos quatro “pecados mortais” da TDDFT [181].

É justamente nessa direção que a nova aproximação proposta neste trabalho, baseada na união do Método da Coordenada Geradora com a Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo, atua, como será visto em detalhes no Capítulo 6.1.

Capítulo 4

Método da Coordenada Geradora

O advento da Teoria Quântica na década de 1920 proporcionou um grande salto na compreensão da estrutura eletrônica da matéria, incluindo o comportamento dos núcleos. Entretanto, uma compreensão mais profunda sobre a estrutura nuclear e suas propriedades ocorreria somente na década seguinte e, apesar da escassez de dados experimentais, o desenvolvimento de modelos teóricos visando explicar e predizer estas propriedades não demorou a acontecer.

Este é o caso, por exemplo, do modelo de partículas independentes, cujo desenvolvimento começou em 1933 com W. Elsasser e K. Guggenheimer [182]. Neste modelo, assume-se que o núcleo é composto de partículas elementares denominadas *núcleons* que apresentam comportamento individual, quase como estados independentes de ligação. Estes núcleons estão confinados por um potencial nuclear e a interação entre eles é tratada como uma perturbação neste potencial. Mais além, os núcleons movem-se em órbitas bem definidas e possuem um conjunto de números quânticos que caracterizam seus estados, sendo cada um deles preenchido por um número específico de prótons e nêutrons determinado pelo Princípio da Exclusão de Pauli. Este modelo foi fortemente inspirado pelo sucesso da Mecânica Quântica na compreensão da estrutura eletrônica e, dessa forma, a idéia de uma estrutura de camadas nucleares surgiu como uma consequência quase que natural [183, 184]. Entretanto, detalhes mais refinados sobre a estrutura

de camadas nucleares somente foram conseguidos em 1949 com o trabalho de H. Jensen e M. G. Mayer sobre a hipótese de que os núcleons estariam sujeitos também a um acoplamento do tipo spin-órbita [185, 186], fato que lhes rendeu o Prêmio de Nobel Física em 1963.

Por outro lado, o modelo da gota líquida para o núcleo, idealizado por N. Bohr em 1936 [183, 186, 187], evidencia o comportamento coletivo dos núcleons como um todo. A substância nuclear, segundo este modelo, é comparada a um fluido quase incompressível de densidade praticamente uniforme e energia de ligação por partícula aproximadamente constante. Esta energia de ligação pode ser modificada pela diferença na energia de interação eletrostática em diferentes regiões do fluido ou pelo decréscimo na quantidade de ligações feitas por uma partícula quando situada na superfície da gota. Esta energia extra recebe o nome de tensão superficial e é proporcional à extensão da superfície. Assim, no intuito de diminuir a tensão superficial, a superfície deve ser mínima, o que, para um dado volume, leva à forma esférica [186, 188]. O sistema é susceptível a deformações e dois eventos distintos podem ocorrer. No primeiro, partículas da superfície podem ser emitidas em analogia à evaporação de moléculas em uma gota de fluido — processo relacionado com a emissão de radiação. No segundo, deformações em torno da geometria de equilíbrio (esférica) podem ocorrer, provocando oscilações que diminuem o perímetro disponível para a ação da tensão superficial mais rapidamente que a energia eletrostática entre as partículas [183, 188], culminando com a ruptura do núcleo em duas ou mais partes — processo em se baseou Bohr, juntamente com J. A. Wheeler, para explicar o fenômeno da fissão nuclear [189].

Analisando o modelo de partículas independentes e o da gota líquida, pode-se perceber que cada um deles é reflexo de características distintas apresentadas por um mesmo núcleo. Ou seja, se por um lado Bohr e outros descreveram com sucesso rotações e deformações coletivas nos núcleos através de uma analogia com rotações e deformações

moleculares, na qual, muitas vezes, uma análise em termos de muitos corpos é desnecessária. Por outro, quando se deseja determinar quantidades como frequências de vibrações coletivas a partir de uma assumida força entre núcleons, ou então, possuindo uma expressão explícita da função de onda do sistema em termos das coordenadas de suas partículas, faz-se necessário recorrer a um estudo de partículas individuais [190]. Isto leva à conclusão de que ambos os modelos são, necessariamente, partes incompletas de uma unidade maior. Assim, deve ser possível obter e compreender os aspectos coletivos do comportamento nuclear a partir do que se conhece sobre as propriedades individuais dos núcleons [191]. O que leva à pergunta: Como descrever quanticamente um sistema de muitas partículas independentes com características de modos coletivos de movimento [190]? Foi a busca pela resposta a esta pergunta que inspirou James J. Griffin, David L. Hill e John A. Wheeler a desenvolverem, na década de 1950, o Método da Coordenada Geradora (GCM)¹ [190, 191], descrito na seção seguinte, Seção 4.1. A introdução do GCM na Física da Estrutura Eletrônica será abordada na Seção 4.2, destacando sua união com os métodos Hartree- e Dirac-Fock, além dos refinamentos que derivaram desta introdução.

4.1 Método da Coordenada Geradora

A idéia de uma coordenada geradora foi apresentada por D. L. Hill e J. A. Wheeler em 1953 [190] dentro da Física Nuclear com o objetivo de colocar os aspectos de movimentos coletivos e os de partículas independentes sob um único e coerente formalismo mecânico-quântico [192]. Dessa forma, nasceu o GCM, que, em 1957, foi aplicado pela primeira vez por J. J. Griffin e J. A. Wheeler a um estado ligado e claramente reconhecido como um poderoso procedimento variacional [191], mais até que o método variacional de Rayleigh-Ritz (RR). Isto porque o GCM, apesar de ainda ter como ponto de partida uma função tentativa, $\Phi_\alpha(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, está baseado em uma equação íntegro-diferencial — a

¹Do inglês *Generator Coordinate Method*.

equação Griffin-Hill-Wheeler (GHW) — que, por meio de uma transformação integral, leva à energia do sistema e à função de onda, com a qual todas as outras propriedades observáveis podem ser obtidas,

$$\Phi_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \xrightarrow{\text{GHW ansatz}} \begin{cases} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rightarrow \begin{cases} \dots \\ \dots \end{cases} \\ E_{\min} \end{cases} \quad (4.1)$$

No GCM, o parâmetro α , ou coordenada geradora, desempenha um papel fundamental, tendo sido inicialmente introduzido como parâmetro de deformação dentro do modelo da gota líquida nuclear e, assim, responsável por definir seu tamanho ou forma [190, 191].

Na formulação original feita por Griffin e Wheeler, o potencial sentido pelas partículas é trocado por um potencial fictício caracterizado pelo parâmetro de deformação α . Em seguida, resolve-se a equação para as partículas individuais movendo-se sob este potencial e, a partir das funções de onda mono-nucleônicas, monta-se um determinante de Slater que constitui uma função de onda tentativa, $\Phi_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, para a solução do problema de muitos corpos. Esta função tentativa, também chamada função geradora ou função semente, entra na transformação integral juntamente com uma função peso, $f(\alpha)$, a qual, uma vez determinada, leva a uma expressão para a função de onda de muitos corpos, $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, solução da Equação de Schrödinger, Eq. (1.10), com um operador Hamiltoniano que caracteriza o sistema sob estudo.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \int d\alpha f(\alpha) \Phi_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (4.2)$$

Na equação anterior, Eq. (4.2), $\mathbf{r}_i$ representa o conjunto de coordenadas espaciais e de spin, enquanto α é a coordenada geradora. Fazendo a energia do sistema, E , como

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (4.3)$$

e substituindo a Eq. (4.2) na Eq. (4.3), tem-se:

$$E = \frac{\int d\alpha d\beta f^*(\alpha) K(\alpha, \beta) f(\beta)}{\int d\alpha d\beta f^*(\alpha) S(\alpha, \beta) f(\beta)}, \quad (4.4)$$

na qual os *kernels* de energia, $K(\alpha, \beta)$, e de recobrimento, $S(\alpha, \beta)$, são dados por,

$$K(\alpha, \beta) = \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \Phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Phi_\beta(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4.5)$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \Phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Phi_\beta(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (4.6)$$

Considerando a energia, E , Eq. (4.4), como um funcional da função peso, $E \rightarrow E[f(\alpha)]$, e aplicando a condição variacional, $\delta E / \delta f = 0$, tem-se:

$$\frac{\delta E}{\delta f^*(\alpha)} = \frac{\int d\alpha \int d\beta [H(\alpha, \beta) - ES(\alpha, \beta)] f(\beta) + \text{compl. conj.}}{\int d\alpha d\beta S(\alpha, \beta) f(\beta)} = 0, \quad (4.7)$$

a partir da qual, chega-se à equação de autovalores generalizada denominada equação GHW,

$$\int d\beta [K(\alpha, \beta) - ES(\alpha, \beta)] f(\beta) = 0. \quad (4.8)$$

4.1.1 Equação Griffin-Hill-Wheeler

A equação GHW, Eq. (4.8), é uma equação integral não trivial contendo dois núcleos devido a não-ortogonalidade da base. Ela define um problema de autovalores quando fornecidas as condições de contorno apropriadas, as quais, para um estado ligado, consistem, por exemplo, da exigência que Ψ seja quadraticamente integrável [193]. A equação GHW pode ser resolvida discretizando a integral em um malha de valores de coordenadas

geradoras fornecendo, assim, os autovalores E e as autofunções $f(\beta)$. As funções $f(\beta)$ são então usadas, juntamente com as funções geradoras $\Phi_\alpha(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, na aproximação para a função de onda de muitos corpos $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, Eq. (4.2). Finalmente, com a função de onda de muitos corpos pode-se calcular as propriedades observáveis do sistema.

Entretanto, questões importantes para o sucesso da aplicação do método devem ser consideradas [193], tais como: Como escolher as coordenadas geradoras para um dado problema? Como escolher as funções geradoras? Como resolver a equação GHW?

Com uma análise do sistema sob estudo, e talvez até dos observáveis que se deseja calcular, pode-se estimar quais graus de liberdade são mais relevantes, e um bom ponto de partida pode ser escolher tais graus de liberdade como coordenadas geradoras [193]. Exemplo claro deste procedimento é a primeira aplicação do GCM [190], na qual a coordenada geradora foi escolhida como parâmetro de deformação do potencial nuclear devido ao movimento coletivo dos núcleons.

As funções geradoras, $\Phi_\alpha(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, devem ser bem comportadas e possuir as mesmas condições de contorno do problema sob estudo. Ela pode ser, por exemplo, a solução para um sistema similar, porém, mais simples [194], ou então, uma solução aproximada do próprio sistema em questão — algo como uma aproximação de ordem zero do problema. Vale ressaltar ainda a possibilidade de escolher uma função qualquer para $\Phi_\alpha(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ de acordo com as características físicas do problema [193].

A solução analítica da equação GHW para um sistema de muitas partículas está além das ferramentas matemáticas disponíveis atualmente, havendo poucos exemplos do contrário e apenas para sistemas simples [195, 196]. Assim, resta recorrer a procedimentos numéricos adequados que vão desde o recobrimento Gaussiano [197] até técnicas de discretização [193, 194, 198], como ver-se-á mais adiante.

Por outro lado, como o GCM nasceu na Física Nuclear é natural que suas primeiras aplicações tenham surgido também nesta área. No início, isto foi feito utilizando a

aproximação do recobrimento Gaussiano (GOA)² [199] e na década de 1970 foram feitas tentativas de aplicar o GCM a problemas de espalhamento de partículas complexas [200] e reações nucleares [201].

4.2 Coordenada Geradora e Estrutura Eletrônica

Em 1968, Samorjai, Bishop e outros apresentaram o método da transformação integral [202], intimamente relacionado ao GCM, para sistemas atômicos e moleculares. Ambos tinham conhecimento do trabalho de Wheeler, mas criticavam o uso de distribuições Gaussianas para a solução da equação integral, Eq. (4.8). Dessa maneira, optaram por definir uma forma explícita para a função peso e usar os parâmetros variacionais como limites superior e inferior de integração para resolver a transformada integral, Eq. (4.2), [202].

Vale ressaltar que Samorjai e colaboradores apontaram para a possibilidade da função peso ser, na verdade, uma distribuição. Além disso, a proposta de uma função peso capaz de transformar orbitais do tipo Gaussiano (GTO)³ em orbitais do tipo Slater (STO)⁴ forneceu o caminho para a obtenção das poucas soluções analíticas que a equação GHW possibilita [192]. Apesar de todos estes desenvolvimentos, indicando uma possível aplicação do GCM fora dos limites da Física Nuclear, foi com Wong, em 1970, que uma correspondência formal do GCM com a Equação de Schrödinger, Eq. (1.10), em um espaço truncado, foi estabelecida [203], generalizando a aplicação do método no estudo da estrutura eletrônica.

Talvez, a primeira solução analítica do GCM fora dos domínios da Física Nuclear tenha surgido com Lathouwers para o oscilador harmônico em 1976-77 [196]. No ano seguinte, em 1978, Chattopadhyay, Dreizler, Trsic e Fink publicaram aplicações do GCM a sistemas modelo com ênfase em técnicas de discretização para a solução da equação

²Do inglês Gaussian overlap approximation.

³Do inglês *Gaussian-type orbitals*.

⁴Do inglês *Slater-type orbitals*.

GHW [192, 194]. Mais tarde, o estudo foi elegantemente estendido ao átomo de Hidrogênio demonstrando a superioridade do GCM em relação ao método RR [192, 193, 195].

4.2.1 Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock

Com o crescente aumento dos estudos enfocando o GCM, não somente na Física Nuclear, mas também em outras áreas, não demoraria para que a transformação integral idealizada por Griffin, Hill e Wheeler fosse aplicada ao esquema Hartree-Fock. Foi o que fizeram Mohallem, Dreizler e Trsic, em 1986, numa comunicação ao Simpósio Sanibel, ocorrido na Flórida naquele ano [204]. Este artigo é a origem do que se conhece hoje como o Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (GCM-HF) [192, 193].

O GCM-HF começa escrevendo a parte espacial da função de onda monoelétrica de um sistema sob a seguinte forma:

$$\psi(\mathbf{r}_1) = \int d\alpha f(\alpha) \phi_\alpha(\mathbf{r}_1), \quad (4.9)$$

na qual $\phi_\alpha(\mathbf{r}_1)$ (um orbital do tipo Slater ou Gaussiano) depende da coordenada geradora, α , e $f(\alpha)$ é a função peso desconhecida. Com a função tentativa escrita como um determinante de Slater dos orbitais, a minimização da energia total com relação às funções peso $f_i(\alpha)$ leva às Equações Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHW-HF),

$$\int d\beta [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) = 0. \quad (4.10)$$

Os kernel de recobrimento e de Fock são dados, respectivamente, por:

$$S(\alpha, \beta) = \langle \phi_{i,\alpha}(\mathbf{r}_1) | \phi_{i,\beta}(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (4.11)$$

e

$$F(\alpha, \beta) = h(\alpha, \beta) + \sum_j [2J_j(\alpha, \beta) - K_j(\alpha, \beta)], \quad (4.12)$$

com

$$h(\alpha, \beta) = \langle \phi_{i,\alpha}(\mathbf{r}_1) | h_0(1) | \phi_{i,\beta}(\mathbf{r}_1) \rangle. \quad (4.13)$$

Os termos de Coulomb e troca, $J_j(\alpha, \beta)$ e $K_j(\alpha, \beta)$, respectivamente, da Eq. (4.12) são

$$J_j(\alpha, \beta) = \int d\alpha' \int d\beta' f_j(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) \quad (4.14)$$

e

$$K_j(\alpha, \beta) = \int d\alpha' \int d\beta' f_j(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') \quad (4.15)$$

com

$$V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) = \langle \phi_{i,\alpha} \phi_{j,\alpha'} | \hat{u}_{ij} | \phi_{j,\beta'} \phi_{i,\beta} \rangle \quad (4.16)$$

e

$$V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') = \langle \phi_{i,\alpha} \phi_{j,\alpha'} | \hat{u}_{ij} | \phi_{j,\beta} \phi_{i,\beta'} \rangle. \quad (4.17)$$

Assumindo um $f_i(\alpha)$ inicial e um critério de convergência, a Eq. (4.9) pode ser resolvida por um processo iterativo usando técnicas de discretização [192, 193].

A versão discretizada das Equações GHW-HF fica sendo

$$\sum_l^N [F(\alpha_k, \beta_l) - \varepsilon S(\alpha_k, \beta_l)] f_i(\beta_l) = 0 \quad (4.18)$$

com os elementos de matriz $S(\alpha_k, \beta_l)$ e $F(\alpha_k, \beta_l)$ definidos de maneira análoga às Eqs. (4.11) à (4.13), respectivamente, e os termos de Coulomb, $J_j(\alpha_k, \beta_l)$, Eq. (4.14), e troca,

$K_j(\alpha_k, \beta_l)$. Eq. (4.15), sendo discretizados da mesma forma que na equação anterior, Eq. (4.18). Os elementos de matriz do termo de Fock, F , são então diagonalizados de acordo com a Ref. [204].

A energia total é dada por:

$$E = \sum_i (\varepsilon_i + h_{ii}) = 2 \sum_i h_{ii} + \sum_i \sum_j (2J_{ii} - K_{ij}). \quad (4.19)$$

O valor esperado do operador r para o i -ésimo orbital é então dado por:

$$\langle r_i \rangle = \sum_k \sum_l f_i(\alpha_k) f_i(\beta_l) r_i(\alpha_k, \beta_l) \quad (4.20)$$

com

$$r_i(\alpha_k, \beta_l) = \langle \phi_{i,\alpha} | r_i | \phi_{i,\beta} \rangle. \quad (4.21)$$

Muitas aplicações deste procedimento foram efetuadas, sendo as primeiras para o átomo de Hélio utilizando GTOs e STOs, e para o átomo de Berílio utilizando GTOs. Mais tarde, o GCM-HF também foi usado no desenvolvimento de conjuntos de bases universais do tipo Slater e Gaussiano para os átomos da primeira e segunda fileiras da tabela periódica [193, 205], em seguida, o estudo foi estendido para os átomos de Hidrogênio até Xenônio para cálculos atômicos e moleculares não-relativísticos [206].

Mas, as aplicações do GCM na estrutura eletrônica, GCM-HF por exemplo, não teriam sido bem sucedidas se não tivessem respondido efetivamente às três perguntas apresentadas no §2 da Seção 4.1.1, das quais parece depender o sucesso de qualquer aplicação do GCM, pois derivam de características intrínsecas ao método. Na Eq. (4.9), adotou-se que as funções geradoras são orbitais monoelétrônicos do tipo Gaussiano ou de Slater, assim, apenas a resposta à segunda pergunta é conhecida. As respostas às outras duas perguntas que restam, a primeira e a última, ou seja, como escolher as coordenadas geradoras, α , para um dado problema e como resolver a equação GHW,

estão correlacionadas dentro do formalismo GCM-HF e serão apresentadas a seguir, Subseção 4.2.2.

4.2.2 Discretização Integral e Troca de Rótulos

Tendo em vista que as ferramentas matemáticas disponíveis atualmente impedem uma solução exata ou analítica da equação GHW-HF, Eq. (4.10), para qualquer sistema não-trivial, suas integrais devem ser resolvidas estabelecendo os valores ótimos dos pontos que as discretizam [193]. Especificamente no caso das Equações GHW-HF, estes pontos são os valores das coordenadas geradoras, α , (expoentes das funções GTO ou STO) e que podem ser otimizados um a um de modo que forneçam o valor mínimo de energia total do sistema, Eq. (4.19), processo conhecido como discretização variacional (DV). Quando aplicado às Equações GHW-HF, a DV reduz o GCM-HF ao método variacional Rayleigh-Ritz, que formalmente leva, por sua vez, às Equações de Roothaan [207].

Buscando uma forma mais adequada de atacar o problema sobre como resolver a equação GHW (terceira pergunta apresentada no §2 da Seção 4.1.1), Mohallem, em 1986, discutiu a discretização destas equações e mostrou que uma integração numérica cuidadosa, preservando seu caráter integral, poderia ser uma alternativa bastante eficaz [193, 208]. Mohallem fez com que o processo de solução da equação de autovalores, Eq. (4.10), estivesse acoplado à escolha dos parâmetros da função peso, $f(\alpha)$, explorando uma representação contínua do GCM e evitando, assim, a otimização explícita dos parâmetros α , ou seja, de cada um dos pontos de discretização, como acontece no método variacional de Rayleigh-Ritz.

Desse modo, os pontos de discretização passam a ser determinados com base em uma escolha de N pontos igualmente espaçados que preenchem o intervalo de integração levando em conta a importância dos diferentes $f_i(\alpha)$. Simultaneamente, as Equações GHW-HF são resolvidas de modo que seu caráter integral é preservado dando nome ao procedimento de discretização integral (DI) [192, 193].

Com isso, Mohallem respondeu de uma única vez as duas perguntas que faltavam, ou seja, como escolher as coordenadas geradoras para uma dado problema e como resolver a equação GHW, já que suas respostas estão acopladas na DI [208].⁵ Além disso, com a introdução da DI, a maneira como a energia total do sistema é obtida, segundo o *ansatz* GHW, Eq. (4.1), também é modificada, pois o método Rayleigh-Ritz não é mais utilizado, ou seja:

$$E_{\min}^{RR} \longrightarrow E_{\min}^{DI}. \quad (4.22)$$

Entre as vantagens frente à DV, a DI (i) economiza tempo computacional, evitando a otimização dos valores discretos das coordenadas geradoras, (ii) proporciona uma representação adequada de vários estados excitados em uma única diagonalização (desde que tenham a mesma simetria da função geradora, Φ), e por fim, (iii) possibilita a construção de uma melhor função de onda ao preencher de forma mais efetiva o intervalo de integração evitando a otimização do valor médio de um determinado operador em detrimento dos demais [192, 208].

No entanto, ao contrário das funções STO, as funções GTO são muito difusas e decaem de maneira extremamente lenta conforme cresce o valor de α , seu expoente no formalismo GCM-HF, prejudicando a precisão da integração. Assim, visando cobrir mais eficientemente a região significativa do intervalo de integração para as funções peso, e com isso conseguir uma integração numérica precisa, Mohallem adotou uma *troca de rótulos* para o espaço da coordenada geradora, α , [208, 209] quando funções GTO são usadas,

$$\Omega = \frac{\log \alpha}{A} \quad \text{com} \quad A > 1 \quad (4.23)$$

e

⁵Vale destacar aqui a diferença deste procedimento para com as demais técnicas que partem, inicialmente, de um conjunto de base e depois diagonalizam a matriz de Fock.

$$\Omega_N = \Omega_{min} + (N - 1)\Delta\Omega, \quad (4.24)$$

na qual N é o número de pontos de discretização e $\Delta\Omega$ é o intervalo de integração responsável por definir o tamanho da base [193].

Com essa troca, as funções peso para cálculos com GTOs tornam-se estreitas e suaves, portanto, discretizáveis, e agora com pontos igualmente espaçados no espaço Ω . Isso possibilitou uma integração numérica mais eficiente, sem acarretar, entretanto, problema algum quando funções STO são usadas, possibilitando o uso da troca de rótulos também nestes casos [192].

Dessa maneira, o formalismo GCM-HF possibilitou estabelecer um único conjunto de funções de base GTO e STO que pode ser usado universalmente no cálculo de propriedades atômicas e moleculares, para estados fundamental e excitados dos átomos neutros, ânions e cátions do Hidrogênio até Xenônio [206].

Por fim, vale salientar que testes numéricos efetuados com o formalismo GCM-HF, em 1999, por da Costa e colaboradores [209], permitiram ainda ir mais longe e estabelecer a noção de que qualquer combinação linear de funções (a expansão do tipo Roothaan é um exemplo) pode ser considerada como uma integração numérica implícita da equação de GHW, Eq. (4.8), [192, 193].

4.2.3 Método da Coordenada Geradora Dirac-Fock

No fim da década de 1980, Y. Ishikawa e colaboradores [210] mostraram que a imposição do núcleo finito a um modelo relativístico, como condição de contorno nas Equações Dirac-Fock, faria com que suas soluções fossem Gaussianas na origem. Este resultado indicava que a adoção de funções do tipo Gaussianas como funções de base, para resolver esse modelo, seria uma escolha bastante apropriada. Além disso, tais funções, quando usadas como funções de base, ainda satisfazem automaticamente as condições de balanço

cinético para velocidades relativísticas [211].⁶

Por outro lado, em 1987, o trabalho pioneiro de Matsuoka e Huzinaga apontou uma solução bastante prática para o custo computacional de cálculos relativísticos que consistia em utilizar expoentes de funções de base Gaussianas otimizadas em ambiente não-relativístico [213]. Dessa forma, no início da década de 1990, A. B. F. da Silva publicou, juntamente com G. L. Malli e Y. Ishikawa os primeiros resultados Dirac-Fock-Coulomb (DFC) e Dirac-Fock-Breit (DFB) usando expoentes de funções de base Gaussianas não-relativísticas [214] geradas com o GCM-HF. Apesar dos bons resultados assim obtidos, a idéia de uma otimização dentro do próprio ambiente relativístico não poderia ser esquecida [192].

Assim, F. E. Jorge e A. B. F. da Silva, em 1996, utilizando uma versão do GCM para as Equações Dirac-Fock, formalismo chamado de Método da Coordenada Geradora Dirac-Fock (GCM-DF) [215], que compreende, na verdade, tanto o formalismo baseado nas Equações Dirac-Fock-Coulomb quanto nas Equações Dirac-Fock-Breit,⁷ foram os primeiros a gerar bases Gaussianas dentro do ambiente relativístico [192].

Sem entrar em maiores detalhes, os quais podem ser encontrados na Ref. [192], nas palavras de um dos seus próprios criadores (A. B. F. da Silva), o formalismo GCM-DF consiste em aplicar o *ansatz* do GCM ao modelo relativístico de partículas independentes. Mais precisamente, escreve-se a parte radial das componentes *large* e *small* das funções de onda monoeletrônicas relativísticas como uma superposição contínua, ou seja:

⁶O balanço cinético garante que as soluções da equação Dirac-Fock se aproximam corretamente do limite não-relativístico quando a velocidade da luz é tida como infinita, mas, sozinha, esta condição não é suficiente para proporcionar um limite inferior para as energias atômicas relativísticas. Isto ocorre somente quando a condição de balanço cinético é aliada com a escolha de potências inteiras de r nas funções de base Gaussianas, como exigem os modelos com núcleo finito, pois só assim é possível obter a correta cinemática relativística de um elétron perto do núcleo [212].

⁷Cálculos Dirac-Fock atômicos e moleculares são usualmente baseados em um Hamiltoniano relativístico de muitos elétrons, o Hamiltoniano Dirac-Coulomb [216]. Neste Hamiltoniano, as interações monoeletrônicas são tratadas relativisticamente através de um soma de Hamiltonianos de Dirac monoeletrônicos e as interações intereletrônicas são, usualmente, repulsões eletrostáticas (Coulômbicas) instantâneas não-relativísticas e portanto, devem ser corrigidas. Esta correção é fornecida pela eletrodinâmica quântica através do termo de Breit que pode ser incluído sem maiores problemas em um cálculo de campo auto-consistente Dirac-Fock [217].

$$\phi_{n\kappa} = \begin{pmatrix} P_{n\kappa}(\mathbf{r}) \\ Q_{n\kappa}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

na qual $P_{n\kappa}(\mathbf{r})$ é a componente *large* dada por

$$P_{n\kappa}(\mathbf{r}) = \int d\gamma X_{\kappa,\gamma}^L(\mathbf{r}) f_{n\kappa}^L(\gamma), \quad (4.26)$$

e $Q_{n\kappa}(\mathbf{r})$ é a componente *small* escrita como

$$Q_{n\kappa}(\mathbf{r}) = \int d\gamma X_{\kappa,\gamma}^S(\mathbf{r}) f_{n\kappa}^S(\gamma), \quad (4.27)$$

com X_{κ}^T ($T = L$ de *large* ou $T = S$ de *small*) sendo a função geradora, $f_{n\kappa}^T$, a função peso e γ a coordenada geradora.⁸

Aplicando o princípio variacional sobre o valor esperado da energia, Eq. (4.3), com relação à função peso, na qual o operador Hamiltoniano, $\hat{H}$, pode ser DFC ou DFB, chega-se às Equações Griffin-Hill-Wheeler-Dirac-Fock (GHW-DF) [192, 215],

$$\int d\eta [F_{\kappa}^{LL}(\gamma, \eta) f_{n\kappa}^L(\eta) + F_{\kappa}^{LS}(\gamma, \eta) f_{n\kappa}^S(\eta)] = \int d\eta \varepsilon_{n\kappa} S_{\kappa}^{LL}(\gamma, \eta) f_{n\kappa}^L(\eta) \quad (4.28)$$

e

$$\int d\eta [F_{\kappa}^{SL}(\gamma, \eta) f_{n\kappa}^L(\eta) + F_{\kappa}^{SS}(\gamma, \eta) f_{n\kappa}^S(\eta)] = \int d\eta \varepsilon_{n\kappa} S_{\kappa}^{SS}(\gamma, \eta) f_{n\kappa}^S(\eta). \quad (4.29)$$

No limite não-relativístico, as Eqs. (4.28) e (4.29) reduzem-se à equação GHW-HF, Eq. (4.10) [206].

Assim como no caso não-relativístico, a DI também foi utilizada aqui de modo a

⁸Notar a analogia com a Eq. (4.9).

preservar o caráter contínuo do GCM, além de evitar a otimização dos valores discretos das coordenadas geradoras por meio da troca de rótulos,

$$\Theta = \frac{\ln \gamma_i}{A} = \Theta_{min} + \Delta\Theta(i - 1) \quad \text{com} \quad A > 1, \quad (4.30)$$

na qual γ_i é a coordenada geradora e Θ é o seu novo espaço, ou rótulo [192].

O primeiro conjunto universal de funções de base Gaussianas relativísticas gerado com o formalismo GCM-DF e DI foi para os átomos de camada fechada do Zinco ao Nobélio e, apesar de menor em tamanho, esse conjunto de base apresentou melhores resultados que os conjuntos de base relativísticos disponíveis até aquele momento [218]. Mais tarde, o conjunto foi ampliado para os átomos de Hidrogênio até Nobélio, mantendo o nível de precisão, e agora utilizando não somente o modelo de núcleo finito com distribuição de carga uniforme, mas também o de distribuição de carga Gaussiano [192, 219].

Para evitar problemas de prolapso variacional,⁹ as funções Gaussianas com grandes expoentes foram determinadas por meio de uma análise indireta das funções peso, Eq. (4.28) e (4.29), que apresentam uma simples relação com os coeficientes dos orbitais atômicos [209]. Assim, a análise destes coeficientes fornece uma boa descrição do comportamento das funções peso situadas mais próximas do núcleo, ou mesmo dentro, ou seja, na região responsável pelo prolapso.

Em 2003, uma versão polinomial do GCM-HF (pGCM-HF) foi apresentada por R. C. Barbosa e A. B. F. da Silva [221]. Posteriormente, esta versão foi polinomial foi introduzida no GCM-DF e passou a ser denominada Método da Coordenada Geradora

⁹O acoplamento inadequado entre as componentes *large* e *small* em conjuntos de base pequenos, resultado de uma descrição pobre dessas componentes, principalmente nos orbitais próximos ao núcleo, pode levar a um abaixamento exagerado da energia total para além de valores numéricos, um efeito chamado de colapso variacional. Quando isto ocorre em conjuntos de base grandes, o abaixamento, nesse caso mais sutil, é chamado de prolapso variacional. Átomos com grande carga nuclear apresentam orbitais contraídos, pronunciando os efeitos de colapso e prolapso. Tatewaki e Mochizuki [220] mostraram que tais efeitos podem ser observados mesmo quando a energia total é maior que o seu valor numérico. Sendo assim, foram desenvolvidos testes, principalmente de prolapso variacional, que consistem da adição de funções com grandes expoentes (s ou p) a um dado conjunto de base e conseqüente análise da energia total [192].

Dirac-Fock Polinomial (pGCM-DF) [222]. Nela, a Eq. (4.30) é expandida sob a forma de um polinômio que leva em conta as diferentes simetrias dos orbitais atômicos, ω ($\omega = s, p, d, f, \dots$),

$$\Theta_{min}^{(\omega)} = \frac{\ln \gamma_i^{(\omega)}}{A} = \Theta_{min}^{(\omega)} + \Delta\Theta_1^{(\omega)}(i-1) + \Delta\Theta_2^{(\omega)}(i-1)^2 + \dots + \Delta\Theta_q^{(\omega)}(i-1)^q, \quad (4.31)$$

com $i = 1, 2, \dots, N$ e N sendo o número de pontos de discretização, $\Theta_{min}^{(\omega)}$ o ponto inicial da malha e $\Delta\Theta_q^{(\omega)}(i-1)^q$ o incremento de ordem q . Cada expoente das funções Gaussianas, $\gamma_i^{(\omega)}$, é determinado fazendo uso da expressão

$$\gamma_i^{(\omega)} = \exp \left\{ A \left[\Theta_{min}^{(\omega)} + \Delta\Theta_1^{(\omega)}(i-1) + \Delta\Theta_2^{(\omega)}(i-1)^2 + \dots + \Delta\Theta_q^{(\omega)}(i-1)^q \right] \right\}, \quad (4.32)$$

na qual o índice das funções de base i pode variar de 1 até o número de pontos da base (seu tamanho), mas isto para cada diferente simetria dos orbitais atômicos ω . Energias relativísticas precisas utilizando conjuntos de base pequenos são conseguidas fazendo o grau q do polinômio igual ou maior que 3 e determinando cada $\Theta_{min}^{(\omega)}$, assim como o incremento $\Delta\Theta_q^{(\omega)}$. A quantidade de incrementos obtida depende, portanto, do grau do polinômio, ou seja, do ponto em que ele é truncado para cada diferente simetria dos orbitais atômicos, e portanto, quanto antes isto ocorrer, menor o esforço computacional para otimizá-los, os quais, neste caso, ainda são muito menores em número que aqueles otimizados com os métodos Hartree-Fock-Roothaan e/ou Dirac-Fock-Roothaan. Isto se deve, basicamente, à troca de rótulos [192] apresentada na Seção 4.2.2.

Com isso, a discretização do espaço de integração usando uma malha de pontos equidistantes, como no GCM-DF original ou mesmo GCM-HF, apesar de extremamente prática, impõe algumas restrições à determinação dos expoentes das funções de base Gaussianas [215]. Esta característica pode ser bastante indesejada, principalmente no

caso de grandes conjuntos de base que são quase inevitáveis em cálculos relativísticos. Com o advento da versão polinomial do GCM-DF, este problema foi resolvido, pois o pGCM-DF torna a determinação dos expoentes das funções de base muito mais flexível, permitindo, assim, estabelecer conjuntos de base menores, mas que, no entanto, apresentam alta qualidade. Outro fato a ser mencionado é que o pGCM-DF torna-se mais eficiente a medida que o número atômico aumenta, abrindo a possibilidade de reduzir ainda mais os conjuntos de base para estes sistemas sem abrir mão da sua qualidade [192, 215].

Assim, o mérito do pGCM-DF reside no fato de permitir a geração de conjuntos de base ainda menores que o GCM-DF original, sendo esta uma característica bastante importante em cálculos relativísticos, uma vez que exigem um esforço computacional bastante grande.

As primeiras aplicações do pGCM-DF foram para a série isoeletrônica dos átomos de Hélio e Berílio, além dos átomos de Kriptônio e Xenônio [222], sendo que em todos os casos adotou-se o modelo de núcleo finito com distribuição de carga uniforme e a condição de balanço cinético. Os resultados assim obtidos estão em excelente concordância com aqueles obtidos por outros conjuntos de base e com cálculos numéricos. Isso mostra que o pGCM-DF constitui uma alternativa poderosa na geração de bases Gaussianas relativísticas de alta precisão. Mais além, o pGCM-DF é computacionalmente mais “leve” que qualquer outro procedimento baseado na otimização ponto-a-ponto da malha que discretiza o intervalo de integração em cálculos Dirac-Fock, pois requer a otimização de apenas 4 ou talvez 6 parâmetros para cada diferente simetria dos orbitais atômicos, e ainda assim propicia a obtenção de energias relativísticas de alta precisão [192].

Talvez um dos mais representativos exemplos da qualidade das bases geradas, não especificamente pelo pGCM-DF, mas de forma geral pela aplicação do GCM no estudo da estrutura eletrônica de átomos, seja o fato de que estas bases podem ser encontradas como opção para cálculos atômicos e moleculares no pacote Gaussian[®], desenvolvido pelo

Prof. J. A. Pople, quem aliás, ganhou o Prêmio Nobel de Química, em 1998, juntamente como o Prof. W. Kohn, Capítulo 2.

4.3 Conclusões

A aplicação do GCM fora dos domínios da Física Nuclear, área na qual o método foi desenvolvido na década de 1950, tem apresentado resultados surpreendentemente bons, principalmente no que se refere à sua união com métodos Hartree- e Dirac-Fock, propiciando a geração de conjuntos de base usados na obtenção de propriedades de sistemas atômicos e moleculares, tanto em ambientes relativístico quanto não-relativístico.

Sendo assim, o GCM tem se tornado uma ferramenta importante no estudo da estrutura eletrônica, e o segredo do sucesso destas aplicações reside na maneira como a equação integral GHW é discretizada. A inovação nessa discretização, por meio da discretização integral, ao invés da discretização variacional, permite variar (otimizar) o espaço dos expoentes das funções de base tipo Gaussianas ou de Slater. Dessa maneira, é possível obter conjuntos de base tanto de caráter universal, ou seja, que podem ser usados para todos (ou quase todos) os átomos da tabela periódica, quanto de caráter adaptado, ou seja, desenvolvidos para cada átomo em particular; entretanto, todos esses conjuntos apresentam uma característica em comum, a alta precisão dos resultados que fornecem.

Com isso, o modo como o GCM foi introduzido nos métodos Hartree- e Dirac-Fock representa um avanço importante na otimização dos expoentes das funções de base quando comparado com metodologias amplamente conhecidas e utilizadas para o mesmo fim. Entretanto, existe ainda a necessidade de estudos mais profundos sobre alguns aspectos da aplicação do GCM, como é o caso, por exemplo, do papel desempenhado pela função peso nessas aplicações que, apesar de fundamental, ainda não é inteiramente compreendido [192].

Por outro lado, apesar do sucesso apresentado por essas aplicações, novas perspectivas e metodologias acerca da utilização do GCM na compreensão da estrutura eletrônica encontram-se, atualmente, sob pleno desenvolvimento. Este é o caso da união do Método da Coordenada Geradora com a Teoria do Funcional da Densidade, tema central deste trabalho e que será discutido em maiores detalhes nos capítulos que se seguem.

Capítulo 5

Método da Coordenada Geradora e Teoria do Funcional da Densidade

No Capítulo 1, viu-se que a explosão intelectual ocorrida na década de 1920 gerou consequências espetaculares, até mesmo fora dos domínios da ciência. Obviamente, a Física e a Química não foram exceção e, com certeza, a Química Quântica é uma destas consequências devendo sua existência a grandes nomes como Douglas Hartree, Vladimir A. Fock, Niels Bohr, J. Robert Oppenheimer, John C. Slater, P. -O. Löwdin e alguns outros, talvez. Desde então, físicos e químicos têm contribuído enormemente para a evolução da ciência como um todo colaborando e inspirando uns aos outros, de modo que, em alguns casos, separar o que é Física do que é Química não é tarefa trivial.

No Capítulo 2, a DFT — na sua versão independente do tempo — foi apresentada de maneira que pudesse fornecer uma visão histórica do seu desenvolvimento e das suas bases formais como parte das razões que fizeram deste formalismo talvez o mais utilizado atualmente em cálculos de estrutura eletrônica da matéria. No capítulo seguinte, Capítulo 3, descreveu-se a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT) que, apesar de apresentar técnicas similares, está baseada em um conjunto de idéias e teoremas completamente distintos daqueles que governam a DFT e, portanto,

não poderia ser tratada aqui somente como uma de suas generalizações. Estas características demandam aproximações adicionais que, no entanto, não tem impedido a TDDFT de alcançar tremendo sucesso tal como sua precursora.

O Capítulo 4, ao contrário dos anteriores que focaram a estrutura eletrônica, começa com uma abordagem sobre a estrutura interna do núcleos, pois, o GCM é fruto da união de dois modelos nucleares completamente distintos sob um único formalismo mecânico-quântico. Apesar disso, o foco principal do Capítulo 4 recai, novamente, sobre a estrutura eletrônica, área de pesquisa que, por envolver diferentes graus de dificuldade daqueles encontrados na estrutura nuclear, exigiu adaptações e refinamentos¹ das aplicações do GCM em conjunto com os Métodos Hartree- e Dirac-Fock, refinamentos estes que foram e são os responsáveis pelo sucesso que o GCM alcançou na otimização dos expoentes em conjuntos de funções de base para o estudo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas.

Isto posto, parece um tanto quanto natural que mais cedo ou mais tarde surgisse a idéia de aliar as vantagens do GCM às da DFT, permitindo que trabalhassem juntos nas questões que envolvem a investigação da estrutura eletrônica. Assim, a partir deste ponto, serão abordadas as características do enlace entre a DFT e o GCM. Entretanto, vale adiantar que existem duas outras versões distintas deste enlace, a primeira delas foi imaginada cronologicamente antes daquela focada por esta tese e a segunda logo após. É com uma breve exposição da primeira que a Seção 5.1 terá início, sendo a segunda exibida também de forma bastante breve na seção seguinte, Seção 5.2, quebrando assim, a ordem real em foram apresentadas na literatura. Desta maneira, poder-se-á dedicar maior atenção ao formalismo resultante da união entre o GCM e a DFT, formalismo este que constitui o esteio deste trabalho, sendo, portanto, exposto e discutido com mais riqueza de detalhes na Seção 5.3.

¹A discretização integral e a troca de rótulos, Seção 4.2.2.

Por fim, é necessário dizer que a aliança entre o GCM e a DFT, sobre a qual este trabalho está baseado, foi desenvolvida de maneira independente das versões apresentadas nas Seções 5.1 e 5.2, sendo ainda completamente distinta delas.

5.1 GCM e DFT: Primeira Tentativa de Fusão

Em 1994, N. H. Morgon e R. Custódio publicaram um artigo de revisão sobre a DFT no qual, por vezes, traçam um paralelo entre esta teoria e o método HFR [223]. Seguindo esta linha de raciocínio, os autores estabeleceram as bases de um formalismo que une o GCM à DFT fazendo-o tanto similar quanto possível ao GCM-HF a fim de que fosse diretamente comparado com este e, com isso, foram os primeiros a imaginar tal união dentro da Física da Estrutura Eletrônica.² A principal motivação para estabelecer as bases desta união veio da possibilidade de estudar diretamente as conseqüências da inclusão dos efeitos de correlação eletrônica nas funções peso devido ao potencial de troca e correlação do Hamiltoniano Kohn-Sham.

A análise apresentada na Ref. [223] começa estabelecendo as bases do formalismo que une o GCM à DFT por meio de uma expansão dos N orbitais moleculares, ψ , em M orbitais atômicos, ϕ , tal como ocorre no GCM-HF,

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{i\mu} \phi_{\mu} \quad i = 1, \dots, N, \quad (5.1)$$

expressão com a qual o *ansatz* GHW, Eq. (4.9), é diretamente identificado.

Após a expansão dos orbitais moleculares, obtém-se um conjunto de equações mono-eletrônicas,

$$\sum_{\mu=1}^M [H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}] c_{i\mu} = 0 \quad \nu = 1, \dots, M, \quad (5.2)$$

²Além da Ref. [223], também pode-se encontrar uma descrição desta correlação entre o GCM e a DFT na tese de doutorado de N. H. Morgon [224].

as quais remetem à forma discretizada da equação GHW-HF no espaço das coordenadas geradoras, Eq. (4.18), mas, neste caso, utilizando no lugar de $H_{\mu\nu}$ o Hamiltoniano KS,

$$H_{\mu\nu} = \int d^3r \psi_\mu(\mathbf{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} - \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_\nu(\mathbf{r}) \quad (5.3)$$

e

$$S_{\mu\nu} = \int d^3r \psi_\mu(\mathbf{r}) \psi_\nu(\mathbf{r}). \quad (5.4)$$

Tratando analiticamente os termos do Hamiltoniano $H_{\mu\nu}$ da Eq. (5.3), com excessão do potencial de troca e correlação, v_{xc} , para o qual foi usada a aproximação LDA, Eq. (2.28) [74, 75, 76, 77], os autores assumiram a existência de um vínculo entre a função peso da Eq. (4.18) e os coeficientes $c_{i\mu}$ da expansão na Eq. (5.2). Desta maneira, quando o termo de correlação fosse igual a zero, a função peso deveria ser bastante similar àquela do GCM-HF para um dado conjunto de coordenadas geradoras, ou malha de pontos que discretiza o intervalo de integração. Isto permitiria estudar, única e exclusivamente, as conseqüências da inclusão dos efeitos de correlação eletrônica no cálculo através da análise do comportamento da função peso. Mas isto, sob a restrição de que o conjunto adotado fornecesse a mesma densidade, independente do termo de correlação ser igual a zero ou não.

No entanto, observou-se uma dissimilaridade bastante grande entre os resultados GCM-HF e aqueles obtidos com o formalismo que une o GCM à DFT com o termo de correlação igual a zero, dificultando bastante, senão impossibilitando, uma análise conclusiva acerca dos efeitos que a presença deste termo no Hamiltoniano provoca na função peso. Além disto, os resultados obtidos com esta união são fortemente dependentes do número de pontos na malha utilizada para a integração numérica da Eq. (5.2), ultrapassando a casa dos milhares de pontos, característica altamente indesejada devido ao custo computacional que esta aproximação oferece.

De qualquer maneira, o mérito deste estudo reside no fato de que estes pesquisadores foram os primeiros a visualizar uma possível correlação entre o GCM e a DFT no âmbito da Física da Estrutura Eletrônica, e é isto que deve ser ressaltado aqui, bem como suas diferenças com os formalismos a serem apresentados nas seções seguintes, Seções 5.2 e 5.3.

5.2 GCM e DFT: Fusão a partir de Métodos Hartree-Fock

Recentemente, em 2004, M. Trsic *et al.* [192, 225] apresentaram uma versão da aplicação do *ansatz* GCM na DFT que difere daquela apresentada na Seção 5.1. Mais precisamente, os autores propuseram uma mistura dos formalismos HF, DFT, CI e GCM buscando com isto, fornecer uma compreensão mais profunda acerca do potencial de troca e correlação, o único termo a ser aproximado, na prática, em cálculos DFT.

O primeiro passo desta proposta consiste em obter o melhor cálculo HF possível para a espécie sob estudo substituindo, em seguida, o termo de troca HF pelo potencial de Slater $X\alpha$ [63] e interpretando o parâmetro α como a coordenada geradora que obedece a seguinte expressão:

$$\alpha_i = \alpha_0 + (N - i)\Delta\alpha, \quad (5.5)$$

na qual $N = 4$, $\alpha_0 = 0,25$ e $\Delta\alpha = 0,25$, por exemplo. As funções monoelétrônicas assim obtidas são usadas na construção dos respectivos determinantes,

$$\phi_i = |\varphi_i \bar{\varphi}_i|, \quad (5.6)$$

os quais são usados para se efetuar um cálculo CI visando a obtenção da função de onda de muitos corpos,

$$\Psi_0 = \sum c_i |\varphi_i, \bar{\varphi}_i|. \quad (5.7)$$

Os coeficientes c_i ao quadrado são então interpretados como valores discretos da função peso, a qual, graficada, possibilita encontrar um valor ótimo para o parâmetro α do funcional $X\alpha$. Isto, para uma pré-estabelecida configuração do sistema sob estudo e desde que o intervalo α_i , Eq. (5.5), seja suficientemente grande para englobar este valor ótimo. Este procedimento foi aplicado no estudo dos estados fundamental e excitado (1^1S_0 e 2^1S_0) do átomo de Hélio [225] possibilitando encontrar diferentes valores para cada diferente estado considerado, assim como sugeriu Slater em 1972 [226].

Claramente, esta proposta abre a possibilidade, por meio da análise da função peso, de uma compreensão mais profunda sobre os potenciais de troca e correlação expressos como funcionais da densidade que possuem um parâmetro a ser otimizado, além de permitir a obtenção de propriedades dos estados excitados de forma natural — característica do GCM — ao contrário do que ocorre com a DFT somente.

Entretanto, os autores não indicaram uma maneira de como este procedimento poderia ser aplicado em funcionais da densidade que apresentam mais de um parâmetro, como é o caso do funcional B3LYP [46, 47, 48], Seção 2.5, por exemplo, nem tão pouco apontaram uma solução para o problema de se encontrar valores ótimos diferentes para diferentes configurações do sistema sob estudo, ainda que estas possuam simetrias idênticas, haja vista que uma das propriedades requeridas para o sucesso de funcional da densidade é sua ampla aplicabilidade independentemente de sistemas, estados ou propriedades nas quais é usado. Além disto, a necessidade de efetuar cálculos CI após um cálculo de campo auto-consistente (no caso o melhor cálculo HF possível), para otimizar os parâmetros de um dado funcional, torna a proposta da Ref. [225] pouco atraente, principalmente no que se refere ao estudo de sistemas contendo muitos elétrons.

Estas e outras questões importantes, citadas no final da Seção 5.1, serão abordadas na seção seguinte, Seção 5.3, mostrando que muitos dos requisitos citados anteriormente

são atendidos pela proposta que une o GCM à DFT, proposta esta que foi a motivação desta tese de doutorado.

5.3 GCM e DFT: Fusão Atual

Na década de 1980, o GCM foi adaptado ao Método HF (GCM-HF) pelos integrantes do grupo de Química Quântica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP), e na década seguinte ao Método DF (GCM-DF) pelo mesmo grupo. O intuito destas adaptações foi melhorar os resultados dos cálculos de propriedades eletrônicas de átomos e moléculas através da obtenção de funções de base otimizadas de alta qualidade tanto universais quanto adaptadas [192, 193, 221].

Assim, em 2002, K. Capelle percebeu que, similarmente ao que ocorre no GCM-HF e no GCM-DF, o GCM poderia ser usado para otimizar os expoentes de funções de base dentro do ambiente da DFT e, com isto, construir conjuntos de funções desenvolvidos especialmente para o uso neste ambiente. Esta proposta, apesar de apresentar objetivos completamente distintos, seguiria, talvez, uma direção formalmente parecida com aquela apresentada por N. H. Morgon e R. Custódio quase 10 anos antes [223], Seção 5.1, que buscavam observar as conseqüências da inclusão dos efeitos de correlação eletrônica nas funções peso.

Esta idéia foi, entretanto, deixada de lado, pois uma possibilidade bastante diferente dela e, por sinal, mais abrangente, foi visualizada por Capelle ainda em 2002: a de que o cálculo variacional GHW poderia ser usado, não para otimizar os expoentes das funções de base dentro do ambiente da DFT, mas sim, para otimizar a função de onda de muitos corpos. Ou seja, parecia ser possível usar uma coordenada geradora para, por exemplo, extrair da DFT grandezas que como as energias dos estados excitados e funções de onda de muitos corpos seriam muito difíceis (como no caso da primeira) ou até impossíveis (no caso da última) de se conseguir, Seção 2.6.

Assim, inspirada no trabalho original de J. J. Griffin, D. L. Hill e J. A. Wheeler [190, 191] que introduziram uma coordenada geradora como parâmetro de deformação no potencial buscando simular deformações causadas por movimentos coletivos, a idéia de unir o GCM à DFT, a ser apresentada nesta seção, propõe introduzir uma coordenada geradora no potencial efetivo Kohn-Sham “ajustando-o” para que este possa descrever a interação intereletrônica do sistema de maneira mais efetiva. Por outro lado, ao contrário da proposta apresentada na Seção 5.2, a intensão não é otimizar um parâmetro (entendido como coordenada geradora) dentro de um dado funcional e por meio do procedimento variacional GHW, mas sim utilizá-lo para estabelecer a contribuição ideal, ou o peso, que cada determinante de Slater Kohn-Sham, de um conjunto gerado com diferentes coordenadas geradoras, deve ter na aproximação final da função de onda de muitos corpos. Isto, utilizando o grau de liberdade adicional fornecido pela própria coordenada geradora para obter o menor valor (variacional) da energia total do sistema sob estudo.

Desta forma, o GCM seria capaz de calcular o espectro do Hamiltoniano de muitos corpos, fornecendo suas energias e autofunções a partir das equações monoeletrônicas de Kohn e Sham da DFT e carregando uma coordenda geradora de maneira análoga ao que ocorre na formulação original [190, 191]. Basicamente, são três as correspondências sobre as quais este formalismo, chamado aqui e ao longo do texto de GCM-DFT, está fundamentado. A primeira é entre a Equação de Schrödinger para um sistema auxiliar e a Equação Kohn-Sham. A segunda é entre o potencial deformado pela coordenada geradora e o potencial KS de troca e correlação, $v_{xc}(\mathbf{r})$. Por fim, a terceira correspondência é entre a coordenada geradora e um parâmetro dentro do potencial Kohn-Sham efetivo, normalmente dentro do potencial de troca e correlação, $v_{xc}(\mathbf{r})$.

Esta proposta de colocar sob um único formalismo mecânico-quântico o GCM e a DFT tem como primeiro passo estabelecer um *ansatz* análogo ao GHW, Eq. (4.2),

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \int d\alpha f(\alpha) \Phi_{\alpha}^{KS}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (5.8)$$

A Eq. (5.8), com α sendo a coordenada geradora e $f(\alpha)$ sendo a função peso, é o centro da aproximação discutida neste trabalho, expressando a função de onda de muitos corpos, $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, como uma superposição de determinantes de Slater, $\Phi_\alpha^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, formados por orbitais monoeletrônicos Kohn-Sham,

$$\Phi_\alpha^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{1,\alpha}(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_{N,\alpha}(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{1,\alpha}(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_{N,\alpha}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (5.9)$$

Os orbitais monoeletrônicos Kohn-Sham, por sua vez, são obtidos resolvendo as respectivas equações monoeletrônicas com Hamiltonianos contendo potenciais de troca e correlação alterados pela introdução da coordenada geradora,

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + v(\mathbf{r}_i) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}_i) + v_{xc,\alpha}(\mathbf{r}_i) \right] \phi_{i,\alpha}(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_{i,\alpha}(\mathbf{r}_i). \quad (5.10)$$

A função peso, $f(\alpha)$, na Eq. (5.8) determina a contribuição, ou o “peso” como o próprio nome sugere, de cada diferente determinante $\Phi_\alpha^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ na aproximação da função de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ que passa a ser, portanto, um funcional de $f(\alpha)$, ou seja, $\Psi \rightarrow \Psi[f]$. Sendo assim, a aplicação do princípio variacional sobre o valor esperado da energia total de muitos corpos para $\Psi[f]$ com relação a $f(\alpha)$ fornece os valores discretos desta função. O $\hat{H}$ é dado pela Eq. (1.7),

$$\frac{\delta}{\delta f^*(\beta)} \left[\frac{\langle \Psi[f] | \hat{H} | \Psi[f] \rangle}{\langle \Psi[f] | \Psi[f] \rangle} \right] = 0, \quad (5.11)$$

Para fazer isto, substitui-se primeiramente a Eq. (5.8) na Eq. (5.11) obtendo:

$$\frac{\delta}{\delta f^*(\beta)} \left[\frac{\int d\beta \int d\alpha \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N f^*(\beta) \Phi_\beta^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) [H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] f(\alpha) \Phi_\alpha(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\int d\beta \int d\alpha \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N f^*(\beta) \Phi_\beta^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) f(\alpha) \Phi_\alpha(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} \right] = 0, \quad (5.12)$$

a qual, após introduzir a definição dos *kernels* de interação,

$$K(\alpha, \beta) \equiv \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \Phi_\beta^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) [H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] \Phi_\alpha(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (5.13)$$

e de recobrimento,

$$S(\alpha, \beta) \equiv \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \Phi_\beta^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Phi_\alpha(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (5.14)$$

passa a ser,

$$\frac{\delta}{\delta f^*(\beta)} \left[\frac{\int d\beta \int d\alpha f^*(\beta) K(\alpha, \beta) f(\alpha)}{\int d\beta \int d\alpha f^*(\beta) S(\alpha, \beta) f(\alpha)} \right] = 0. \quad (5.15)$$

Finalmente, aplicando a derivada variacional sobre a Eq. (5.15) chega-se à equação Griffin-Hill-Wheeler,

$$\int d\alpha K(\alpha, \beta) f(\alpha) - E \int d\alpha S(\alpha, \beta) f(\alpha) = 0, \quad (5.16)$$

que pode ser então reescrita como

$$\int d\alpha \{K(\alpha, \beta) - ES(\alpha, \beta)\} f(\alpha) = 0, \quad (5.17)$$

formalmente reconhecida como um problema de autovalores generalizado que, quando resolvido, fornece o espectro de autovalores, E_i , e as autofunções $f_i(\alpha)$.

Como já mencionado na Seção 4.1.1, a solução analítica das Eqs. (5.8) e (5.17) para sistemas não triviais está além das ferramentas matemáticas disponíveis atualmente e, portanto, suas integrais devem ser discretizadas para que possam ser resolvidas fazendo com que $f(\alpha)$ assumam valores discretos, ou seja,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{\alpha} C_{\alpha} \Phi_{\alpha}^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (5.18)$$

e

$$\sum_{\alpha} [K(\alpha, \beta) - ES(\alpha, \beta)] C_{\alpha} = 0. \quad (5.19)$$

Assim, o aumento do tamanho da malha que discretiza as integrais nas Eqs. (5.18) e (5.19) possibilita aumentar sistematicamente a precisão dos cálculos e a solução destas equações segue, então, via álgebra matricial. A solução da Eq. (5.19) fornece os autovalores E_i de cada ponto da malha de discretização, ou coordenada geradora, e cujo valor mais baixo corresponde a energia variacional de muitos corpos do sistema sob estudo. Além disto, obtém-se também os valores discretizados das autofunções C_{α_i} , os quais, em conjunto com os determinantes de Slater Kohn-Sham, para cada coordenada geradora, entram na aproximação para a função de onda de muitos corpos de acordo com a Eq. (5.18). Uma vez obtida a aproximação para a função de onda de muitos corpos $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, pode-se calcular qualquer outra propriedade observável do sistema sob estudo.

A estrutura básica contendo os principais passos do formalismo GCM-DFT discutido nesta seção, desde a aproximação inicial para a densidade dentro do ciclo autoconsistente de equações monoeletrônicas Kohn-Sham carregando uma coordenada geradora até a obtenção da energia e função de onda de muitos corpos por meio da Equação GHW e seu *ansatz*, está esquematicamente explicada na figura a seguir, Fig. 5.1.

Figura 5.1: Fluxograma das etapas a serem seguidas para a realização de um cálculo GCM-DFT segundo a proposta apresentada na Ref. [227] e utilizada neste trabalho.

Os orbitais monoelétrônicos Kohn-Sham, $\phi_{i,\alpha}(\mathbf{r}_i)$, resultantes da Eq. (5.10), servem de *input* no cálculo variacional GHW formando famílias de funções de onda do tipo semente (determinantes de Slater KS) usadas para construir os *kernels* de energia e de recobrimento que fornecem a energia de muitos corpos, Eq. (5.19), além de serem parte integrante na aproximação da função de onda de muitos corpos, Eq. (5.18), como pode ser visto pelo fluxograma mostrado na Fig. 5.1.

Explicado desta forma, o GCM-DFT pode parecer, talvez, com o método CI. Porém, vale lembrar que no CI todos os determinantes vem do mesmo Hamiltoniano e diferem uns dos outros com relação à ocupação dos orbitais (reais ou virtuais). Por outro lado, no GCM-DFT, o número de ocupação não muda, mas os determinantes vem de Hamiltonianos diferentes devido à presença da coordenada geradora. Além disto, diferentemente

do CI, que pode envolver um número grande de determinantes (10^6 por exemplo), no GCM-DFT este número é bem menor, em torno de apenas 5.

Voltando às três perguntas mostradas no 2º § da Seção 4.1.1 [193], das quais parece depender qualquer aplicação de sucesso do GCM na investigação da estrutura eletrônica de um dado sistema. Ou seja: Como escolher as coordenadas geradoras para um dado problema? Como escolher as funções geradoras? Como resolver a equação GHW?

A primeira questão é respondida quase que naturalmente com o GCM-DFT, pois das principais aproximações que um cálculo DFT pode apresentar, sejam: interpretar autovalores e orbitais KS como energias do espectro e funções de onda do sistema integrante, estabelecer um conjunto de funções de base e aproximar o potencial de troca e correlação, a última é a única envolvida neste trabalho. Sendo assim, a opção de escolher a coordenada geradora como um parâmetro que modifica v_{xc} , além de explorar de forma bastante similar a proposta inicial do GCM, também parece bastante razoável sob o ponto de vista de que este termo é o único a ser aproximado, em princípio, em um cálculo DFT.

A resposta à segunda questão parte de uma escolha natural seguindo, também, a proposta inicial do GCM, ou seja, as funções geradoras são determinantes de Slater formados por orbitais monoeletrônicos KS que entram na composição dos *kernels*, fornecendo a energia e uma aproximação para função de onda de muitos corpos.

A terceira questão possui uma resposta similar àquela apresentada pelo GCM-HF, ou seja, a equação GHW é resolvida por uma discretização do tipo integral. Entretanto, não há necessidade aqui de uma troca de rótulos apesar de ser perfeitamente possível colocar o conjunto de coordenadas geradoras sob uma lei de forma similar à Eq. (5.5), Seção 5.2, determinando o valor inicial, o intervalo entre os pontos e o tamanho da malha que discretiza as integrais das Eqs. (5.18) e (5.19). Maiores detalhes sobre este aspecto da união entre o GCM e a DFT serão exibidos na seção seguinte, que trata das aplicações desta união.

Por fim, vale destacar que, na DFT, muitos funcionais, tal como o v_x^{LDA} , já contém um parâmetro que pode ser correlacionado com um parâmetro de deformação ou coordenada geradora. No entanto, a generalidade desta proposta de união entre o GCM e a DFT proporciona total liberdade na escolha de qualquer outro parâmetro dentro ou fora da aproximação para o potencial de troca e correlação, seja ele o v_x^{LDA} ou outro qualquer. Mais além, o GCM-DFT pode ser aplicado inclusive no estudo de qualquer estado de um dado sistema escolhido, seja ele fundamental ou excitado, assim como em qualquer sistema que possa ser definido por um Hamiltoniano capaz de carregar uma coordenada geradora.

5.3.1 Estado Fundamental

Na Seção 5.3, a união entre o GCM e a DFT foi formalmente apresentada, entretanto, como qualquer outro procedimento mecânico-quântico, é preciso mostrar que essa união é aplicável e viável. No sentido de testar a viabilidade desta nova proposta, cálculos preliminares demonstrando sua aplicação no estudo dos sistemas que compõem a série isoeletrônica do átomo de Hélio (He , Li^{1+} , Be^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , N^{5+} , O^{6+} e F^{7+}) foram apresentados [227]. Neste teste, foi utilizada uma malha com 5 (cinco) valores para a coordenada geradora, $\alpha = \{0/0,5/1/1,5/2\}$, a qual foi introduzida no potencial de troca e correlação aproximado pelo mais simples dos funcionais da densidade, v_x^{LDA} [226].

Uma malha com apenas 5 pontos para discretizar as Eqs. (5.8) e (5.17) pode parecer extremamente pequena, entretanto, segundo mencionado na Ref. [227], e como será visto no Capítulo 7, malhas maiores não melhoram significativamente os resultados, podendo até piorá-los. Assim, após efetuar cálculos Kohn-Sham para cada valor previamente estabelecido da coordenada geradora, os orbitais Kohn-Sham gerados são usados para construir os *kernels* de energia, $K(\alpha, \beta)$, e de recobrimento, $S(\alpha, \beta)$, para os quais deve-se obter uma expressão final em termos dos orbitais monoelétrônicos Kohn-Sham.

Como todos os átomos que compõem a série isoeletrônica do Hélio possuem uma

configuração de camada fechada com dois elétrons, $1s^2$, os *kernels* são facilmente obtidos. Isto porque a função geradora, $\Phi_\alpha^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, resulta, neste caso, de um determinante de Slater Kohn-ShamS 2x2 com um orbital duplamente ocupado. Desta forma, os *kernels* $K(\alpha, \beta)$ e $S(\alpha, \beta)$ são dados, respectivamente, por:

$$K(\alpha, \beta) = 2 \langle 1s_\alpha | 1s_\beta \rangle \langle 1s_\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s_\beta \rangle + \langle 1s_\alpha 1s_\alpha | \hat{u}_{ij} | 1s_\beta 1s_\beta \rangle \quad (5.20)$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \langle 1s_\alpha | 1s_\beta \rangle^2, \quad (5.21)$$

nos quais, α e β são as coordenadas geradoras, enquanto as funções $1s_\alpha$ e $1s_\beta$ representam os orbitais monoelétrônicos Kohn-Sham $\phi_\alpha(r)$ e $\phi_\beta(r)$, respectivamente.

A utilização destes *kernels* pode ser estendida para quaisquer sistemas de dois elétrons em uma camada fechada, como é o caso dos átomos da série isoeletrônica do Hélio no estado fundamental com configuração $1s^2$. O desenvolvimento dos cálculos passo a passo, desde a montagem dos determinantes de Slater Kohn-Sham até a obtenção das expressões finais, Eqs. (5.20) e (5.21), encontram-se no Apêndice A. Note que fazendo o elemento diagonal ($\alpha = \beta$) do kernel $K(\alpha, \beta)$, estas equações resultam na expressão da energia obtida em um cálculo HF restrito para sistemas de dois elétrons com camada fechada [38]. Após substituir estes *kernels* na Eq. (5.19), e resolvendo-a por meio de álgebra matricial, tem-se as energias variacionais de muitos corpos cujo valor mais baixo é aquele referente ao sistema sob estudo no estado em que as funções geradoras, ou determinantes de Slater, foram preparados.

Os resultados da aplicação deste procedimento no estudo do estado fundamental, segundo os *kernels* expressos nas Eq. (5.20) e (5.21), para os átomos que compõem a série isoeletrônica do Hélio, são mostrados na Tabela 5.1 e foram retirados da Tabela I da Ref. [227].

Tabela 5.1: Energias totais para o estado fundamental dos átomo da série isoeletrônica do Hélio. Segunda coluna, resultados GCM-DFT usando LDA e αE_x com $\alpha = \{0/0,5/1/1,5/2\}$. Terceira coluna, resultados não-relativísticos numericamente exatos [228].

	$-E_0^{\text{GCM-DFT}}[227]$	$-E_0^{\text{exato}}[228]$	desvio(%)
He	2,871	2,904	1,1
Li ¹⁺	7,244	7,280	0,49
Be ²⁺	13,62	13,66	0,29
B ³⁺	22,00	22,03	0,14
C ⁴⁺	32,37	32,41	0,12
N ^{4⁵⁺}	44,75	44,78	0,067
O ⁶⁺	59,12	59,15	0,068
F ⁷⁺	75,50	75,53	0,040

Além disso, o GCM-DFT também fornece uma aproximação variacional para a função de onda de muitos corpos, $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, em termos dos determinantes de Slater Kohn-Sham para cada coordenada geradora através da Eq. (5.18). A seguir, encontram-se dois exemplos de aproximações para a função de onda de muitos corpos, uma para o átomo de Hélio,

$$\Psi_0^{\text{He}} = -0,0529\Phi_{\alpha=0}^{\text{KS}} + 0,276\Phi_{\alpha=0,5}^{\text{KS}} - 0,451\Phi_{\alpha=1}^{\text{KS}} + 0,770\Phi_{\alpha=1,5}^{\text{KS}} - 0,354\Phi_{\alpha=2}^{\text{KS}} \quad (5.22)$$

e outra para o átomo de Oxigênio contendo 2 elétrons, O⁶⁺,

$$\Psi_0^{\text{O}^{6+}} = -0,116\Phi_{\alpha=0}^{\text{KS}} + 0,539\Phi_{\alpha=0,5}^{\text{KS}} - 0,786\Phi_{\alpha=1}^{\text{KS}} + 0,279\Phi_{\alpha=1,5}^{\text{KS}} - 0,0263\Phi_{\alpha=2}^{\text{KS}}. \quad (5.23)$$

A aproximação para a função de onda do átomo de Hélio foi usada para calcular valores

esperados de $\langle \Psi_0 | r^n | \Psi_0 \rangle$ com $n = -2, -1, 0, 1, 2$, sendo os resultados comparados com aqueles obtidos em cálculos DFT usando o funcional BLYP [48, 47] (Tabela II Ref. [227]). A dedução completa das equações que fornecem estes valores esperados também encontra-se no Apêndice A.

Tabela 5.2: Comparação entre os valores esperados do operador r^n para o átomo de Hélio usando a Eq. (5.22) (segunda coluna) e aqueles obtidos através de um cálculo DFT com B3LYP (terceira coluna).

n	$\langle r^n \rangle_{\text{GCM-DFT}}[227]$	$\langle r^n \rangle_{\text{BLYP}}[48, 47]$
-2	5,74	5,98
-1	1,66	1,69
0	1,00	1,00
1	0,928	0,964
2	1,16	1,26

Considerando um esquema de discretização tão simples quanto o adotado aqui, os resultados obtidos são surpreendentes. O maior desvio observado para o átomo de Hélio é de 1,1% e, além disso, o valor da energia obtido com o GCM-DFT é melhor que aquele obtido com o método HF, $E_0^{\text{HF}} = -2,862$ a.u., e DFT usando LDA, $E_0^{\text{LDA}} = -2,835$ a.u.. Isto deve-se ao fato de que o funcional utilizado nesta aproximação (GCM-DFT), seja ele v_x^{LDA} ou qualquer outro, é responsável não somente por estabelecer uma aproximação para o potencial de troca e correlação, mas também por proporcionar a construção de uma família de funções geradoras parametrizadas que possibilitam simular o caráter contínuo da função de onda de muitos corpos, o qual também está implicitamente representado nos *kernels* que fornecem a energia de muitos corpos. A qualidade das funções de onda produzidas é demonstrada com o cálculo dos valores esperados do operador r^n com $n = \{-2/-1/0/1/2\}$, concordando com aqueles obtidos através de um cálculo DFT usando o funcional BLYP.

Assim, os méritos desta proposta estão no fato de que ela permite obter energias do estado fundamental consideravelmente melhores que aquelas calculadas com DFT sem coordenada geradora alguma, possibilitando ainda obter energias mais precisas inclusive para outros estados como será visto no Capítulo 7. Mais além, para quaisquer estados, fundamental ou excitados, este formalismo torna possível obter uma aproximação para a função de onda de muitos corpos mediante um esforço computacional pouco maior que um cálculo DFT convencional, a partir do qual, aliás, energias de estados excitados e funções de onda são muito difíceis ou até impossíveis de se conseguir.

Desta maneira, esta primeira aplicação do GCM-DFT no estudo do estado fundamental dos átomos da série isoeletrônica do Hélio demonstrou claramente a viabilidade deste formalismo. Portanto, esta nova aproximação deve ser ainda sistematicamente explorada sob determinadas escolhas e opções, tais como:

- A escolha de diferentes conjuntos de coordenadas geradoras, ou malhas de integração, para resolver a equação integral de GHW, Eq. (5.19), mudando, por exemplo, o valor inicial e/ou a distância entre cada ponto da malha e, talvez, estabelecer uma malha capaz de fornecer bons resultados para todos os sistemas estudados neste trabalho (“malha universal”).
- Utilizar outras aproximações para o potencial de troca e correlação além da LDA, tais como B3LYP e PW91, colocando a coordenada geradora isoladamente na parte de troca, de correlação ou em ambas.
- Implementar a coordenada geradora em diferentes lugares dentro do Hamiltoniano Kohn-Sham, entre eles o potencial externo, v_{ext} , por exemplo.
- Utilizar determinantes de Slater Kohn-Sham do estado excitado como funções geradoras visando melhorar o resultado das energias para estes estados especificamente.
- Estender a aplicação do formalismo GCM-DFT para outros sistemas com mais de dois elétrons.

Estas frentes de pesquisa são independentes umas das outras e podem, portanto, ser exploradas sozinhas ou em conjunto, entretanto, quando combinadas, amplificam consideravelmente as possibilidades de atuação deste novo formalismo podendo dificultar sua exploração. Contudo, na ordem em que foram apresentadas, elas possibilitam aumentar gradualmente a compreensão acerca do comportamento do GCM-DFT e com isto, direcionar as pesquisas de forma mais efetiva encurtando o possível caminho que leva à generalização da sua aplicação. Generalização que, aliás, constitui um dos objetivos desta tese, “buscado” por meio dos resultados conseguidos explorando as possibilidades acima listadas sendo mostrados e comentados no Capítulo 7 sobre resultados e discussões.

Buscando, entretanto, estabelecer as bases formais dos procedimentos abordados neste trabalho antes da apresentação dos resultados que suas aplicações produziram, a próxima seção abordará o formalismo que torna possível explorar a utilização de determinantes de Slater Kohn-Sham no estudo do(s) estado(s) excitado(s), já que tal formalismo difere daquele desenvolvido para o estudo do estado fundamental.

5.3.2 Estados Excitados

A primeira aplicação do formalismo GCM-DFT apresentado na Ref. [227], e tratado na Seção 5.3, foi no estudo do estado fundamental dos elementos que compõem a série isoeletrônica do átomo de Hélio. Neste estudo, abordou-se também o primeiro estado excitado desta série como uma consequência dos cálculos efetuados para o estado fundamental. Esta linha de raciocínio foi baseada no fato de que os N pontos utilizados na discretização da equação GHW, Eq. (5.19), fornecem as N energias mais baixas do sistema sob estudo, iniciando pelo estado em que este se encontra, mas que, no entanto, possuam simetria idêntica àquela das funções geradoras. Assim, no caso da Ref. [227], o segundo valor mais baixo do conjunto de N energias de muitos corpos seria correspondente ao segundo estado mais baixo do sistema estudado, ou seja, o primeiro estado excitado singlete 2^1S_0 dos átomos da série.

Entretanto, observou-se na Ref. [227] uma correlação pobre entre a energia do estado 2^1S_0 do átomo de Hélio, $E(2^1S_0) = -2,146$ a.u., e o segundo valor mais baixo do conjunto de N energias obtido com o GCM-DFT, $E(2^1S_0) = -1,788$ a.u., apresentando um erro de mais 16%, enquanto que o desvio encontrado para este mesmo átomo no caso do estado fundamental foi de 1,1%. Apesar disto, como já mencionado na própria Ref. [227], a utilização de funções geradoras no cálculo GCM-DFT, que são determinantes de Slater KS de um dado estado excitado, deve fornecer melhores resultados para este estado. Para isto, porém, é necessário deduzir expressões específicas dos *kernels* de energia e de recobrimento, $K(\alpha, \beta)$ e $S(\alpha, \beta)$ respectivamente, para o estado excitado visado.

Sendo assim, foram deduzidas, neste trabalho, as expressões para os *kernels* $K(\alpha, \beta)$ e $S(\alpha, \beta)$, não somente para o estado 2^1S_0 , mas também para o estado 2^3S_0 , os quais possuem a simetria idêntica a do estado fundamental, 1^1S_0 [229]. As expressões para o primeiro estado excitado singlete são:

$$\begin{aligned}
K(\alpha, \beta) = & \langle 1s_\alpha | 1s_\beta \rangle \langle 2s_\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 2s_\beta \rangle + \langle 2s_\alpha | 2s_\beta \rangle \langle 1s_\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s_\beta \rangle \\
& + \langle 1s_\alpha | 2s_\beta \rangle \langle 2s_\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s_\beta \rangle + \langle 2s_\alpha | 1s_\beta \rangle \langle 1s_\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 2s_\beta \rangle \\
& + \langle 1s_\alpha 2s_\alpha | \hat{u}_{ij} | 1s_\beta 2s_\beta \rangle + \langle 1s_\alpha 2s_\alpha | \hat{u}_{ij} | 2s_\beta 1s_\beta \rangle
\end{aligned} \tag{5.24}$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \langle 1s_\alpha | 1s_\beta \rangle \langle 2s_\alpha | 2s_\beta \rangle + \langle 1s_\alpha | 2s_\beta \rangle \langle 2s_\alpha | 1s_\beta \rangle. \tag{5.25}$$

E as expressões para o primeiro estado excitado tripleto são:

$$\begin{aligned}
K(\alpha, \beta) = & \langle 1s_\alpha | 1s_\beta \rangle \langle 2s_\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 2s_\beta \rangle + \langle 2s_\alpha | 2s_\beta \rangle \langle 1s_\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s_\beta \rangle \\
& - \langle 1s_\alpha | 2s_\beta \rangle \langle 2s_\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s_\beta \rangle - \langle 2s_\alpha | 1s_\beta \rangle \langle 1s_\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 2s_\beta \rangle \\
& + \langle 1s_\alpha 2s_\alpha | \hat{u}_{ij} | 1s_\beta 2s_\beta \rangle - \langle 1s_\alpha 2s_\alpha | \hat{u}_{ij} | 2s_\beta 1s_\beta \rangle
\end{aligned} \tag{5.26}$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \langle 1s_\alpha | 1s_\beta \rangle \langle 2s_\alpha | 2s_\beta \rangle - \langle 1s_\alpha | 2s_\beta \rangle \langle 2s_\alpha | 1s_\beta \rangle. \tag{5.27}$$

A dedução completa destas expressões encontra-se no Apêndice B e vale adiantar que elas distinguem-se daquelas para o estado fundamental a partir do ponto em que assume-se que os orbitais monoeletrônicos KS, $\phi_{i,\alpha}(r)$ e $\phi_{j,\alpha}(r)$, são iguais (ambos são orbitais 1s), pois, para os estados 2^1S_0 e 2^3S_0 , estas funções representam orbitais diferentes, 1s e 2s, apesar de possuírem simetrias idênticas.

Os resultados obtidos com a utilização das Eqs. (5.24) a (5.27), no estudo dos estados 2^1S_0 e 2^3S_0 dos átomos da série isoeletrônica do Hélio [229], serão devidamente expostos e discutidos no Capítulo 7. Além dos *kernels* para os estados 2^1S_0 e 2^3S_0 , e da sua utilização na obtenção das respectivas energias e funções de onda variacionais para os átomos

da série isoeletrônica do Hélio [229], apresenta resultados para o estado fundamental explorando algumas das opções listadas no fim da Seção 5.3.1, tais como o uso de diferentes malhas, funcionais da densidade e implementações da coordenada geradora. Com isto foram obtidas energias mais precisas para todos os três estados estudados, fundamental, 2^1S_0 e 2^3S_0 , o que permitiu, portanto, calcular energias de excitação para os átomos da série isoeletrônica do Hélio.

Pode-se adiantar que estes resultados apresentam um desvio bastante menor que aquele obtido na Ref. [227] (mais de 16%), chegando, em alguns casos, a competir com valores obtidos com metodologias bastante avançadas como é o caso da própria TDDFT usando Teoria da Resposta Linear, Capítulo 3.

Capítulo 6

Método da Coordenada Geradora e a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

Na aproximação adiabática, discutida na Seção 3.4, obtém-se o valor do potencial de troca e correlação dependente do tempo aproximando-o por um funcional da DFT estática (LDA, GGA, MGGA ou funcionais híbridos) calculado com a densidade instantânea. Desta forma, ao contrário da não-localidade espacial, cuja ausência ou presença em diferentes níveis depende da aproximação escolhida para o potencial de troca e correlação, a não-localidade temporal está sempre ausente na aproximação adiabática, razão, aliás, do seu nome. Esta é, certamente, uma escolha razoável para sistemas que apresentam leve variação da densidade ao longo do tempo e a Eq. (3.26) é um exemplo deste procedimento aplicado ao funcional LDA, o qual assume ainda que a variação da densidade com relação a posição é muito pequena.

As aplicações da TDDFT que alcançaram maior expressividade, portanto, são aquelas focando fenômenos como excitações monoelétrônicas de átomos e moléculas. Nestes casos, faz-se uso de métodos perturbativos como a Teoria da Resposta Linear, Seção

3.3, na qual o *kernel* de troca e correlação, Eq. (3.20), torna-se real e independente da frequência quando sua dependência funcional com relação a densidades de tempos passados, chamada de efeitos de memória ou retardamento, é ignorada [91, 129].

Por outro lado, a Seção 3.6 enfatizou que processos não-lineares como HHG, ATI e MPI, decorrentes da interação entre a matéria e *lasers* intensos, não podem ser estudados com métodos perturbativos devido à magnitude do campo externo gerado pelo *laser*. Assim, resta a opção de resolver a Equação de Schrödinger dependente do tempo (ou qualquer aproximação escolhida para ela) de maneira completa. Entretanto, as dificuldades para resolver completamente as equações de métodos baseados na função de onda, como o HF, por exemplo, crescem rapidamente com o aumento do número de elétrons envolvidos no cálculo. Diante disto, ou atende-se à altíssima demanda computacional exigida por tais cálculos, que ainda assim são inviáveis para sistemas de interesse prático, ou introduz-se aproximações severas em diversos estágios do cálculo a fim de torná-lo factível, prática que, no entanto, pode prejudicar a descrição dos resultados ao ponto de que estes apresentem desvios qualitativos.

Neste sentido, a TDDFT constitui uma ferramenta valiosa, contornando o problema causado pela utilização da função de onda ao adotar a densidade eletrônica como variável fundamental. Entretanto, assim como na DFT, a responsabilidade tanto pelo sucesso quanto pelo fracasso das aplicações da TDDFT deve-se, em grande parte, à aproximação escolhida para o potencial de troca e correlação. Por sua vez, o estudo de fenômenos não-lineares, nos quais a variação da densidade ao longo do tempo é grande, requer a inclusão dos efeitos de memória. A Fig. 3.2 mostra a ionização dupla não-sequencial do átomo de Hélio [172], um dos exemplos clássicos que ilustra bem a dificuldade que os métodos teóricos encontram para descrever processos deste tipo [173, 230], como por exemplo a TDDFT usando qualquer funcional de troca e correlação.

Assim, talvez não surpreenda que a mais simples e também a mais largamente utilizada aproximação para o potencial de troca e correlação dependente do tempo, a ALDA,

falhe drasticamente ao tentar descrever fenômenos não-lineares [126], já que despreza os efeitos de não-localidade espacial e temporal. Portanto, a inclusão dos efeitos de memória parece crucial para uma descrição quantitativa eficaz dos processo não-lineares, especialmente no âmbito da TDDFT, formalismo no qual tal inclusão, além de crucial, é igualmente complexa.

Apesar disto, progressos recentes foram alcançados, principalmente baseados na utilização de aproximações da teoria hidrodinâmica e elástica, que incluem os efeitos de memória ou retardamento na dependência do movimento e da deformação dos elementos de fluido, sujeitando o líquido de elétrons a uma tensão (*stress*) viscoelástica [231, 232]. Estas idéias, embora tenham demonstrado algum sucesso na aplicação em polímeros [233] e poços quânticos [234], ainda apresentam problemas fundamentais principalmente no que diz respeito a sistemas finitos, nos quais a aproximação hidrodinâmica da TDDFT resulta em energias de excitação com componentes imaginárias [235, 236]. Além disto, existe ainda o obstáculo de encontrar representações das propriedades observáveis em termos de funcionais da densidade, fato que, aliás, não está restrito ao estudo dos efeitos não-lineares.

Sendo assim, são encontrados três obstáculos no estudo dos fenômenos não-lineares: (i) a impossibilidade da utilização de métodos perturbativos devido à magnitude do *laser*; (ii) a adoção de funcionais da densidade que são incapazes de descrever a dinâmica eletrônica provocada pelo campo do laser; (iii) a obtenção de observáveis, dos quais não se conhece a representação em termos de funcionais da densidade.

Foi pensando em contornar estes obstáculos, e com base no formalismo que une o GCM à DFT, Capítulo 5.3, que nasceu a idéia de unir o GCM à TDDFT, cujo formalismo será apresentado na próxima seção, Seção 6.1. Já na seção seguinte, Seção 6.2, discutir-se-á o modelo e as propriedades observáveis do átomo de Hooke, sistema escolhido para a primeira aplicação deste novo formalismo. Os resultados desta aplicação serão expostos no Capítulo 7.

6.1 GCM e TDDFT

Os Capítulos 2 e 3 mostraram que, apesar da DFT e TDDFT apresentarem técnicas bastante similares, o conjunto de idéias e teoremas que governam estes dois formalismos são completamente distintos uns dos outros. Esta é uma característica que se estende à comparação entre o GCM-DFT e sua versão dependente do tempo, o GCM-TDDFT [237].

Foram três os motivos que, basicamente, inspiraram o desenvolvimento de uma versão dependente do tempo do GCM-DFT: (*i*) a possibilidade de se estabelecer com o GCM uma aproximação variacional para a função de muitos corpos dependente do tempo como uma sobreposição de poucos determinantes de Slater também dependentes do tempo; (*ii*) os desafios encontrados pela TDDFT na descrição de processos altamente não-lineares como a excitação dupla; (*iii*) os resultados promissores mostrados pela aplicação do GCM à DFT estática [227]. O ponto de partida do formalismo GCM-TDDFT [237] consiste em escrever a função de onda de muitos corpos dependente do tempo, $\Psi(\mathbf{r}, t)$, como uma combinação linear de determinantes de Slater Kohn-Sham $\Phi_\alpha(\mathbf{r}, t)$ deformados pela coordenada geradora α ,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \int d\alpha f(\alpha, t) \Phi_\alpha^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (6.1)$$

com funções peso $f(\alpha, t)$ explicitamente dependentes do tempo e complexas.

Cada diferente determinate de Slater Kohn-Sham dependente do tempo é formado por:

$$\Phi_\alpha^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{1,\alpha}(\mathbf{r}_1, t) & \cdots & \phi_{N,\alpha}(\mathbf{r}_1, t) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{1,\alpha}(\mathbf{r}_N, t) & \cdots & \phi_{N,\alpha}(\mathbf{r}_N, t) \end{vmatrix}. \quad (6.2)$$

Assim como no caso estático, os determinantes de Slater Kohn-Sham são construídos a

partir de orbitais monoelétrônicos $\phi_{i,\alpha}(\mathbf{r}, t)$, $i = 1, \dots, N$,

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i, t) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}_i, t) + v_{\text{xc},\alpha}(\mathbf{r}_i, t) - i\frac{\partial}{\partial t} \right] \phi_{i,\alpha}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (6.3)$$

As funções peso, $f(\alpha, t)$, agora dependentes do tempo e complexas, determinam a contribuição de cada diferente determinante de Slater Kohn-Sham na aproximação final da função de onda de muitos corpos dependente do tempo, $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$, Eq. (6.1). O “peso” de cada contribuição pode ser determinado aplicando o Princípio da Ação Estacionária como mostra a Eq. (1.20) com relação à própria função $f(\alpha, t)$, ou seja,

$$\frac{\delta}{\delta f^*(\alpha, t)} \left[\int_{t_0}^{t_1} dt' \left\langle \Psi(t') \left| i\frac{\partial}{\partial t'} - \hat{H}(t') \right| \Psi(t') \right\rangle \right] = 0. \quad (6.4)$$

Após substituir a Eq. (6.1) na Eq. (6.4), tem-se:

$$0 = \frac{\delta}{\delta f^*(\alpha, t)} \int_{t_0}^{t_1} dt' \int d\beta \int d\gamma f^*(\beta, t') \times \left\langle \Phi_{\beta}^{\text{KS}}(t') \left| i\frac{\partial}{\partial t'} - \hat{H}(t') \right| \Phi_{\gamma}^{\text{KS}}(t') \right\rangle f(\gamma, t'). \quad (6.5)$$

A solução da Eq. (6.5) leva à equação de GHW agora dependente do tempo (TDGHW),

$$\int d\beta \left[\tilde{K}(\alpha, \beta, t) + S(\alpha, \beta, t) i\frac{\partial}{\partial t} \right] f(\beta, t) = 0, \quad (6.6)$$

na qual, os *kernels* de ação e de recobrimento são dados, respectivamente, por

$$\tilde{K}(\alpha, \beta, t) = \left\langle \Phi_{\alpha}^{\text{KS}}(t) \left| i\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \Phi_{\beta}^{\text{KS}}(t) \right\rangle \quad (6.7)$$

e

$$S(\alpha, \beta, t) = \langle \Phi_{\alpha}^{\text{KS}}(t) | \Phi_{\beta}^{\text{KS}}(t) \rangle. \quad (6.8)$$

Se considerarmos que o sistema está em um estado estacionário para $t \leq t_0$, a evolução de

Ψ no tempo para $t > t_0$ representa um problema de valor inicial, no qual, Ψ , Φ^{KS} e f em t_0 são obtidos com o GCM-DFT estático [227], Capítulo 5.3, fazendo $\phi_i^\alpha(\mathbf{r}, t_0) = \phi_i^\alpha(\mathbf{r})$ para cada α , Eq. (5.10).

A solução analítica das Eqs. (6.1) e (6.6) do GCM-TDDFT para sistemas não triviais também está além das ferramentas matemáticas disponíveis atualmente e, portanto, suas integrais devem ser discretizadas para que possam ser resolvidas numericamente. Assim, a Eq. (6.1) pode ser reescrita como

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \sum_{\alpha} f_{\alpha}(t) \Phi_{\alpha}^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (6.9)$$

e a Eq. (6.6) torna-se uma equação de evolução,

$$\sum_{\beta} \left[\tilde{K}(\alpha, \beta, t) + S(\alpha, \beta, t) i \frac{\partial}{\partial t} \right] f_{\beta}(t) = 0. \quad (6.10)$$

Desse modo, o primeiro passo de um cálculo GCM-TDDFT é efetuar um cálculo GCM-DFT estático com um conjunto, ou malha, de valores escolhidos para a coordenada geradora, α . Isto fornece as funções peso, $f(\alpha, t_0)$, e os orbitais Kohn-Sham deformados pela coordenada geradora, $\phi_{i,\alpha}(\mathbf{r}, t_0)$. Os orbitais Kohn-Sham deformados são então propagados no cálculo TDKS com a mesma malha de valores para a coordenada geradora usada no caso estático, Eq. (6.3). Assim, pode-se construir, em cada passo da propagação e para cada coordenada geradora, os elementos de matrizes, Eqs. (6.7) e (6.8), que por sua vez são usados para resolver a equação TDGHW, Eq. (6.6), fornecendo as funções peso dependentes do tempo, $f(\alpha, t)$. Finalmente, estas funções entram, junto com os determinantes de Slater Kohn-Sham dependentes do tempo, na aproximação para a função de onda de muitos corpos dependente do tempo, Eq. (6.1), com a qual se calculam as propriedades observáveis do sistema sob estudo [237].

Figura 6.1: Fluxograma das etapas a serem seguidas para a realização de um cálculo GCM-TDDFT segundo a proposta apresentada na Ref. [237] e utilizada neste trabalho.

A Fig. 6.1 mostra um esquema completo de passos necessários para a realização de um cálculo GCM-TDDFT, desde a escolha de um conjunto de coordenadas geradoras para o cálculo estático até a obtenção de uma aproximação para função de onda de muitos corpos dependente do tempo através da Eq. (6.1).

Antes de avançar com a solução numérica da Eq. (6.10), as Seções 6.1.1 e 6.1.2 mostram que a equação GHW dependente do tempo atende a duas importantes propriedades, o limite estático e a conservação da norma, respectivamente.

6.1.1 Limite Estático

Dentre as propriedades que a equação de GHW dependente do tempo, Eq. (6.6), deve possuir está a do limite estático, ou seja, é preciso mostrar que a Eq. (6.6) pode ser reduzida a sua versão estática, Eq. (5.19), quando o potencial externo monoelétrônico é independente do tempo. Neste caso, os determinantes de Slater Kohn-Sham que carregam a coordenada geradora tornam-se

$$\Phi_{\text{KS}}(\alpha, t) \longrightarrow e^{-iE_{\text{KS}}^{\alpha}t} \Phi_{\text{KS}}(\alpha) \quad (6.11)$$

na qual $E_{\text{KS}}^{\alpha} = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j^{\alpha}$ é a energia total Kohn-Sham do sistema. Assim, a Eq. (6.6) pode ser reescrita como

$$0 = \int d\alpha' e^{-iE_{\text{KS}}^{\alpha'}t} \left[E_{\text{KS}}^{\alpha'} S(\alpha, \alpha') - K(\alpha, \alpha') + S(\alpha, \alpha') i \frac{\partial}{\partial t} \right] f(\alpha', t), \quad (6.12)$$

a qual pode ser reduzida a sua versão estática, Eq. (5.17) desde que

$$f(\alpha, t) \longrightarrow e^{-i(E - E_{\text{KS}}^{\alpha})t} f(\alpha). \quad (6.13)$$

Com isso, para um dado Hamiltoniano independente do tempo $\hat{H}$, as funções peso apresentam um simples fator de fase dependente do tempo, fazendo com que $\Psi(t) \longrightarrow e^{-iEt} \Psi$

como esperado. A propagação foi feita utilizando o Método de Crank-Nicholson [132] sendo, portanto, simétrica.

6.1.2 Conservação da Norma

Além do limite estático, é preciso mostrar também que a Eq. (6.6) também conserva a norma durante a propagação das equações de movimento. Esta propriedade pode ser identificada em qualquer aproximação para a função de onda desde que esta obedeça à equação variacional de movimento, Eq. (1.20), ou seja, torne a ação estacionária. Assim, a forma discretizada da equação GHW dependente do tempo, Eq. (6.10), assume implicitamente que as funções de onda iniciais são normalizadas e, portanto, que a norma é conservada durante toda a propagação,

$$\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = \int d\alpha \int d\alpha' f^*(\alpha, t) S(\alpha, \alpha', t) f(\alpha', t) \quad (6.14)$$

Dessa maneira, usando o fato de que $S(\alpha, \alpha', t)$, Eq. (6.8) e Eq. (6.10), pode-se mostrar que

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = 0, \quad (6.15)$$

estabelecendo, assim, a conservação da norma no esquema GHW dependente do tempo, Fig. 6.1. Dessa maneira, resta mostrar como resolver numericamente a Eq. (6.10), assunto da seção seguinte.

6.1.3 Solução Numerica da Equação GHW Dependente do Tempo

A Seção 6.1.2 mostrou que a Eq. (6.10) tem sua norma conservada,

$$N = \sum_{\alpha\alpha'} f_{\alpha}^* S_{\alpha\alpha'} f_{\alpha'}. \quad (6.16)$$

Assim, o cálculo da raiz quadrada da matriz de recobrimento $\mathbf{S}$ é dado por

$$S_{\alpha\alpha'} = \sum_{\gamma} R_{\alpha\gamma} R_{\gamma\alpha'} \quad (6.17)$$

na qual, $\mathbf{S}$ and $\mathbf{R}$ são Hermitianas e conseqüentemente a norma, Eq. (6.16), pode ser reescrita como

$$N = \sum_{\gamma} F_{\gamma}^* F_{\gamma}, \quad (6.18)$$

na qual

$$\vec{F} = \mathbf{R}\vec{f}. \quad (6.19)$$

A motivação por trabalhar com $\vec{F}$ está no fato de que este vetor satisfaz a condição de normalização de maneira formalmente mais simples em comparação com o vetor original $\vec{f}$. Com isto, é fácil transformar a equação GHW dependente do tempo, Eq. (6.10), em uma equação de movimento para $\vec{F}$:

$$\left[\mathbf{M} + i \frac{\partial}{\partial t} \right] \vec{F} = 0 \quad (6.20)$$

na qual

$$\mathbf{M} = \mathbf{R}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{R}^{-1} - \left(i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R} \right) \mathbf{R}^{-1}. \quad (6.21)$$

Usando $\mathbf{R}^{\dagger} = \mathbf{R}$ e $\mathbf{A}^{\dagger} = \mathbf{A} - i\partial\mathbf{S}/\partial t$ pode-se mostrar que $\mathbf{M}^{\dagger} = \mathbf{M}$.

Dessa forma, a solução numérica da equação de movimento, Eq. (6.20), para $\vec{F}$ pode ser calculada usando um método de propagação como o de Crank-Nicholson, Seção 3.5, que é unitário e tem precisão até segunda ordem no tempo:

$$\left[\mathbf{1} + \frac{i\Delta t}{2} \mathbf{M} \right] \vec{F}(t + \Delta t) = \left[\mathbf{1} - \frac{i\Delta t}{2} \mathbf{M} \right] \vec{F}(t), \quad (6.22)$$

na qual $\mathbf{M}$ é obtido para o tempo $t + \Delta t/2$. Uma vez calculada a evolução temporal de $\vec{F}$, basta obter as funções peso dependentes do tempo fazendo $\vec{f} = \mathbf{R}^{-1} \vec{F}$.

Este procedimento foi aplicado pela primeira no estudo do valor esperado do operador r e das probabilidades de ionização do átomo de Hooke, com e sem os efeitos de memória.

6.2 Átomo de Hooke

O formalismo GCM-TDDFT apresentado na Seção 6.1 foi aplicado pela primeira vez no estudo do átomo de Hooke [237]. O átomo de Hooke é um sistema de dois elétrons interagentes confinados por um potencial harmônico de simetria esférica [238, 239],

$$\left[-\frac{\nabla_1^2 + \nabla_2^2}{2} + \frac{k(t)}{2} (r_1^2 + r_2^2) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - i\frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = 0. \quad (6.23)$$

Assim, o átomo de Hooke se parece, em muitos aspectos, com o átomo de Hélio. Mas, a principal diferença seja, talvez, a substituição do potencial nuclear por um potencial harmônico, o que trás a vantagem de permitir que a respectiva Equação de Schrödinger de dois corpos associados seja separada em coordenadas de centro de massa e relativas. Com isso, a Equação de Schrödinger pode ser resolvida até mesmo para o caso dependente do tempo [124, 128, 238, 239]. Dessa maneira, o átomo de Hooke constitui um laboratório teórico bastante valioso, pois, permite comparar resultados aproximados, por exemplo, aqueles obtidos com TDDFT ou GCM-TDDFT, com resultados numericamente exatos da Equação de Schrödinger completa do sistema [237]. Ainda no âmbito da DFT, pode-se medir diretamente a qualidade das aproximações para o potencial de troca e correlação por meio de sua comparação com termo de interação entre elétrons do sistema real.

Por outro lado, além de possibilitar a solução analítica da respectiva Equação de Schrödinger, o potencial harmônico do átomo de Hooke também faz com que este sistema

não possui estado contínuo, impedindo-o, portanto, de ser ionizado. Obviamente, esta característica impossibilita uma comparação direta entre energias de ionização [240, 230, 241, 242], sejam elas seqüenciais ou não-seqüenciais, Fig. 3.2. Apesar disto, este modelo de sistema continua sendo bastante útil, por exemplo, no estudo da dinâmica de elétrons correlacionados tais como processos de excitações simples e duplas e, dessa forma, o átomo de Hooke é considerado um guia importante no desenvolvimento e análise de novas metodologias [243, 244].

Afim de estudar os efeitos da ação de um *laser* intenso sobre o átomo de Hooke, sua constante de mola foi modulada da seguinte maneira:

$$k(t) = [1 + As(t) \sin(\omega t)]k_0, \quad (6.24)$$

na qual, k_0 é a constante da mola para o estado fundamental, A e ω são a amplitude e a freqüência das oscilações repectivamente, e $s(t)$ é uma função que define a “forma do pulso”, também chamada de função envelope. Tal modulação produz uma oscilação da densidade eletrônica que poderia resultar em ionização caso fosse produzida em um sistema real, ou seja, com contínuo.

Assim, o GCM-TDDFT foi aplicado no estudo do valor esperado do operador r para o átomo de Hooke, uma das propriedades observáveis que podem ser expressas como funcional da densidade,

$$\langle r(t) \rangle = \int d^3r n(\mathbf{r}, t) r(t). \quad (6.25)$$

No entanto, existem outras propriedades observáveis que podem ser úteis no estudo da dinâmica de elétrons correlacionados, como é o caso das probabilidades de ionização, Eqs. (3.36), (3.37) e (3.38), por exemplo. Entretanto, apesar do teorema de Runge e Gross [98], Seção 3.1, garantir que todas as propriedades observáveis do sistema podem ser formalmente representadas como funcionais da densidade dependente do tempo, a forma

explícita de muitos destes funcionais é desconhecida, dificultando bastante o cálculo destas quantidades. As probabilidades de ionização são exemplos claros desta dificuldade, já que são representadas em termos da função de onda de muitos corpos, restando a alternativa de aproximar sua forma como funcional da densidade, Seção 3.6.

Outra alternativa comum, embora sem justificativas formais, é assumir o determinante de Slater Kohn-Sham, Φ^{KS} , como uma aproximação para a função de onda completa do sistema interagente, Ψ , nas Eqs. (3.36) à (3.38) [245], ou seja,

$$P_{\text{KS}}^0(t) = \frac{1}{2} \int_{r_1 < R} d^3 r_1 \int_{r_2 < R} d^3 r_2 |\Phi^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 \quad (6.26)$$

$$P_{\text{KS}}^{2+}(t) = \frac{1}{2} \int_{r_1 > R} d^3 r_1 \int_{r_2 > R} d^3 r_2 |\Phi^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 \quad (6.27)$$

$$P_{\text{KS}}^{1+}(t) = 1 - P_{\text{KS}}^0(t) - P_{\text{KS}}^{2+}(t), \quad (6.28)$$

Claramente, esta é uma aproximação pobre, já que os orbitais Kohn-Sham usados na montagem do determinante de Slater foram designados para reproduzir a densidade correta do sistema interagente e não para servirem de aproximação para sua função de onda total. Assim, não surpreende que as probabilidades P_{KS}^0 , P_{KS}^{1+} e P_{KS}^{2+} não sejam capazes de capturar a essência dos processos de ionização dupla não-seqüencial do átomo de Hélio [230].

Diante disto, um método capaz de fornecer aproximações de qualidade para a função de onda de muitos corpos seria bastante conveniente. Entretanto, este método ainda precisa ser computacionalmente viável mesmo para sistemas com muitos elétrons. É justamente neste contexto que um método tal como o GCM-TDDFT pode atuar contribuindo efetivamente com uma aproximação de qualidade para a função de onda de muitos corpos [237].

Capítulo 7

Resultados e Discussões

Os Capítulos 5.3 e 6.1 apresentaram as bases formais da união do GCM com a DFT e com a TDDFT, respectivamente. As características de cada enlace permitiram inferir sobre suas possíveis vantagens e até mesmo desvantagens frente a outras aproximações e formalismos. Uma análise como esta, entretanto, não pode ser completa sem comparar resultados fornecidos pelo GCM-DFT e GCM-TDDFT com resultados de outras aproximações e formalismos equivalentes.

Sendo assim, a primeira Seção deste Capítulo, Seção 7.1, mostra as energias totais calculadas com o GCM-DFT para o estado fundamental e para o primeiro estado excitado singlete e triplete dos átomos da série isoeletrônica do Hélio. Em seguida, apresentam-se os resultados obtidos com a aplicação do GCM-TDDFT no estudo do átomo de Hooke, obtendo valores esperados do operador r e probabilidades de ionização, Seção 7.2.

7.1 Caso Estático

Nesta Seção, encontram-se os valores de energias totais dos átomos da série isoeletrônica do Hélio no estado fundamental obtidos com GCM-DFT a partir das Eqs. (5.20) e (5.21), e no primeiro estado excitado singlete, Eqs. (5.24) e (5.25), e triplete, Eqs. (5.26) e (5.27). A principal diferença entre as configurações destes sistemas nos três

estados (fundamental, excitado singlete e excitado triplete) é expressa pela diferença nas respectivas equações, que foram desenvolvidas com base na configuração de cada estado. Além disto, os determinantes de Slater Kohn-Sham, usados como *input* em cada cálculo GCM-DFT, foram preparados especificamente para o estado de interesse, ou seja, os orbitais monoelétrônicos Kohn-Sham para os sistemas no estado fundamental, foram obtidos com cálculos Kohn-Sham para os sistemas configurados neste estado. A mesma situação é repetida nos outros casos, ou seja, os orbitais dos estados excitados singlete e triplete foram obtidos com cálculos Kohn-Sham configurados para cada estado.

Os cálculos Kohn-Sham para cada valor previamente estabelecido da coordenada geradora foram efetuados utilizando o programa *opmks*, dentro do qual foi introduzida a coordenada geradora resultando nos respectivos orbitais monoelétrônicos Kohn-Sham. Em seguida, estes orbitais foram usados como *input* em um programa responsável por construir os *kernels* e resolver a equação GHW.

Uma malha de 5 coordenadas geradoras igualmente espaçadas foi adotada. Como mencionado no Capítulo 5.3, uma malha com apenas 5 pontos para discretizar as Eqs. (5.8) e (5.17) pode parecer extremamente pequena, além de pouco densa. Entretanto, malhas maiores não melhoram significativamente os resultados, enquanto malhas mais densas podem até piorá-los. Isto pode ocorrer porque usando malhas muito densas os valores das coordenadas geradoras tornam-se muito próximos uns dos outros gerando orbitais Kohn-Sham muito parecidos. Como estes orbitais entram na construção dos determinantes de Slater (*kernels* de energia e recobrimento), Eq. (5.9), estes passam a ter colunas (ou linhas) muito parecidas entre si causando problemas de dependência linear, principalmente quando da inversão do *kernel* de recobrimento, Eq. (5.14), procedimento necessário para resolver a Eq. (5.19).

7.1.1 Estado Fundamental

Visando assegurar uma implementação do GCM-DFT idêntica àquela da Ref. [227], a primeira tarefa foi reproduzir seus resultados, Tabelas 7.1 e 7.2. O passo seguinte foi analisar o resultado da utilização dos vários conjuntos de pontos (ou malhas de integração) que podem ser formados variando o valor do ponto inicial da malha, a quantidade de pontos e o intervalo entre eles. Além disto, cada uma destas diferentes malhas ainda pode ser utilizada com diferentes implementações da coordenada geradora dentro do Hamiltoniano Kohn-Sham e com diferentes aproximações para o potencial de troca e correlação. Sendo assim, a quantidade de malhas que podem ser geradas com estas opções é bastante grande (e isto, para cada um dos oito átomos que compõem esta série isoeletrônica do Hélio).

As Tabelas 7.3 e 7.4 mostram as malhas que produziram os valores de energias totais GCM-DFT mais precisos para duas aproximações do potencial de troca e correlação, LDA(VWN5) e B88LYP, respectivamente. Estes valores são comparados com resultados não-relativísticos obtidos a partir de funções de onda numericamente exatas (cálculos do tipo CI com muitos determinantes de Slater para dois elétrons) [228]. Em ambos os casos, a coordenada geradora, α , multiplica a parte de troca, E_x , da energia de troca e correlação, E_{xc} , variando-se o valor inicial dos pontos da malha e o espaçamento entre eles. As Tabelas 7.5 e 7.6 fazem o mesmo tipo de análise que as duas anteriores, mas com a diferença de que a coordenada geradora, α , multiplica, agora, a energia de correlação, E_c .

O fato de que a coordenada geradora pode ser introduzida no Hamiltoniano Kohn-Sham, modificando quaisquer dos seus termos, fez surgir a pergunta de qual seria o comportamento do formalismo GCM-DFT nos casos em que a coordenada geradora modifica outro termo que não o de troca e correlação. Assim, a última Tabela referente ao estudo do estado fundamental, Tabela 7.7, mostra os resultados obtidos com implementação da coordenada geradora multiplicando o potencial externo, v_{ext} .

Tabela 7.1: Reprodução das energias totais para os átomos da série isoeletrônica do Hélio, Tabela I da Ref. [227], com $\alpha E_x + E_c$; $E_x = \text{LDA}$, $E_c = 0$ e $\alpha = 0/0, 5/1/1, 5/2$. Energias em a.u.

	$-E^{\text{GCM-DFT}}[227]$	$-E^{\text{GCM-DFT}}(*)$
He	2,871	2,781
Li ¹⁺	7,244	7,244
Be ²⁺	13,62	13,62
B ³⁺	22,00	22,00
C ⁴⁺	32,37	32,37
N ⁵⁺	44,75	44,75
O ⁶⁺	59,12	59,12
F ⁷⁺	75,50	75,50

* Cálculo realizado neste trabalho.

Tabela 7.2: Reprodução dos valores esperados do operador r^n para o átomo de Hélio, Tabela II da Ref. [227]. Energias em a.u.

n	$\langle r^n \rangle_{\text{GCM-DFT}}[227]$	$\langle r^n \rangle_{\text{GCM-DFT}}(*)$
-2	5,74	5,74
-1	1,66	1,66
0	1,00	1,00
1	0,928	0,928
2	1,16	1,16

* Cálculo realizado neste trabalho.

Tabela 7.3: Energias totais para o estado fundamental dos átomo da série isoeletrônica do Hélio. Terceira coluna: resultados GCM-DFT usando LDA(VWN5) [44, 77] e $\alpha E_x + E_c$ com diferentes malhas de integração. Quarta coluna: resultados não-relativísticos numericamente exatos [228]. Energias em a.u.

	Malha	$-E^{\text{GCM-DFT}}$	$-E_{\text{exato}}$
He	{4,5/5/5,5/6/6,5}	2,890	2,904
Li ¹⁺	{-1/-0,5/0/1/0,5}	7,250	7,280
Be ²⁺	{5/5,5/6/6,5/7}	13,63	13,66
B ³⁺	{2,5/3/3,5/4/4,5}	22,02	22,03
C ⁴⁺	{3,5/4/4,5/5/5,5}	32,38	32,41
N ⁵⁺	{0/1,5/3/4,5/6}	44,78	44,78
O ⁶⁺	{1/1,5/2/2,5/3}	59,15	59,15
F ⁷⁺	{0/0,5/1/1,5/2}	75,55	75,53

Tabela 7.4: Energias totais para o estado fundamental dos átomo da série isoeletrônica do Hélio. Terceira coluna: resultados GCM-DFT usando B88LYP [48, 47] e $\alpha E_x + E_c$ com diferentes malhas de integração. Quarta coluna: resultados não-relativísticos numericamente exatos [228]. Energias em a.u.

	Malha	$-E^{\text{GCM-DFT}}$	$-E_{\text{exato}}$
He	{1,5/2/2,5/3/3,5}	2,873	2,904
Li ¹⁺	{3,5/4/4,5/5/5,5}	7,252	7,280
Be ²⁺	{1/1,5/2/2,5/3}	13,62	13,66
B ³⁺	{2/2,5/3/3,5/4}	22,00	22,03
C ⁴⁺	{2,5/3/3,5/4/4,5}	32,38	32,41
N ⁵⁺	{2/2,5/3/3,5/4}	44,77	44,78
O ⁶⁺	{3/3,5/4/4,5/5}	59,13	59,15
F ⁷⁺	{0/1,5/3/4,5/6}	75,51	75,53

Tabela 7.5: Energias totais para o estado fundamental dos átomo da série isoeletrônica do Hélio. Terceira coluna: resultados GCM-DFT usando LDA(VWN5) [44, 77] e $E_x + \alpha E_c$ com diferentes malhas de integração. Quarta coluna: resultados não-relativísticos numericamente exatos [228]. Energias em a.u.

	Malha	$-E^{\text{GCM-DFT}}$	$-E_{\text{exato}}$
He	{-6/0/6/12/18}	2,872	2,904
Li ⁺	{6/7/8/9/10}	7,251	7,280
Be ²⁺	{-1/0/1/2/3}	13,66	13,66
B ³⁺	{-5/1/7/13/19}	22,03	22,03
C ⁴⁺	{-5/1/7/13/19}	32,41	32,41
N ⁵⁺	{-3/1/5/9/13}	44,78	44,78
O ⁶⁺	{-5/0/5/10/15}	59,15	59,15
F ⁷⁺	{-4/1/6/11/16}	75,53	75,53

Tabela 7.6: Energias totais para o estado fundamental dos átomo da série isoeletrônica do Hélio. Terceira coluna: resultados GCM-DFT usando B88LYP [48, 47] e $E_x + \alpha E_c$ com diferentes malhas de integração. Quarta coluna: resultados não-relativísticos numericamente exatos [228]. Energias em a.u.

	Malha	$-E^{\text{GCM-DFT}}$	$-E_{\text{exato}}$
He	{-8/0/8/16/24}	2,863	2,904
Li ¹⁺	{-5/0/5/10/15}	7,242	7,280
Be ²⁺	{-1/0/1/2/3}	13,66	13,66
B ³⁺	{-5/0/5/10/15}	22,02	22,03
C ⁴⁺	{-5/0/5/10/15}	32,37	32,41
N ⁵⁺	{-5/0/5/10/15}	44,77	44,78
O ⁶⁺	{6/7/8/9/10}	59,16	59,15
F ⁷⁺	{-2/-1/0/1/2}	75,53	75,53

Tabela 7.7: Energias totais para o estado fundamental dos átomo da série isoeletrônica do Hélio. Terceira coluna: resultados GCM-DFT usando B88LYP [48, 47] e αv_{ext} com diferentes malhas de integração. Quarta coluna: resultados não-relativísticos numericamente exatos [228]. Energias em a.u.

	Malha	$-E^{\text{GCM-DFT}}$	$-E_{\text{exato}}$
He	{1,15/1,2/1,25/1,3/1,35}	2,874	2,904
Li ¹⁺	{1,2/1,25/1,3/1,35/1,4}	7,248	7,280
Be ²⁺	{0,75/0,8/0,85/0,9/0,95}	13,66	13,66
B ³⁺	{0,8/0,85/0,9/0,95/1}	22,00	22,03
C ⁴⁺	{1,25/1,3/1,35/1,4/1,45}	32,40	32,41
N ⁵⁺	{1,15/1,2/1,25/1,3/1,35}	44,75	44,78
O ⁶⁺	{1,15/1,2/1,25/1,3/1,35}	59,14	59,15
F ⁷⁺	{1/1,05/1,1/1,15/1,2}	75,50	75,53

A análise das Tabelas 7.3 a 7.7 revela que em todos os casos nos quais a coordenada geradora, α , multiplica o termo de troca, Tabelas 7.3 e 7.4, a precisão dos resultados é maior em comparação com aqueles obtidos na Ref. [227], independentemente da aproximação escolhida para o potencial de troca e correlação, e da malha de integração (conjuntos de valores de α).

Nos casos em que α multiplica a energia de correlação, Tabelas 7.5 e 7.6, também nota-se um aumento da precisão dos resultados, para todos os átomos da série, quando comparados com aqueles obtidos na Ref. [227]. Entretanto, este aumento foi pouco significativo, Tab. 7.5, ou até aquém do esperado, Tab. 7.6, principalmente para o átomo de Hélio, usando LDA(VWN5) ou B88LYP, respectivamente.

Quando a coordenada geradora multiplica o potencial externo, αv_{ext} , utilizando B88LYP, Tabela 7.7, também observa-se um aumento da precisão dos resultados em comparação com os da Ref. [227]. No entanto, este aumento é menor em comparação com a implementação em que a coordenada geradora multiplica o termo de troca, utilizando também B88LYP, Tabela 7.4.

Confrontando, agora, dados obtidos para diferentes aproximações para o potencial de troca e correlação, Tabelas 7.3 com 7.4 e Tabelas 7.5 com 7.6, percebe-se que dentro do formalismo GCM-DFT, o uso de funcionais LDA apresenta melhores resultados que aqueles obtidos com GGA.

A malha de integração utilizada nos cálculos está diretamente ligada à qualidade dos resultados. Algumas características acerca dos valores das malhas (valores de α) chamam a atenção, como por exemplo, o fato de que o conjunto de valores de α para o caso αv_{ext} usando B88LYP, Tab. 7.7, apresenta uma variação bem menor em comparação com outras implementações da coordenada geradora, e na maioria das vezes o valor da coordenada geradora deve ser igual ou maior que um, $\alpha \geq 1$. Outro fato que chama atenção diz respeito a presença de valores negativos de α nos casos $\alpha E_x + E_c$, Tabelas 7.3 e 7.4, bastante menos freqüentes que nos casos $E_x + \alpha E_c$, Tabelas 7.5 e 7.6. Além disto, a magnitude dos valores de α nestes casos também é visivelmente diferente.

Estas características decorrem, em parte, das particularidades de cada termo modificado pela coordenada geradora dentro do Hamiltoniano Kohn-Sham. Por exemplo, a magnitude dos valores de α quando este multiplica o termo de troca é, em geral, menor quando comparada com magnitude dos valores de α quando este multiplica o termo de correlação. Isto acontece porque a contribuição dos efeitos de troca para a energia total é bem maior que a contribuição dos efeitos de correlação. Assim, as deformações produzidas pelos valores de α nos orbitais Kohn-Sham para $\alpha E_x + E_c$ são maiores em comparação com as deformações produzidas pelos valores de α para $E_x + \alpha E_c$, caracterizando uma diferença na varredura do espaço variacional entre os dois casos. Vale lembrar que, caso

dois determinantes de Slater Kohn-Sham sejam muito parecidos, ou seja, que o conjunto de valores de α escolhido não seja capaz de estabelecer uma diferença significativa entre os determinantes (malha muito densa, por exemplo), problemas de dependência linear pode surgir.

Este mesmo tipo de análise pode estendido para o caso em que a coordenada geradora multiplica o potencial externo, αv_{ext} , Tabela 7.7. Neste caso, os valores de α estão em torno de um, podendo oscilar pouco em comparação com outras implementações, pois, a contribuição do potencial externo para a energia total é grande e uma leve modificação desse potencial provoca uma grande modificação nos orbitais Kohn-Sham e conseqüentemente nos determinantes de Slater. Exemplo da magnitude das deformações que uma leve mudança no valor de α quando este multiplica o potencial externo pode provocar nos orbitais Kohn-Sham, é o fato de que, adotando valores de α “muito” menores que um, por exemplo, $\alpha \leq 0,5$, o potencial externo fica tão fraco que este não consegue mais manter o elétron ligado ao sistema. Por outro lado, fazendo α “muito” maiores que um, por exemplo, $\alpha \geq 1,5$, o potencial externo é forte o suficiente para colapsar o elétron no núcleo.

Além das energias, a solução da Equação Griffin-Hill-Wheeler, Eq. (5.19), para um conjunto de coordenadas geradoras qualquer, fornece as funções peso, $f(\alpha)$, as quais, em conjunto com os respectivos determinantes de Slater Kohn-Sham (ou funções geradoras), $\Phi(\alpha; \mathbf{r})$, permite, através das Eq. (5.18), estabelecer uma aproximação para a função de onda de muitos corpos do sistema sob estudo no estado em o orbitais foram construídos.

A seguir, são mostrados alguns exemplos destas funções obtidas dentro do formalismo GCM-DFT:

- He no estado fundamental com $\alpha E_x + E_c$ (LDA(VWN5)) e $\alpha = \{4, 5/5/5, 5/6/6, 5\}$, Tabela 7.3:

$$\Psi_0^{\text{He}} = 0,207\Phi_{\alpha=4,5} - 0,200\Phi_{\alpha=5} - 0,478\Phi_{\alpha=5,5} + 0,774\Phi_{\alpha=6} - 0,299\Phi_{\alpha=4,5}$$

- N^{5+} no estado fundamental com $\alpha E_x + E_c$ (B88LYP) e $\alpha = \{2/2, 5/3/3, 5/4\}$, Tabela 7.4:

$$\Psi_0^{\text{N}^{5+}} = -0,073\Phi_{\alpha=2} + 0,384\Phi_{\alpha=2,5} - 0,707\Phi_{\alpha=3} + 0,565\Phi_{\alpha=3,5} - 0,167\Phi_{\alpha=4}$$

- Li^{1+} no estado fundamental com $E_x + \alpha E_c$ (LDA(VWN5)) e $\alpha = \{6/7/8/9/10\}$, Tabela 7.5:

$$\Psi_0^{\text{Li}^{1+}} = 0,287\Phi_{\alpha=6} - 0,742\Phi_{\alpha=7} + 0,594\Phi_{\alpha=8} - 0,114\Phi_{\alpha=9} - 0,026\Phi_{\alpha=10}$$

- B^{3+} no estado fundamental com $E_x + \alpha E_c$ (B88LYP) e $\alpha = \{-5/0/5/10/15\}$, Tabela 7.6:

$$\Psi_0^{\text{B}^{3+}} = -0,121\Phi_{\alpha=-5} + 0,171\Phi_{\alpha=0} + 0,388\Phi_{\alpha=5} - 0,815\Phi_{\alpha=10} + 0,377\Phi_{\alpha=15}$$

7.1.2 Estados Excitados

A Ref. [227] apontou a possibilidade do GCM-DFT poderia ser usado para calcular a energia de estados excitados (isto a partir de determinantes de Slater Kohn-Sham construídos para um dado estado excitado), bem como obter uma aproximação para a respectiva função de onda de muitos corpos e com ela calcular outras propriedades

observáveis do sistema sob estudo.

Assim, esta Seção mostra os resultados da aplicação do formalismo GCM-DFT na obtenção das energias do primeiro estado excitado singlete e triplete dos átomos da série isoeletrônica do Hélio. Esta aplicação segue o formato daquela efetuada para o estado fundamental, Seção 7.1.1. O primeiro passo consiste em incluir a coordenada geradora α no Hamiltoniano Kohn-Sham produzindo os orbitais monoeletrônicos para o estado de interesse, seja ele singlete ou triplete. Estes são os orbitais que entram na construção dos *kernels* de energia e recobrimento para cada um dos estados excitados, Eqs. (5.24) e (5.25) para o caso singlete e Eqs. (5.26) e (5.26) para o caso triplete. Em seguida, resolvendo as Eqs. (5.15) e (5.17) obtém-se uma aproximação para a mais baixa energia do estado excitado com a mesma simetria das funções geradoras e os valores discretos da função peso. Estas funções peso, juntamente com os determinantes de Slater Kohn-Sham, fornecem, através da Eq. (5.8), uma aproximação para a função de onda de muitos corpos do sistema no estado em que foi preparado.

Neste caso, foram estudadas as influências de diferentes malhas de integração, de duas aproximações para o potencial de troca e correlação e de três implementações diferentes para a coordenada geradora dentro do Hamiltoniano Kohn-Sham, Tabelas 7.8 à 7.18.

Tabela 7.8: Energias do primeiro estado excitado singlete, 2^1S , dos átomos da série isoeletrônica do Hélio. Segunda coluna: resultados GCM-DFT usando LDA(VWN5) [44, 77] e αE_{xc} para uma única malha de integração, $\alpha = \{2/2, 5/3/3, 5/4\}$. Terceira coluna: resultados numericamente exatos [246, 247]. Energias em a.u.

2^1S	$-E^{\text{GCM-DFT}}$	$-E_{\text{exato}}$
He	2,137	2,146
Li ¹⁺	5,028	5,042
Be ²⁺	9,170	9,181
B ³⁺	14,56	14,57
C ⁴⁺	21,20	21,21
N ⁵⁺	29,14	-
O ⁶⁺	38,25	-
F ⁷⁺	48,65	-

Tabela 7.9: Energias do primeiro estado excitado triplete, 2^3S , dos átomos da série isoeletrônica do Hélio. Segunda coluna: resultados GCM-DFT usando LDA(VWN5) [44, 77] e αE_{xc} para uma única malha de integração, $\alpha = \{2/2, 5/3/3, 5/4\}$. Terceira coluna: resultados numericamente exatos [246, 247]. Energias em a.u.

2^3S	$-E^{\text{GCM-DFT}}$	$-E_{\text{exato}}$
He	2,173	2,175
Li ¹⁺	5,109	5,104
Be ²⁺	9,294	9,289
B ³⁺	14,73	14,72
C ⁴⁺	21,42	21,41
N ⁵⁺	29,35	-
O ⁶⁺	38,55	-
F ⁷⁺	48,97	-

Tabela 7.10: Energias do primeiro estado excitado singlete, 2^1S , dos átomos da série isoeletrônica do Hélio. Segunda coluna: resultados GCM-DFT usando B88LYP [48, 47] e αE_{xc} para uma única malha de integração, $\alpha = \{2/2, 5/3/3, 5/4\}$. Terceira coluna: resultados numericamente exatos [246, 247]. Energias em a.u.

$1S$	$-E^{\text{GCM-DFT}}$	$-E_{\text{exato}}$
He	2,133	2,146
Li ¹⁺	5,027	5,042
Be ²⁺	9,170	9,181
B ³⁺	14,56	14,57
C ⁴⁺	21,20	21,21
N ⁵⁺	29,09	-
O ⁶⁺	38,24	-
F ⁷⁺	48,63	-

Tabela 7.11: Energias do primeiro estado excitado triplete, 2^3S , dos átomos da série isoeletrônica do Hélio. Segunda coluna: resultados GCM-DFT usando B88LYP [48, 47] e αE_{xc} para uma única malha de integração, $\alpha = \{2/2, 5/3/3, 5/4\}$. Terceira coluna: resultados numericamente exatos [246, 247]. Energias em a.u.

$3S$	$-E^{\text{GCM-DFT}}$	$-E_{\text{exato}}$
He	2,171	2,175
Li ¹⁺	5,110	5,104
Be ²⁺	9,294	9,289
B ³⁺	14,73	14,72
C ⁴⁺	21,45	21,41
N ⁵⁺	29,35	-
O ⁶⁺	38,54	-
F ⁷⁺	48,06	-

Tabela 7.12: Energias do primeiro estado excitado singlete, 2^1S , dos átomos da série isoeletrônica do Hélio. Segunda coluna: resultados GCM-DFT usando LDA(VWN5) [44, 77] e $\alpha E_x + E_c$ para uma única malha de integração, $\alpha = \{2/2, 5/3/3, 5/4\}$. Terceira coluna: resultados numericamente exatos [246, 247]. Energias em a.u.

$1S$	$-E^{\text{GCM-DFT}}$	$-E_{\text{exato}}$
He	2,137	2,146
Li ¹⁺	5,028	5,042
Be ²⁺	9,170	9,181
B ³⁺	14,56	14,57
C ⁴⁺	21,21	21,21
N ⁵⁺	29,06	-
O ⁶⁺	38,24	-
F ⁷⁺	48,64	-

Tabela 7.13: Energias do primeiro estado excitado triplete, 2^3S , dos átomos da série isoeletrônica do Hélio. Segunda coluna: resultados GCM-DFT usando LDA(VWN5) [44, 77] e $\alpha E_x + E_c$ para uma única malha de integração, $\alpha = \{2/2, 5/3/3, 5/4\}$. Terceira coluna: resultados numericamente exatos [246, 247]. Energias em a.u.

$3S$	$-E^{\text{GCM-DFT}}$	$-E_{\text{exato}}$
He	2,173	2,175
Li ¹⁺	5,109	5,104
Be ²⁺	9,294	9,289
B ³⁺	14,73	14,72
C ⁴⁺	21,41	21,41
N ⁵⁺	29,36	-
O ⁶⁺	38,58	-
F ⁷⁺	48,69	-

Tabela 7.14: Energias do primeiro estado excitado singlete, 2^1S , dos átomos da série isoeletrônica do Hélio. Segunda coluna: resultados GCM-DFT usando B88LYP [48, 47] e $\alpha E_x + E_c$ para uma única malha de integração, $\alpha = \{2/2, 5/3/3, 5/4\}$. Terceira coluna: resultados numericamente exatos [246, 247]. Energias em a.u.

$1S$	$-E^{\text{GCM-DFT}}$	$-E_{\text{exato}}$
He	2,134	2,146
Li ¹⁺	5,036	5,042
Be ²⁺	9,169	9,181
B ³⁺	14,56	14,57
C ⁴⁺	21,20	21,21
N ⁵⁺	29,10	-
O ⁶⁺	38,24	-
F ⁷⁺	48,63	-

Tabela 7.15: Energias do primeiro estado excitado triplete, 2^3S , dos átomos da série isoeletrônica do Hélio. Segunda coluna: resultados GCM-DFT usando B88LYP [48, 47] e $\alpha E_x + E_c$ para uma única malha de integração, $\alpha = \{2/2, 5/3/3, 5/4\}$. Terceira coluna: resultados numericamente exatos [246, 247]. Energias em a.u.

$3S$	$-E^{\text{GCM-DFT}}$	$-E_{\text{exato}}$
He	2,171	2,175
Li ¹⁺	5,110	5,104
Be ²⁺	9,294	9,289
B ³⁺	14,73	14,72
C ⁴⁺	21,45	21,41
N ⁵⁺	29,35	-
O ⁶⁺	38,54	-
F ⁷⁺	48,06	-

Tabela 7.16: Energias do primeiro estado excitado singlete, 2^1S , dos átomos da série isoeletrônica do Hélio. Segunda coluna: resultados GCM-DFT usando LDA(VWN5) [44, 77] e $E_x + \alpha E_c$ para uma única malha de integração, $\alpha = \{5/6/7/8/9\}$. Terceira coluna: resultados numericamente exatos [246, 247]. Energias em a.u.

1S	$-E^{\text{GCM-DFT}}$	$-E_{\text{exato}}$
He	2,146	2,146
Li ¹⁺	5,029	5,042
Be ²⁺	9,170	9,181
B ³⁺	14,57	14,57
C ⁴⁺	21,31	21,21
N ⁵⁺	29,41	-
O ⁶⁺	38,27	-
F ⁷⁺	48,69	-

Tabela 7.17: Energias do primeiro estado excitado triplete, 2^3S , dos átomos da série isoeletrônica do Hélio. Segunda coluna: resultados GCM-DFT usando LDA(VWN5) [44, 77] e $E_x + \alpha E_c$ para uma única malha de integração, $\alpha = \{-1/1/3/5/7\}$. Terceira coluna: resultados numericamente exatos [246, 247]. Energias em a.u.

3S	$-E^{\text{GCM-DFT}}$	$-E_{\text{exato}}$
He	2,172	2,175
Li ¹⁺	5,106	5,104
Be ²⁺	9,307	9,289
B ³⁺	14,48	14,72
C ⁴⁺	21,43	21,41
N ⁵⁺	29,46	-
O ⁶⁺	38,48	-
F ⁷⁺	49,08	-

Tabela 7.18: Energias do primeiro estado excitado singlete, 2^1S , dos átomos da série isoeletrônica do Hélio. Segunda coluna: resultados GCM-DFT usando B88LYP [48, 47] e $E_x + \alpha E_c$ para uma única malha de integração, $\alpha = \{3/4/5/6/7\}$. Terceira coluna: resultados numericamente exatos [246, 247]. Energias em a.u.

1S	$-E^{\text{GCM-DFT}}$	$-E_{\text{exato}}$
He	2,145	2,146
Li ¹⁺	5,037	5,042
Be ²⁺	9,179	9,181
B ³⁺	14,57	14,57
C ⁴⁺	21,21	21,21
N ⁵⁺	29,12	-
O ⁶⁺	38,24	-
F ⁷⁺	48,63	-

Tabela 7.19: Energias de excitação do He e Li¹⁺, do estado fundamental para o estado $2s$ singlete, 2^1S , e triplete, 2^3S . Terceira coluna: resultados TDDFT usando ALDA para v_{xc} e trantando f_{xc} de forma exata [248]. Quarta coluna: resultados exatos obtidos com cálculo variacional não-relativístico [248]. Quinta coluna: resultados GCM-DFT usando B88LYP [48, 47] com $\alpha E_x + E_c$ e $\alpha = \{2/2, 5/3/3, 5/4\}$.

	transição	TDDFT-ALDA ^a	exato ^b	GCM-DFT ^c
He	$1s \rightarrow 2s : ^1S$	0,769	0,758	0,770
	$1s \rightarrow 2s : ^3S$	0,723	0,728	0,733
Li ¹⁺	$1s \rightarrow 2s : ^1S$	2,254	2,233	2,244
	$1s \rightarrow 2s : ^3S$	2,163	2,169	2,170

^a Usando 34 orbitais mais baixos não-ocupados.

As Tabelas 7.8 à 7.18 mostram as energias totais dos estados singlete e triplete, obtidas para três implementações diferentes da coordenada geradora (αE_{xc} , $\alpha E_x + E_c$ e $E_x + \alpha E_c$), dois funcionais de troca e correlação (LDA(VWN5) e B88LYP) e uma única malha de coordenadas geradoras, $\{2/2, 5/3/3, 5/4\}$. Sendo assim, estas opções combinadas geram 12 cálculos diferentes, entretanto, aproximações do tipo LYP fornecem energia de correlação igual a zero para sistemas de dois elétrons na configuração triplete. Este fato tem duas conseqüências para os resultados expostos neste trabalho. Primeiro, a implementação na qual a coordenada geradora multiplica o termo de correlação torna-se sem efeito quando o funcional B88LYP é usado como aproximação para o potencial de troca e correlação. A segunda é que as implementações αE_{xc} e $\alpha E_x + E_c$, utilizando B88LYP, fornecem resultado idênticos para a configuração triplete.

Diferentemente do que ocorreu no estado fundamental, no caso dos estados excitados foi possível estabelecer uma *única* malha de integração, $\alpha = \{2/2, 5/3/3, 5/4\}$, capaz de fornecer bons resultados para todos os átomos da série utilizando qualquer uma das aproximações para o potencial de troca e correlação adotadas, LDA(VWN5) ou B88LYP, e duas das três implementações escolhidas, αE_{xc} , e $\alpha E_x + E_c$. Esta é uma vantagem muito bem-vinda que o formalismo GCM-DFT apresenta, a qual não poderia ser exigida, *a priori*, dos cálculos com este formalismo utilizando diferentes implementações da coordenada geradora dentro do Hamiltoniano Kohn-Sham, nem tão pouco para diferentes aproximações do potencial de troca e correlação.

Desta forma, o único caso em que foi necessário estabelecer uma malha de integração diferente foi aquele no qual a coordenada geradora multiplica somente o termo de correlação do potencial, $E_x + \alpha E_c$. Aproveitando a experiência adquirida com a análise dos resultados para o estado fundamental, sabe-se que este fato deve-se à influência que o potencial de correlação tem sobre os orbitais Kohn-Sham, Seção 7.1.1. Assim, é razoável pensar que valores de coordenadas geradoras maiores devam ser necessários

quando o termo modificado por elas possui pouca contribuição na energia total do sistema sob estudo, pois, só assim é possível produzir uma diferença significativa entre os determinantes de Slater Kohn-Sham que formam a família de funções geradoras, $\{\Phi_i\}$.

De maneira geral, para qualquer implementação da coordenada geradora e aproximação para o potencial de troca e correlação, os resultados para a configuração triplete, 3S , são mais precisos em comparação com aqueles obtidos para a configuração singlete, 1S . Além disso, os resultados obtidos utilizando LDA(VWN5) para aproximar o potencial de troca e correlação são mais precisos em comparação com aqueles obtidos utilizando B88LYP, de maneira similar ao que ocorreu no estudo do estado fundamental.

A implementação que resultou em valores de energia mais precisos para o estado singlete foi aquela em que a coordenada geradora multiplica o termo de correlação. Esta característica também se manifesta no caso do estado triplete, embora menos pronunciada.

Assim, no estado triplete existe um grande equilíbrio no desvio dos resultados apresentados pela três implementações e pelas duas aproximações para o potencial de troca e correlação. Aliás, não se pode comparar as energias do estado triplete para diferentes implementações da coordenada geradora usando a aproximação B88LYP, pois, como mencionado, resultados GCM-DFT com $E_x + \alpha E_c$ e B88LYP não podem ser obtidos já que $E_c^{LYP} = 0$, fazendo ainda com que as implementações αE_{xc} e $\alpha E_x + E_c$ sejam idênticas.

Por fim, na Tabela 7.19, são comparadas energias de excitação para os átomos de He e Li^{1+} do estado fundamental para o primeiro estado excitado singlete e triplete de três fontes diferentes: (i) resultados obtidos com TDDFT usando ALDA para aproximar o potencial de troca e correlação, trantando o *kernel* de troca e correlação de forma exata e utilizando 34 orbitais mais baixos não-ocupados; (ii) resultados numericamente exatos obtidos com cálculo variacional não-relativístico e; (iii) resultados GCM-DFT usando B88LYP com $\alpha E_x + E_c$ e $\alpha = \{2/2, 5/3/3, 5/4\}$. A análise dos dados da Tabela 7.19

revela que o formalismo GCM-DFT aplicado ao primeiro estado excitado singlete, 1S , e triplete, 3S , do átomo de He e Li^{1+} fornece resultados, no mínimo, comparáveis àqueles obtidos com métodos mais sofisticados, como é o caso daqueles obtidos com TDDFT-ALDA (f_{xc} tratado exatamente), principalmente, levando em conta que somente dez orbitais ocupados foram utilizados no cálculo GCM-DFT.

Assim como no caso do estado fundamental, o formalismo GCM-DFT também possibilita obter uma aproximação para a função de onda de muitos corpos dos estados excitados. A seguir são mostrados alguns exemplos destas funções

- Átomo de Berílio no estado 1S com $\alpha E_x + E_c$ (LDA(VWN5)), Tabela 7.12:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -0,146\Phi_{\alpha=2} - 0,017\Phi_{\alpha=2,5} + 0,601\Phi_{\alpha=3} - 0,737\Phi_{\alpha=3,5} + 0,272\Phi_{\alpha=4}$$

- Átomo de Hélio no estado 3S com $\alpha E_x + E_c$ (B88LYP), Tabela 7.15:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -0,340\Phi_{\alpha=2} + 0,677\Phi_{\alpha=2,5} - 0,598\Phi_{\alpha=3} + 0,258\Phi_{\alpha=3,5} - 0,043\Phi_{\alpha=4}$$

- Átomo de Lítio no estado 3S com $E_x + \alpha E_c$ (LDA(VWN5)), Tabela 7.17:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -0,260\Phi_{\alpha=-1} + 0,520\Phi_{\alpha=1} + 0,095\Phi_{\alpha=3} - 0,722\Phi_{\alpha=5} + 0,363\Phi_{\alpha=7}$$

- Átomo de Carbono no estado 1S com $E_x + \alpha E_c$ (B88LYP), Tabela 7.18:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -0,212\Phi_{\alpha=3} + 0,722\Phi_{\alpha=4} + 0,625\Phi_{\alpha=5} - 0,081\Phi_{\alpha=6} + 0,194\Phi_{\alpha=7}$$

7.2 Caso Dinâmico

Esta Seção mostra os resultados obtidos com a aplicação do GCM-TDDFT [237] no estudo do valor esperado do operador r , Eq. 6.25, e das probabilidades de ionização do átomo de Hooke, Eqs. 3.36, 3.37 e 3.38.

De maneira similar ao caso estático, malhas com diferentes valores iniciais, espaçamento entre os pontos e tamanhos foram testadas, além de diferentes maneiras de implementar a coordenada geradora dentro do Hamiltoniano Kohn-Sham, agora dependente do tempo e com ALDA aproximando o potencial de troca e correlação. Esta análise levou à escolha de uma malha e de duas implementações diferentes da coordenada geradora, uma chamada de adiabática e outra de não-adiabática.

A densidade eletrônica do sistema foi submetida a oscilações paramétricas fortemente moduladas cuja constante de mola é dada pela Eq. (6.24). A função $s(t)$ possui a forma de um trapézio no qual a parte inicial implica numa oscilação de amplitude A que é linearmente crescente e que dura 2 ciclos, a seguir, a segunda parte do trapézio faz com que a oscilação tenha amplitude constante por mais 5 ciclos e, por fim, a terceira parte do trapézio determina que amplitude da oscilação será linearmente decrescente por outros 2 ciclos, até atingir zero novamente.

Neste trabalho, foram considerados dois valores para a amplitude, $A = \{0,10 \text{ e } 0,25\}$, e dois para a frequência, $\omega = \{1,9 \text{ e } 2,0\}$ (próximas, portanto, da mais baixa frequência de ressonância do sistema, $\omega_0 = 1.95 \text{ a.u.}$ para $k_0 = 1$), totalizando quatro possíveis combinações de amplitudes e frequências para serem analisadas. Qualquer destas combinações provocam oscilações da densidade eletrônica do sistema com amplitudes moduladas mantendo a simetria esférica inicial. O valor de Δt estabelecido para a propagação foi de $2 \times 10^{-3} \text{ fs}$.

Quatro diferentes propriedades observáveis do sistema, valor esperado do operador r e probabilidades de ionização, P^0 , P^{1+} e P^{2+} , foram calculadas. Os resultados numericamente exatos, Apêndice 6.2, são comparados na Seção 7.2.1 com cálculos TDDFT-ALDA,

na Seção 7.2.2 com cálculos GCM-DFT adiabáticos e, por fim, na Seção 7.2.3, os resultados exatos são comparados com resultados GCM-TDDFT não-adiabáticos, ou seja, que incluem efeitos de memória. Todos os cálculos GCM-TDDFT foram efetuados utilizando ALDA somente para troca como aproximação para o potencial de troca e correlação e um único conjunto de parâmetros de deformação, $\alpha = \{0/1/2/3/4\}$. Por fim, é feita uma análise da função peso ao longo do tempo que permite entender melhor o comportamento do sistema quando a oscilação da sua densidade é fortemente modulada, Seção 7.2.4.

7.2.1 ALDA x Exato

As Figs. 7.1, 7.2, 7.3 e 7.4 mostram uma comparação entre cálculos ALDA e exatos para o valor esperado de r e probabilidades de ionização P^0 , P^{1+} e P^{2+} , respectivamente, do átomo de Hooke para quatro diferentes combinações de intensidade e frequência.

Figura 7.1: Valor esperado de r para quatro diferentes combinações de intensidade e frequência. As linhas tracejadas representam o cálculo ALDA e as linhas sólidas representam o resultado exato.

Figura 7.2: Probabilidade de ionização P^0 para quatro diferentes combinações de intensidade e frequência. As linhas tracejadas representam o cálculo ALDA e as linhas sólidas representam o resultado exato.

Figura 7.3: Probabilidade de ionização P^{1+} para quatro diferentes combinações de intensidade e frequência. As linhas tracejadas representam o cálculo ALDA e as linhas sólidas representam o resultado exato.

Figura 7.4: Probabilidade de ionização P^{2+} para quatro diferentes combinações de intensidade e frequência. As linhas tracejadas representam o cálculo ALDA e as linhas sólidas representam o resultado exato.

Analisando os gráficos das Figs. 7.1 à 7.4, pode-se perceber que as propriedades obtidas a partir da solução exata do sistema apresentam um modo de pulsação da amplitude das oscilações, característica presente em todos os gráficos mostrados nesta tese. Sua origem física está na dinâmica das excitações simples e duplas que se superpõem, aparecendo de maneira particularmente pronunciada no átomo de Hooke. Isto se deve à presença do potencial harmônico, que torna a separação dos níveis eletrônicos neste sistema quase equidistantes, amplificando o acoplamento entre as possíveis excitações.

No entanto, deve-se chamar atenção ao fato de que a ALDA falha completamente ao tentar reproduzir as oscilações sofridas pela densidade do sistema, apresentando oscilações de amplitude constante mesmo após o fim do pulso. Apesar da ALDA ser reconhecidamente pobre no que diz respeito a reprodução de excitações diferentes daquelas presentes no espectro monoelétrônico Kohn-Sham, como é o caso das excitações duplas, a magnitude da diferença que os cálculos ALDA apresentam em comparação com os resultados exatos é surpreendente.

7.2.2 GCM Adiabático x Exato

No intuito de melhorar a descrição dos resultados obtidos com ALDA utilizando o formalismo GCM-TDDFT, adotou-se a seguinte implementação da coordenada geradora dentro do Hamiltoniano Kohn-Sham:

$$v_{Hxc}(\mathbf{r}, t) = (\alpha - 1)v_H[n(\mathbf{r}, t)] + \alpha v_{xc}^{\text{ALDA}}[n(\mathbf{r}, t)]. \quad (7.1)$$

Desta maneira, fazendo $\alpha = 1$ tem-se o funcional ALDA puro. Por outro lado, fazendo $\alpha = 0$ o potencial de troca e correlação desaparece deixando o primeiro termo, com sinal negativo, cancelar o potencial de Hartree do Hamiltoniano Kohn-Sham e, assim, além do termo de energia cinética, somente o potencial harmônico sobrevive. Com isto, descreve-se melhor o cenário em que um dos elétrons do sistema está distante do centro fazendo com que o elétron remanescente sinta somente o potencial harmônico. Devido ao erro de auto-interação, a ALDA não descreve esta situação corretamente, enquanto o potencial de troca e correlação deformado de acordo com a Eq. 7.1, com $\alpha = 0$, cancela este erro.

As Figs. 7.5 à 7.8 comparam valores esperados de r e probabilidades de ionização P^0 , P^{1+} e P^{2+} exatos com aqueles obtidos com o GCM-TDDFT adiabático, para o átomo de Hooke, nas mesmas quatro combinações de intensidade e frequência da seção anterior.

Escolhendo um conjunto de parâmetros de deformação $\alpha = \{0, 1, 2, 3, 4\}$ e aproximando o potencial de troca e correlação com ALDA somente para troca, os resultados obtidos com a versão adiabática do formalismo GCM-TDDFT mostram-se melhores que os cálculos ALDA puro. Entretanto, esta melhora é pouco significativa e somente percebida devido a um prenúncio de modulação em $20 < t < 40$ fs, mas que logo após torna-se constante como nos cálculos ALDA puros.

Uma possível explicação para este comportamento pode ser encontrada, novamente, no potencial harmônico, que, ao impedir a ionização dos elétrons, faz com que o erro

Figura 7.5: Valor esperado de r para quatro diferentes combinações de intensidade e frequência. As linhas tracejadas representam o cálculo GCM-TDDFT e as linhas sólidas representam o resultado exato.

Figura 7.6: Probabilidade de ionização P^0 para quatro diferentes combinações de intensidade e frequência. As linhas tracejadas representam o cálculo GCM-TDDFT e as linhas sólidas representam o resultado exato.

Figura 7.7: Probabilidade de ionização P^{1+} para quatro diferentes combinações de intensidade e frequência. As linhas tracejadas representam o cálculo GCM-TDDFT e as linhas sólidas representam o resultado exato.

Figura 7.8: Probabilidade de ionização P^{2+} para quatro diferentes combinações de intensidade e frequência. As linhas tracejadas representam o cálculo GCM-TDDFT e as linhas sólidas representam o resultado exato.

de auto-interação, imbutido na Eq. (7.1), seja subestimado. Assim, espera-se que um tratamento análogo, feito sobre um sistema real, apresente resultados mais precisos frente à implementação mostrada na Eq. (7.1).

Para melhorar os resultados para o átomo de Hooke mostrados até aqui, é preciso, portanto, ir além da Eq. (7.1) como ver-se-á na próxima Seção.

7.2.3 GCM Não-adiabático x Exato

Como mencionado na introdução do Capítulo 6.1, uma das três dificuldades que o estudo de fenômenos não-lineares apresenta é a inclusão dos efeitos de memória e retardamento, cruciais para uma descrição eficaz deste tipo de processo tais como ionizações e excitações múltiplas.

Assim, na versão chamada de não-adiabática do formalismo GCM-TDDFT, α entra no Hamiltoniano Kohn-Sham da seguinte maneira:

$$v_{Hxc}(\mathbf{r}, t) = \left\{ (\alpha - 1)v_H[n(\mathbf{r}, t)] + \alpha v_{xc}^{\text{ALDA}} \left[n \left(\mathbf{r}, t - \frac{\alpha T}{8} \right) \right] \right\}, \quad (7.2)$$

na qual, $T = 2\pi/\omega$ corresponde a um ciclo da constante de mola.

Esta escolha de implementação da coordenada geradora faz com que a aproximação para o potencial de troca e correlação seja calculada no tempo t usando densidades de tempos passados com α determinando quão distante no passado são tais densidades e, assim, diz-se que o potencial tem *memória*. Escolhendo novamente um conjunto de parâmetros de deformação $\alpha = \{0, 1, 2, 3, 4\}$, inclui-se densidades de, no máximo, metade de um ciclo do *laser* no passado, ou seja, as densidades incluídas na dependência do potencial vêm de momentos (tempos) equidistantes do passado do sistema. Para $\alpha = 0$, a densidade usada no cálculo de $v_{Hxc}(\mathbf{r}, t)$ é local e adiabática, ou seja, trata-se de um cálculo TDDFT-ALDA padrão. Por outro lado, quando $\alpha \neq 0$, seja 1, 2, 3 ou 4 neste caso, o potencial $v_{Hxc}(\mathbf{r}, t)$ é calculado com uma densidade que vem do passado, mas não

de qualquer tempo no passado e sim de um tempo $t - \frac{\alpha T}{8}$. Para $\alpha = 1$, por exemplo, a densidade considerada no cálculo é a do tempo $t - \frac{T}{8}$, ou seja, a densidade referente a um atraso de fase de 45° no potencial de troca e correlação deformado. Já quando $\alpha = 2$, a densidade usada é aquela referente a um atraso de fase de 90° e assim por diante, até que para $\alpha = 4$, o potencial de troca e correlação deformado é calculado usando a densidade correspondente a um atraso de fase de 180° .

Figura 7.9: Valor esperado de r com memória para quatro diferentes combinações de intensidade e frequência. As linhas tracejadas representam o cálculo GCM-TDDFT e as linhas sólidas representam o resultado exato.

Figura 7.10: Probabilidade de ionização P^0 com memória para quatro diferentes combinações de intensidade e frequência. As linhas tracejadas representam o cálculo GCM-TDDFT e as linhas sólidas representam o resultado exato.

Figura 7.11: Probabilidade de ionização P^{1+} com memória para quatro diferentes combinações de intensidade e frequência. As linhas tracejadas representam o cálculo GCM-TDDFT e as linhas sólidas representam o resultado exato.

Figura 7.12: Probabilidade de ionização P^{2+} com memória para quatro diferentes combinações de intensidade e frequência. As linhas tracejadas representam o cálculo GCM-TDDFT e as linhas sólidas representam o resultado exato.

Os resultados mostrados nas Figs. 7.9 à 7.12 foram calculados para o mesmo conjunto de amplitudes e frequências que nas seções anteriores. Pode-se perceber que os resultados obtidos com a versão não-adiabática do GCM-TDDFT, Eq. (7.2), apresentam uma excelente concordância com os resultados exatos. Existe uma melhora significativa com relação aos resultados ALDA e GCM-TDDFT adiabático. Isto ocorre tanto para $\langle r(t) \rangle$, no qual a forte modulação da amplitude das oscilações da densidade eletrônica é bem reproduzida para as quatro combinações de amplitudes e frequências estudadas, quanto para as probabilidades P^i , que apresentam melhoras substanciais especialmente para grandes amplitudes como $A = 0.25$.

7.2.4 As Funções Peso

Assim como no caso estático, a solução da equação GHW dependente do tempo, decorrente da união do GCM com a TDDFT, Eq. (6.6), fornece as funções peso, responsáveis por dizer qual a contribuição que cada determinante de Slater Kohn-Sham da família de funções geradoras, tem na aproximação para a função de onda de muitos corpos dependente do tempo, Eq. (6.1).

No intuito de analisar esta contribuição, plotou-se o módulo ao quadrado das funções peso $|f(\alpha, t)|^2$, mostradas na Fig. 7.13 para o cálculo não-adiabático GCM-TDDFT com $A = 0.10$ e $\omega = 1.90$.

Figura 7.13: Evolução temporal do módulo da função peso ao quadrado para a malha de valores de $\alpha = \{0/1/2/3/4\}$

Focando a atenção nos dois casos em que $\alpha = 2$ e 4 , que correspondem a um atraso de fase de 90° e de 180° , respectivamente, na densidade usada para calcular a potencial de

troca e correlação deformado, observa-se que $|f(2, t)|^2$ decai fortemente após $t \approx 50$ fs, ou seja, logo após o fim do pulso. O contrário acontece para $|f(4, t)|^2$, que experimenta um aumento logo após o fim do pulso. Atuando em conjunto, a contribuição dos dois respectivos determinantes, $\Phi_{\alpha=2}$ e $\Phi_{\alpha=4}$, produz a modulação da amplitude das oscilações da densidade eletrônica, observada nas Figs. de 7.1 à 7.12, com o nó em $t \approx 50$ fs. A supressão da amplitude acontece quando a contribuição de $\Phi_{\alpha=2}$, responsável por simular os efeitos dissipativos. Por outro lado, o aumento da amplitude também em $t \approx 50$ fs, deve-se à contribuição de $\Phi_{\alpha=4}$ que simula um comportamento elástico do sistema.

Com isso, é possível entender porque o GCM-TDDFT não-adiabático apresenta resultados muito melhores que aqueles obtidos com GCM-TDDFT adiabático, pois os efeitos de memória podem ser facilmente introduzidos na TDDFT através da Eq. (7.2).

Capítulo 8

Conclusão

Nesta tese, o Método da Coordenada Geradora aliado à Teoria do Funcional da Densidade, combinação introduzida na Ref. [227], teve sua aplicação ao estado fundamental do átomos da série isoeletrônica do Hélio estendida ao estudo de diferentes conjuntos de coordenadas geradoras, diferentes aproximações para o funcional de troca e correlação e diferentes maneiras de se implementar a coordenada geradora dentro do Hamiltoniano Kohn-Sham. Além disto, o GCM-DFT foi ainda aplicado, pela primeira vez, no estudo dos estados excitados singlete, 2^1S , e triplete, 2^3S , do mesmo conjunto de sistemas estudado no estado fundamental, explorando, igualmente, várias malhas de integração, aproximações para o potencial de troca e correlação e implementações da coordenada geradora.

O formalismo GCM-DFT mostra-se computacionalmente viável, fornecendo bons resultados para o estado fundamental, com precisão superior inclusive aqueles alcançados na Ref. [227]. Tais resultados mostram-se dependentes da escolha de uma malha de integração (conjunto de coordenadas geradoras) adequada, bem como da implementação adotada para a coordenada geradora dentro do Hamiltoniano Kohn-Sham. No caso dos estados excitados, os resultados são ainda mais animadores, pois a precisão dos resultados é comparável aquela obtida com cálculos TDDFT-ALDA. Mais além, o formalismo GCM-DFT possibilita estabelecer uma malha de integração universal para diferentes classes de

sistemas em diferentes estados, utilizando diferentes aproximações para o potencial de troca e correlação e opções de implementação da coordenada geradora discutidas nesta tese. Esta é uma característica importante do GCM-DFT que viabiliza e estimula sua utilização, assim como o fato de seus resultados serem comparáveis àqueles obtidos com TDDFT-ALDA.

Além das energias totais de muitos corpos, o GCM-DFT fornece ainda uma aproximação variacional para a função de onda de muitos corpos em termos das funções peso e dos respectivos determinantes de Slater Kohn-Sham contruídos para cada coordenada geradora. Esta aproximação pode ser usada no cálculo de outras propriedades observáveis do sistema.

Ainda nesta tese, as bases formais do GCM-DFT foram estendidas aos fenômenos dependentes do tempo, resultando no GCM-TDDFT. Este formalismo foi aplicado com sucesso no estudo das oscilações paramétricas fortemente moduladas da densidade eletrônica do átomo de Hooke e estudadas por meio do valor esperado do operador r . Tais modulações são impossíveis de serem descritas com ALDA ou qualquer outro formalismo não-retardado GCM-TDDFT, ou seja, sem efeitos de memória. Em contraste, o GCM-TDDFT não-adiabático (que inclui os efeitos de memória) mostra-se capaz de reproduzir bem estes efeitos.

Assim, esta primeira aplicação do GCM-TDDFT mostra que o formalismo constitui uma alternativa viável, pois fornece resultados bem próximos dos exatos; flexível, uma vez que α pode ser interpretado como qualquer parâmetro do sistema modificando qualquer termo do Hamiltoniano; e computacionalmente simples ao exigir poucos determinantes de Slater Kohn-Sham (apenas 5 em todas as aplicações mostradas nesta tese). Além disto, assim como no caso estático, o GCM-TDDFT fornece uma aproximação variacional para a função de onda de muitos corpos dependente do tempo em termos das funções peso e dos respectivos determinantes de Slater Kohn-Sham para cada coordenada geradora. Estas funções de onda foram usadas na obtenção de probabilidades de excitação, fornecendo

resultados de qualidade significativa.

Desta forma, o GCM-TDDFT constitui uma maneira simples, eficiente e promissora de incluir os efeitos de memória nas aproximações para o potencial de troca e correlação (efeitos estes cruciais na descrição da dinâmica de processos não-lineares), além dos efeitos associados com excitações duplas que não podem ser descritos por cálculos TDDFT com ALDA. Tendo em vista o fato que qualquer aproximação da DFT estática escolhida para o potencial de troca e correlação, quando usada na TDDFT resulta adiabática, é de se esperar que a utilização de aproximações como GGAs, MGGA's e funcionais híbridos devam apresentar melhoras significativas nos resultados, já que qualquer uma destas aproximações leva em conta efeitos de não-localidade espacial, ignorados pela LDA.

Esta característica deve-se ao fato de que o GCM-TDDFT possibilita introduzir uma grande variedade de deformações no Hamiltoniano Kohn-Sham dependente do tempo, as quais podem ser escolhidas de modo que removam parte do erro de auto-interação e incluam efeitos de memória e retardamento de maneira simples. O sucesso do GCM-TDDFT depende, portanto, da escolha das deformações de acordo com as particularidades físicas e necessidades do problema escolhido. Acredita-se, no entanto, que devido à flexibilidade e simplicidade computacional, o GCM-TDDFT pode ser uma aproximação valiosa para uma grande variedade de aplicações na Química e na Física.

Entretanto, um julgamento mais profundo e completo, tanto da atuação do GCM-DFT na obtenção de propriedades observáveis, quanto da sua versão dependente do tempo, o GCM-TDDFT, na descrição da dinâmica eletrônica de processos não-lineares, requer outros testes, não somente estendendo a aplicação destes formalismos a sistemas realísticos, mas também explorando outras alternativas de funcionais, malhas e implementações da coordenada geradora.

Capítulo 9

Perspectivas Futuras

A idéia de unir o GCM à DFT é bastante recente e esta tese apresenta os primeiros resultados de uma análise sistemática e abrangente desta nova metodologia no estudo dos estados fundamental e excitados dos átomos da série isoeletrônica do Hélio. Entretanto, há ainda a necessidade de entender melhor como o GCM-DFT comporta-se frente a outras maneiras de implementar a coordenada geradora dentro do Hamiltoniano Kohn-Sham. Sob este ponto de vista, talvez, uma das mais simples alternativas a serem exploradas seja estender a implementação da coordenada geradora adotada no caso dependente do tempo, Eq. (7.1), para o caso independente do tempo, além da realização de cálculos GCM-DFT para o átomo de Hooke.

Por outro lado, como a coordenada geradora fornece graus de liberdade adicionais às coordenadas do sistema sob estudo, é possível imaginar um *ansatz*, similar ao da Eq. (5.8), para a matriz densidade ou, ainda, para a própria densidade. Além disto, parece tentadora a idéia de introduzir deformações causadas pela coordenada geradora também na parte angular das funções semente, tanto de forma isolada quanto em conjunto com as deformações introduzidas na parte radial estudadas nesta tese.

A união do GCM com a TDDFT, metodologia denominada GCM-TDDFT, é ainda mais recente que a sua análoga independente do tempo e esta tese apresenta os resultados da primeira aplicação do GCM-TDDFT no estudo do átomo de Hooke submetido a

fortes oscilações paramétricas. Obviamente, a inclusão da dependência temporal amplia bastante as possibilidades de aplicação do formalismo GCM-TDDFT e, levando em conta a qualidade dos resultados obtidos no estudo do átomo de Hooke (principalmente devido a inclusão dos efeitos de memória), é animador pensar na extensão das perspectivas futuras, estabelecidas para o GCM-DFT nos parágrafos anteriores, ao caso dependente do tempo. Exemplo claro desta idéia seria aplicar o GCM-TDDFT não-adiabático, de maneira idêntica ao que foi feito para o átomo de Hooke nesta tese, em sistemas reais como a própria série isoeletrônica do átomo de Hélio, usada no caso independente do tempo. Aplicações mais ambiciosas passam pela descrição de distâncias de ligação, ângulos de torção e diedros, além de transporte de elétrons em sistemas moleculares.

No entanto, o sucesso de qualquer uma destas aplicações está diretamente ligado às características de cada um dos formalismos que formam a base do GCM-(TD)DFT. Assim, entender melhor o papel da função peso parece ser uma necessidade inerente ao GCM-(TD)DFT, pois o avanço de outras aplicações do GCM no estudo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas, tais como o GCM-HF e GCM-DF, também depende disto. Resta dizer ainda que o GCM tem a possibilidade de fornecer um ponto de vista completamente novo sobre a inclusão de efeitos quânticos que escapam às aproximações envolvidas no contexto da (TD)DFT, ampliando e aprofundando, assim, a compreensão das suas propriedades.

Por fim, a partir dos dados contidos nesta tese e artigos referentes ao assunto [227, 229, 237], a aplicação dos formalismos GCM-(TD)DFT no estudo de sistemas maiores e, portanto, com mais de dois elétrons é, certamente, um dos caminhos que mais chama a atenção. Porém, este é, sem dúvida, um grande desafio, pois mesmo no caso de átomos, os obstáculos computacionais não são triviais apesar de transponíveis. No entanto, como todos os desafios científicos, eles serão, também, superados um dia.

Referências Bibliográficas

- [1] WEINBERG, S., Four golden lessons. **Nature** v. 426, p. 389, 2003.
- [2] PARTINGTON, J. R., **A Short History of Chemistry.**, 3. ed. Londres: Macmillan, 1937. 428 p.
- [3] HELMHOLTZ, H. VON, On the modern development of Faraday's conception of electricity., **J. Chem. Soc.** v. 39, p. 277-304, 1881.
- [4] MENDELEEV, D., Ueber die beziehungen der eigenschaften zu den atomgewichten der elemente., **Z. Chem.** v. 12, p. 405-406, 1869.
- [5] BRUSH, S. G., The development of the kinetic theory of gases I., **Ann. Sci.**, v. 13, p. 188-198, 1957. *id.* The development of the kinetic theory of gases II., **Ann. Sci.**, v. 13, p. 273-282, 1957. *id.* The development of the kinetic theory of gases III., **Ann. Sci.**, v. 14, p. 188-196, 1958.
- [6] RÖNTGEN, W. C., Ueber eine neue art von strahlen., **Sitzungsberichte Würzburger Physik-med. Gesellschaft** v. 137, p. 132-141, 1895. Tradução: Arthur Stanton "On a new kind of rays.", **Nature** v. 53, p. 274-276, 1896.
- [7] BECQUEREL, H., Sur les radiations émises par phosphorescence., **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences** v. 122, p. 420-421, 1896.
- [8] ANDERSON, D. L., **The Discovery of the Electron.**, Princeton: Van Nostrand Reinhold, 1963, 138 p.
- [9] PLANCK, M., Entropy and temperature of radiant heat., **Ann. Physik**, v. 1, p. 719-737, 1896. *id.* On the Improvement of Wien's Equation for the Spectrum ou Über eine Verbesserung der Wienschen Spektralgleichung., **Verhandl. Deutsch. Phys. Ges.**, v. 2, p. 202-204, 1900. *id.* Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum ou On the Law of Distribution of Energy in the Normal Spectrum., **Verh. Deutsch. Phys. Ges.**, v. 2, p. 237-245, 1900.
- [10] EINSTEIN, A., Über einen die erzeugung und verwandlung des liches betreffenden heuristischen gesichtspunkt., **Ann. Physik**, v. 17, p. 132-148, 1905.
- [11] RUTHERFORD, E., The scattering of alpha and beta-particles by matter and the structure of atoms., **Phil. Mag.**, v. 21, p. 669-688, 1911.

-
- [12] BOHR, N., On the construction of atoms and molecules. Part I., **Phil. Mag.**, v. 26, p. 1-25, 1913. *id.* On the construction of atoms and molecules. Part II: Systems containing only a single nucleus., **Phil. Mag.**, v. 26, p. 476-502, 1913. *id.* On the construction of atoms and molecules. Part III., **Phil. Mag.**, v. 26, p. 857-875, 1913.
- [13] BOHR, N., Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete?, **Phys. Rev.**, v. 48, p. 696-702, 1935.
- [14] de BROGLIE, L., Ondes et quanta., **Comp. Rend. Ac. Sci.**, v. 177, p. (507,548,630), 1923. *id.* A Tentative theory of light quanta., **Phil. Mag.**, v. 47, p. 446-458, 1924. *id.* Recherches sur la théorie des quanta., **Ann. Phys.**, v. 3, p. 22-128, 1925.
- [15] BORN, M., Über quantenmechanik., **Z. Physik**, v. 26, p. 379-395, 1924. (primeiro uso do termo mecânica quântica).
- [16] HEISENBERG, W., Über quantentheoretische umdeutung kinematischer und mechanischer beziehungen., **Z. Physik**, v. 33, p. 879-893, 1925.
- [17] BORN, M. e JORDAN, P., Zur quantenmechanik., **Z. Physik**, v. 34, p. 858-888, 1925.
- [18] BORN, M.; HEISENBERG, W. e JORDAN, P., Zur quantenmechanik II., **Z. Physik**, v. 35, p. 557-615, 1926.
- [19] SCHÖDINGER, E., Quantisierung als eigenwertproblem (erste mitteilung)., **Ann. Physik**, v. 79, p. 361-376, 1926. *id.* Quantisierung als eigenwertproblem (zweite mitteilung)., **Ann. Physik**, v. 79, p. 489-527, 1926. *id.* Quantisierung als Eigenwertproblem (dritte mitteilung)., **Ann. Physik**, v. 80, p. 437-490, 1926. *id.* Quantisierung als eigenwertproblem (vierte mitteilung)., **Ann. Physik**, v. 81, p. 109-139, 1926.
- [20] SCHÖDINGER, E., Über das verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen quantenmechanik zu der meinen, **Ann. Phys.**, v. 79, p. 734-756, 1926.
- [21] DIRAC, P. A. M., On the theory of quantum mechanics., **Proc. R. Soc. London A**, v. 112, p. 661-667, 1926. *id.* The physical interpretation of the quantum dynamics., **Proc. R. Soc. London A**, v. 113, p. 621-641, 1927. *id.* The quantum theory of the electron., **Proc. R. Soc. London A**, v. 117, p. 610-624, 1928. *id.* The quantum theory of the electron. Part II., **Proc. R. Soc. London A**, v. 118, p. 351-360, 1928. *id.* Relativistic wave equations., **Proc. R. Soc. London, A**, v. 155, p. 447-459, 1936.
- [22] HARTREE, D. R., The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field., **Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 24, p. 89-132, 1928.
- [23] SLATER, J. C., The theory of complex spectra., **Phys. Rev.**, v. 34, p. 1293-1322, 1929.
-

-
- [24] CHADWICK, J., Possible existence of a neutron., **Nature**, v. 129, p. 312, 1932.
- [25] FERMI, E., A theory of β -rays., **Z. Physik**, v. 88, p. 161-177, 1934.
- [26] HAHN, O. e STRASSMANN, F., Über den nachweis und das erhalten der bei der bestrahlung des urans mittels neutronen entstehenden erdalkalimetalle., **Naturwiss**, v. 27, p. 11 e 89, 1939.
- [27] MEITNER, L. e FRISCH, O. T., Disintegration of uranium by neutrons: A new type of nuclear reaction., **Nature**, v. 143, p. 239-240, 1939.
- [28] BOHR, N., Disintegration of heavy nuclei., **Nature**, v. 143, p. 330-331, 1939.
- [29] FRISCH, O. e WHEELER, J. A., The discovery of fission., **Physics Today**, v. 56, p. 43-48, 1967.
- [30] WHEELER, J. A., The mechanism of fission., **Phys. Today**, v. 56, p. 49-52, 1967.
- [31] GROUEFF, S., **Manhattan Project: The untold story of the making of the atomic bomb**. Boston: Little, Brown & Co, 1967. 429 p.
- [32] GROVES, L., **Now it can be told: The story of the Manhattan Project**. New York: Harper, 1962. 464 p.
- [33] SMYTH, H. D., **Atomic energy for military purposes; the official report on the development of the atomic bomb under the auspices of the United States Government, 1940-1945**. Princeton: Princeton University Press, 1945. 308 p.
- [34] MESSIAH, A., **Quantum mechanics**. Amsterdam, Netherlands, 1966. 1152 p.
- [35] MORRISON, M. A., **Understanding quantum physics: A unser's manual**. Englewood Cliffs, NJ: Benjamin Cummings, 1990. 624 p.
- [36] SCHARFF, M., **Elementary Quantum Mechanics**. New York: John Wiley & Sons, 1969. 218 p.
- [37] DAVISSON, C. e GERMER, L. H., Diffraction of electrons by a crystal of nickel., **Phys. Rev.**, v. 30, p. 705-740, 1927.
- [38] LEVINE, I. N., **Quantum Chemistry**. Ed. 5. New Jersey: Prentice Hall, 2000. 739 p.
- [39] HANNA, M. W., **Quantum Mechanics in Chemistry**. Ed. 2. Menlo Park, CA: Benjamin Cummings, 1969. 278 p.
- [40] BOHR, N. e OPPENHEIMER, R., Zur Quantentheorie der Molekeln., **Ann. Physik**, v. 389, p. 457-484, 1927.
-

- [41] SZABO, A. e OSTLUND, N. S., **Modern Quantum Chemistry**. New York: McGraw-Hill, 1989. 480 p.
- [42] REDNER, S., Citations Statistics from 110 Years of Physical Review., **Phys. Today**, v. 58, p. 49-54, 2004.
- [43] HOHENBERG, P. e KOHN, W., Inhomogeneous Electron Gas., **Phys. Rev.**, v. 136, p. B864-B871, 1964.
- [44] KOHN, W. e SHAM, J. L., Self-consistent equations including exchange and correlation effects., **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.
- [45] PERDEW, J. P. e ZUNGER, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems., **Phys. Rev. B**, v. 23, p. 5048-5079, 1981.
- [46] BECKE, A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange., **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 5648-5652, 1993.
- [47] LEE, C., YANG, W. e PARR, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density., **Phys. Rev. B**, v. 37, p. 785-789, 1988.
- [48] BECKE, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior., **Phys. Rev. A**, v. 38, p. 3098-3100, 1988.
- [49] [http://www.cas.org/spotlight/bchem\(99-05\)/bchem\(99-05\).html](http://www.cas.org/spotlight/bchem(99-05)/bchem(99-05).html).
- [50] KOHN, W., Nobel lecture: electronic structure of matter—wave functions and density functionals., **Rev. Mod. Phys.**, v. 71, p. 1253-1266, 1999.
- [51] POPLE, J. A., Nobel Lecture: Quantum chemical models., **Rev. Mod. Phys.**, v. 71, p. 1267-1274, 1999.
- [52] GAUSSIAN 03, REVISION C.02, FRISH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY Jr., J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAN, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M. NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMPELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABICK, A. D.; RAGAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOŚŁOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.;

- FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C. e POPLE, J. A., Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [53] THOMAS, L. H., The calculation of atomic fields., **Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 23, p. 542-548, 1927.
- [54] FERMI, E., Un metodo statistiche per la determinazione di alcune proprieta dell'atomo., **Rend. Accad., Lincei**, 6, 602-607, 1927.
- [55] FERMI, E., A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements., **Z. Physik.**, v. 48, p. 73-79, 1928.
- [56] FERMI, E., Sulla deduzione statistica di alcune proprieta dell'atomo. Applicazione alla teoria del systema periodico degli elementi., **Rend. Accad., Lincei**, v. 7, p. 342-346, 1928.
- [57] FERMI, E., On quantization of perfect monatomic gases., **Z. Physik.**, v. 36, p. 902-910, 1926.
- [58] FERMI, E., in *Collected Papers of Enrico Fermi*, volume Vol. 1, page 186.
- [59] FERMI, E., in *Collected Papers of Enrico Fermi*, volume Vol. 1, page 592.
- [60] PARR, R. G. e YANG, W., **Density Functional Theory of Atoms and Molecules**. Oxford: Oxford University Press, 1989. 352 p.
- [61] von WEIZSÄCKER, C. F., Zur theorie der kernmassen., **Z. Physik**, v. 96, p. 431-458, 1935.
- [62] CONDON, E. U. e ODABAŞSI, H., **Atomic Structure**. Cambridge: Cambridge University Press, 1980. 676 p.
- [63] SLATER, J. C., A simplification of the Hartree-Fock method., **Phys. Rev.**, v. 81, p. 385-390, 1951. *id.*, Magnetic effects and the Hartree-Fock equation., **Phys. Rev.**, v. 82, p. 538-541, 1951. *id.*, Statistical exchange-correlation in the self-consistent field., **Adv. Quantum Chem.**, v. 6, p. 1-92, 1972.
- [64] CAPELLE, K., A bird's eye view of density-functional theory., **Braz. J. Phys.**, v. 36, p. 1318-1343, 2006.
- [65] LEVY, M., Electron densities in search of hamiltonians., **Phys. Rev. A**, v. 26, p. 1200-1208, 1982.
- [66] LIEB, E. H., Density functionals for Coulomb systems. In: FESHBACH, M. e SHIMONY, A. **Physics as Natural Phylosophy, Essay in Honor of Laszlo Tisza on his 75th Birthday**. Cambridge: MIT Press, 1982. p. 111-149.

-
- [67] ESCHRIG, H. e PICKETT, W. E., Density functional theory of magnetic systems revisited., **Solid State Commun.**, v. 118, p. 123-127, 2001.
- [68] CAPELLE, K. e VIGNALE, G., Nonuniqueness of the Potentials of Spin-Density-Functional Theory., **Phys. Rev. Lett.**, v. 86, p. 5546-5549, 2001.
- [69] ULLRICH, C. A., Nonuniqueness in spin-density-functional theory on lattices., **Phys. Rev. B**, v. 72, p. 073102-073106, 2005.
- [70] CAPELLE, K. e VIGNALE, G., Nonuniqueness and derivative discontinuities in density-functional theories for current-carrying and superconducting systems., **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 113106-113110, 2002.
- [71] ARGAMAN, N. e MARKOV, G., Thermodynamics as an alternative foundation for zero-temperature density-functional theory and spin-density-functional theory., **Phys. Rev. B**, v. 66, p. 052413-052417, 2002.
- [72] KOHN, W., SAVIN, W. e ULLRICH, C. A., Hohenberg-Kohn theory including spin magnetism and magnetic fields., **Int. J. Quantum Chem.**, v. 100, p. 20-21, 2004.
- [73] ALMBLADH, C. O. e VON BARTH, U., Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues., **Phys. Rev. B**, v. 31, p. 3231-3244, 1985.
- [74] KOHN, W., BECKE, A. D. e PARR, R. G., Density functional theory of electronic structure., **J. Chem. Phys.**, v. 100, p. 12974-12980, 1996.
- [75] von BARTH, U. e HEDIN, L., A local exchange-correlation potential for the spin polarized case I., **J. Phys. C**, v. 5, p. 1629-1642, 1972.
- [76] GUNNARSSON, O. e LUNDQVIST, B., Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism., **Phys. Rev. B**, v. 13, p. 4274-4298, 1976.
- [77] VOSKO, S. H., WILK, L. e NUSSAIR, M., Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis., **Can. J. Phys.**, v. 58, p. 1200-1211, 1980.
- [78] PERDEW, J. P., BURKE, K. e ERNZERHOF, M., Generalized gradient approximation made simple., **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.
- [79] STEPHENS, P. J., DEVLIN, F. J., CHABALOWSKI, C. F. e FRISCH, M. J., Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields., **J. Phys. Chem.**, v. 98, p. 11623-11627, 1994.
- [80] PERDEW, J. P., Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole., **Phys. Rev. Lett.**, v. 55, p. 1665-1668, 1985.
-

-
- [81] BECKE, A. D. e ROUSSEL, M. R., Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model., **Phys. Rev. A**, v. 39, p. 3761-3767, 1989.
- [82] PERDEW, J. P., KURTH, S., ZUPAN, A. e BLAHA, P., Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation., **Phys. Rev. Lett.**, v. 82, p. 2544-2547, 1999.
- [83] ERNZERHOF, M. e SCUSERIA, G. E., Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional., **J. Chem. Phys.**, v. 110, p. 5029-5036, 1999.
- [84] ADAMO, C. e BARONE, V., Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model., **J. Chem. Phys.**, v. 110, p. 6158-6170, 1999.
- [85] VIGNALE, G. e RASOLT, M., Density-functional theory in strong magnetic fields., **Phys. Rev. Lett.**, v. 59, p. 2360-2363, 1987. *id.* Current- and spin-density-functional theory for inhomogeneous electronic systems in strong magnetic fields., **Phys. Rev. B**, v. 37, p. 10685-10696, 1988.
- [86] THEOPHILOU, A., The energy density functional formalism for excited states., **J. Phys. C**, v. 12, p. 5419-5430, 1979.
- [87] PATHAK, R., Bound excited states within the density-functional formalism: The Levy functional., **Phys. Rev. A**, v. 29, p. 978-979, 1984.
- [88] KOHN, W., Density-functional theory for excited states in a quasi-local-density approximation., **Phys. Rev. A**, v. 34, p. 737-741, 1986.
- [89] GROSS, E. K. U., OLIVEIRA, L. N. e KOHN, W., Rayleigh-Ritz variational principle for ensembles of fractionally occupied states., **Phys. Rev. A**, v. 37, p. 2805-2808, 1988. *id.* Rayleigh-Ritz variational principle for ensembles of fractionally occupied states II., **Phys. Rev. A**, v. 37, p. 2809-2820, 1988.
- [90] OLIVEIRA, L. N., GROSS, E. K. U. e KOHN, W., Density-functional theory for ensembles of fractionally occupied states II: Application to the He atom., **Phys. Rev. A**, v. 37, p. 2821-2833, 1988.
- [91] PETERSILKA, M. e GROSS, E. K. U., Strong-field double ionization of Helium: A density-functional Perspective., **Laser Phys.**, v. 9, p. 105-114, 1996.
- [92] ANDREJKOVICS, I. e NAGY, Á., Excitation energies in density functional theory: comparison of several methods for the H_2O , N_2 , CO and C_2H_2 molecules., **Chem. Phys. Lett.**, v. 296, p. 489-493, 1998.
- [93] GÖRLING, A., Density-functional theory beyond the Hohenberg-Kohn theorem., **Phys. Rev. A**, v. 59, p. 3359-3374, 1999.
-

-
- [94] MARQUES, M. A. L.; ULLRICH, C. A.; NOGUEIRA, F.; RUBIO, A.; BURKE, K. e GROSS, E. K. U., **Time-dependent density functional theory**. Berlin Heidelberg: Springer, 2006. 591 p.
- [95] RAJAGOPAL, A. K. e CALLAWAY, J., Inhomogeneous electron gas., **Phys. Rev. B**, v. 7, p. 1912-1919, 1973.
- [96] Mac DONALD, A. H. e VOSKO, S. H., A relativistic density functional formalism., **J. Phys. C**, v. 12, p. 2977-2990, 1979.
- [97] APPEL, H. e GROSS, E. K. U., Static and Time-Dependent Many-Body Effects via Density-Functional Theory. In: GROTENDORST, J.; MARX, D. e MURAMATSU, A. **Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms**. Kerkrade, The Netherlands: John von Neumann Institute for Computing, NIC Series, v. 10. 2002. p. 255-268.
- [98] RUNGE, E. e GROSS, E. K. U., Density-functional theory for time-dependent systems., **Phys. Rev. Lett.**, v. 52, p. 997-1000, 1984.
- [99] BLOCH, F., Bremsvermögen von atomen mit mehreren elektronen., **Z. Physik.**, v. 81, p. 363-376, 1933.
- [100] DIRAC, P. A. M., Exchange phenomena in the Thomas atom., **Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 26, p. 376-385, 1930.
- [101] PEUKERT, V., A new approximation method for electron systems., **J. Phys. C**, v. 11, p. 4945-4956, 1978.
- [102] ZANGWILL, A. e SOVEN, P., Density-functional approach to local-field effects in finite systems: Photoabsortion in the rare gases., **Phys. Rev. A**, v. 21, p. 1561-1572, 1980.
- [103] DEB, B. M. e GHOSH, S. K., Schrödinger fluid dynamics of many-electron systems in a time-dependent density-functional framework., **Chem. Phys.**, v. 77, p. 342-348, 1982.
- [104] GHOSH, S. K. e DEB, B. M., Dynamic polarizability of many-electron systems within a time-dependent density-functional theory., **Chem. Phys.**, v. 71, p. 295-306, 1982.
- [105] BARTOLOTTI, L. J., Time-dependent extension of the Hohenberg-Kohn-Levy energy-density functional., **Phys. Rev. A**, v. 24, p. 1661-1667, 1981. *id.* Time-dependent Kohn-Sham density-functional theory., **Phys. Rev. A**, v. 26, p. 2243-2244, 1982. *id.* Variation-perturbation theory within a time-dependent Kohn-Sham formalism: An application to the determination of multipole polarizabilities, spectral sums, and dispersion coefficients., **Chem. Phys.**, v. 80, p. 5687-5695, 1984.
-

-
- [106] MARQUES, M. A. L. e GROSS, E. K. U., Time-dependent density functional theory. In: FIOLEHAIS, C., NOGUEIRA, F. e MARQUES, M. A. L. **A Primer in Density Functional Theory**. Berlin: Springer Lecture Notes in Physics, vol. 620, 2003. p. 144-184.
- [107] TISZAUER, D. e KULANDER, K. C., Self-consistent time-dependent, Hartree-Fock calculation for a reactive molecular collision., **Phys. Rev. A**, v. 29, p. 2909-2911, 1984.
- [108] COOPER, I. L., DICKINSON, A. S., SUR, S. K. e TA, C. T., Ab initio studies of collisions between Li^+ ions., **J. Phys. B**, v. 20, p. 2005-2023, 1987.
- [109] HENNE, A., LÜDDE, H. J., TOEPFER, A. e DREIZLER, R. M., Atomic basis calculations for the two-electron system Li^{2+} -H., **Phys. Lett. A**, v. 124, p. 508-509, 1987.
- [110] FRITSCH, W. e LIN, C. D., Two-electron description of electron transfer in $\text{He}^+ + \text{He}^+$ collisions., **Phys. Lett. A**, v. 123, p. 128-131, 1987.
- [111] READING, J. F. e FORD, A. L., Double ionization of helium by protons and antiprotons in the energy range 0.30 to 40 MeV., **Phys. Rev. Lett.**, v. 58, p. 543-546, 1987.
- [112] TANG, X., RUDOLPH, H. e LAMBROPOULOS, P., Nonperturbative time-dependent theory of helium in a strong laser field., **Phys. Rev. A**, v. 44, p. R6994-R6997, 1991.
- [113] MARQUES, M. A. L. e GROSS, E. K. U., Time-dependent density functional theory., **Annu. Rev. Phys. Chem.**, v. 55, p. 427-455, 2004.
- [114] FETTER, A. L. e WALECKA, J. D., **Quantum Theory of Many-Particle Systems**. New York: McGraw-Hill, 1971. 617 p.
- [115] YANG, W., Dynamic linear response of many-electron systems: An integral formulation of density-functional theory., **Phys. Rev. A**, v. 38, p. 5512-5519, 1988.
- [116] LEVINE, Z. H. e SOVEN, P., New approach to the solution of the time-dependent Boltzmann transport equation., **Phys. Rev. A**, v. 29, p. 625-635, 1984.
- [117] BARONI, S., GIANNOZZI, P. e TESTA, A., Green's function approach to linear response in solids., **Phys. Rev. Lett.**, v. 58, p. 1861-1864, 1987.
- [118] SENATORE, G. e SUBBASWAMY, K. R., Nonlinear response of closed-shell atoms in the density-functional formalism., **Phys. Rev. A**, v. 35, p. 2440-2447, 1987.
- [119] GRIMALDI, F., GRIMALDI-LECOURT, A. e DHARMA-WARDANA, M. W. C., Time-dependent density-functional theory of light absorption in dense plasma: Application to iron plasma., **Phys. Rev. A**, v. 32, p. 1063-1071, 1985.
-

-
- [120] VAN LEEUWEN, R., Mapping from densities to potentials in time-dependent density-functional theory., **Phys. Rev. Lett.**, v. 82, p. 3863-3866, 1999.
- [121] GROSS, E. K. U., DOBSON, J. F. e PETERSILKA, M., Density Functional Theory II. In: NALEWAJSKI, R. F. **Topics in Current Chemistry**. Berlin: Springer, v. 181, 1996. p. 81-172.
- [122] VIGNALE, G., Center of mass and relative motion in time dependent density-functional theory., **Phys. Rev. Lett.**, v. 74, p. 3233-3236, 1995.
- [123] VIGNALE, G., Sum rule for the linear density response of a driven electronic system., **Phys. Rev. A**, v. 209, p. 206-210, 1995.
- [124] HESSLER, P., PARK, J. e BURKE, K., Several theorems in time-dependent density-functional theory., **Phys. Rev. Lett.**, v. 82, p. 378-381, 1999.
- [125] MAITRA, N. T. e BURKE, K., Demonstration of initial-state dependence in time-dependent density-functional theory., **Phys. Rev. A**, v. 63, p. 42501-42508, 2001.
- [126] MAITRA, N. T., BURKE, K. e WOODWARD, C., Memory in time-dependent density-functional theory., **Phys. Rev. Lett.**, v. 89, p. 023002:1-023002:4, 2002.
- [127] MAITRA, N. T., Memory formulas for perturbations in time-dependent density-functional theory., **Int. J. Quant. Chem.**, v. 102, p. 573-581, 2005.
- [128] HESSLER, P., MAITRA, N. T. e BURKE, K., Correlation in time-dependent density-functional theory., **J. Chem. Phys.**, v. 117, p. 72-81, 2002.
- [129] GROSS, E. K. U. e KOHN, W., Local density-functional theory of frequency-dependent linear response., **Phys. Rev. Lett.**, v. 55, p. 2850-2852, 1985; Erratum: *ibid.* v. 57, p. 923-923, 1986.
- [130] DOBSON, J. F., Harmonic-Potential theorem: Implications for approximate many-body theories., **Phys. Rev. Lett.**, v. 73, p. 2244-2247, 1994.
- [131] QIAN, Z., CONSTANTINESCU, A. e VIGNALE, G., Solving the ultra-nonlocality problem in time dependent spin density functional theory., **Phys. Rev. Lett.**, v. 90, p. 066402:1-066402:4, 2003.
- [132] PRESS, W. H.; TEUKOLKY, S. A. V. W. T. e. F. P., *Numerical Recipes 2^a. ed.*, Cambridge, Cambridge University Press, 992p. 1992.
- [133] CASTRO, A., MARQUES, M. A. L. e RUBIO, A., Propagators for the time-dependent Kohn-Sham equations., **J. Chem. Phys.**, v. 121, p. 3425-3433, 2004.
- [134] KOSLOFF, R., Time-dependent quantum-mechanical methods for molecular dynamics., **J. Chem. Phys.**, v. 92, p. 2087-2100, 1988.
-

-
- [135] BAER, R. e GOULD, R., A method for *ab initio* nonlinear electron-density evolution., **J. Chem. Phys.**, v. 114, p. 3385-3392, 2001.
- [136] HOCHBRUCK, M. e LUBICH, C., On Krylov subspace approximations to the matrix exponential operator., **SIAM J. Num. Anal.**, v. 34, p. 1911-1925, 1997.
- [137] FEIT, M. D., FLECK, J. A. e STEIGER, A., Solution of the Schrödinger equation by a spectral method., **J. Chem. Phys.**, v. 47, p. 412-433, 1982.
- [138] FEIT, M. D. e FLECK, J. A., Solution of the Schrödinger equation by a spectral method II: Vibrational energy levels of triatomic molecules., **J. Chem. Phys.**, v. 78, p. 301-308, 1982.
- [139] SUGINO, O. e MIYAMOTO, Y., Density-functional approach to electron dynamics: Stable simulation under a self-consistent field., **Phys. Rev. B**, v. 59, p. 2579-2586, 2002. *ibid.* v. 66, p. 89901(E), 2002.
- [140] WATANABE, N. e TSUKADA, M., Efficient method for simulating quantum electron dynamics under time-dependent Kohn-Sham equation., **Phys. Rev. E**, v. 65, p. 036705:1-036705:6, 2002.
- [141] MAGNUS, W., On the exponential solution of differential equations for a linear operator., **Commun. Pure Appl. Math.**, v. 7, p. 649-673, 1954.
- [142] HOCHBRUCK, M. e LUBICH, C., On magnus integrators for time-dependent Schrödinger equations., **SIAM J. Num. Anal.**, v. 41, p. 945-963, 2003.
- [143] DRESCHER, M.; HENTSCHEL, M.; KIENBERGER, R.; TEMPEA, G.; SPIELMANN, C.; REIDER, G. A.; CORKUM, P. B. e KRAUSZ, F., X-ray pulses approaching the attosecond frontier., **Science**, v. 291, p. 1923-1927, 2001.
- [144] PAUL, P. M.; TOMA, E. S.; BREGER, P.; MULLOT, G.; AUGÉ, F.; BALCOU, P.; MULLER, H. G. E AGOSTINI, P., Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation., **Science**, v. 292, p. 1689-1692, 2001.
- [145] HENTSCHEL, M.; KIENBERGER, R.; SPIELMANN, C.; REIDER, G. A.; MILOSEVIC, N.; BRABEC, T.; CORKUM, P. B.; HEIZMANN, U.; DRESCHER, M. e KRAUSZ, F., Attosecond metrology., **Nature** (London), v. 414, p. 509-513, 2001.
- [146] KIENBERGER, R.; HENTSCHEL, M.; UIBERACKER, M.; SPIELMANN, C.; KITZLER, M.; SCRINZI, A.; WIELAND, M.; WETERWALBESLOH, T.; KLEINEBERG, U.; HEINZMANN, U.; DRESHER, M. e KRAUSZ, F., Steering attosecond electron wave packets withlight., **Science**, v. 297, p. 1144-1148, 2002.
- [147] DRESCHER, M.; HENTSCHEL, M.; KIENBERGER, R.; UIBERACKER, M.; YAKOVLEV, V.; SCRINZI, A.; WESTERWALBESLOH, T.; KLEINEBERG, U.; HEINZMANN, U. e KRAUSZ, F., Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy., **Nature** (London), v.419, p. 803-807, 2002.
-

-
- [148] KEINNERG, R.; GOULIELMAKIS, E.; UIBERACKER, M.; BALTUSKA, A.; YAKOVLEV, V.; BAMMER, F.; SCRINZI, A.; WESTERWALBESLOH, T.; KLEINEBERG, U.; HEINZMANN, U.; DRESCHER, M. e KRAUSZ, F., Atomic transient recorder., **Nature** (London), v. 427, p. 817-821, 2004.
- [149] WICKENHAUSER, M.; BURGDÖRFER, J.; KRAUSZ, F. e DRESCHER, M., Time-resolved fano resonances., **Phys. Rev. Lett.**, v. 94, p. 023002:1-023002:4, 2005.
- [150] GAVRILA, M., **Atoms in intense laser fields.**, Boston: Academic Press, 1992. 496 p.
- [151] PIRAUX, B.; L'HUILLIER, A. e RZAZEWSKI, K., **Super-intense laser-atom physics.**, NATO ASI Series B316. New York: Plenum Press, 1993. 436 p.
- [152] DELONE, N. B. e KRAINOV, V. P., **Multiphoton processes in atoms.**, Berlin: Springer, 2000. 314 p.
- [153] JOACHAIN, C. J.; DÖRR, M. e KYLSTRA, N. J., High intensity laser-atom physics., **Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.**, v. 42, p. 225-286, 2000.
- [154] BRABEC, T. e KRAUSZ, F., Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics., **Rev. Mod. Phys.**, v. 72, p. 545-591, 2000.
- [155] DÖRNER, R.; WEBER, T.; WECKENBROCK, M.; STAUDTE, A.; HATTASS, M.; MOSHAMMER, R.; ULLRICH, J. e SCHMIDT-BÖCKING, H., Multiple ionization in strong laser fields., **Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.**, v. 48, p. 1-34, 2002.
- [156] BECKER, W.; GRASBON, F.; KOPOLD, R.; MILOŠEVIĆ, D. B.; PAULUS, G. G. e WALTHER, H., Above-threshold ionization: from classical features to quantum effects., **Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.**, v. 48, p. 35-98, 2002.
- [157] McPHERSON, A.; GIBSON, G.; JARA, H.; JOHANN, J.; LUK, S., McINTYRE, A.; BOYER, K. e RHODES, C. K., Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases., **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 4, p. 595-601, 1987.
- [158] FERRAY, M.; L'HUILLIER, A.; LI, X. F.; LOMPRES, L. A.; MAINFRAY, G. e MAGNUS, C., Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases., **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 21, p. L31-L35, 1988.
- [159] AGOSTINI, P. FABRE, F.; MAINFRAY, G.; PETITE, G. e RAHMAN, N. K., Free-free transitions following six-photon ionization of xenon atoms., **Phys. Rev. Lett.**, v. 42, p. 1127-1130, 1979.
- [160] KRUIT, P.; KIMMAN, J.; MULLER, H. G. e VAN DER WIEL, M. J., Electron spectra from multiphoton ionization of xenon at 1064, 532, and 355 nm., **Phys. Rev. A**, v. 28, p. 248-255, 1983.
-

- [161] EBERLY, J. H.; JAVANAINEN, J. e RZAZEWKI, K., Above-threshold ionization., **Physics Reports**, v. 204, p. 331-383, 1991.
- [162] L'HUILLIER, A.; LOMPRES, L. A.; MANFRAY, G. e MANUS, C., Multiply charged ions induced by multiphoton absorption processes in rare-gas atoms at $1.064\mu\text{m}$, **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 16, p. 1363-1381, 1983.
- [163] PERRY, M. D.; LANDEN, O. L.; SZÖKE, A. e CAMPBELL, E. M., Multiphoton ionization of the noble gases by an intense $10^{-14}\text{W}/\text{cm}^2$ dye laser., **Phys. Rev. A**, v. 37, p. 747-760, 1988.
- [164] LUK, T. S.; JOHANN, U.; EGGER, H.; PUMMER, H. e RHODES, C. K., Collision-free multiple photon ionization of atoms and molecules at 193 nm., **Phys. Rev. A**, v. 32, p. 214-224, 1985.
- [165] LUK, T. S.; McPHERSON, A.; GIBSON, G.; BOYER, K. e RHODES, C. K., Ultrahigh-intensity KrF* laser system., **Opt. Lett.**, v. 14, p. 1113-1115, 1989 .
- [166] CORKUM, P. B., Plasma perspective on strong field multiphoton ionization., **Phys. Rev. Lett.**, v. 71, p. 1194-1197, 1993.
- [167] KULANDER, K. C.; SCHAFER, K. J. e KRAUSE, J. L., Dynamics of short-pulse excitation, ionization and harmonic conversion., In: **Super-intense laser-atom physics**, PIRAUX, B.; L'HUILLIER, A. e RZAZEWSKI, K., New York: Plenum Press NATO ASI Series B316, 1993. p. 95-110.
- [168] LEWENSTEIN, M.; BALCOU, P.; IVANOV, M. YU; L'HUILLIER, A. e CORKUM, P., Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields., **Phys. Rev. A**, v. 49, p. 2117-2132, 1994.
- [169] CHANG, Z.; RUNDQUIST, A.; WANG, H.; MURMANE, M. M. e KAPTEYN, H. C., Spontaneous magnetization of an axion domain wall and a primordial magnetic field., **Phys. Rev. Lett.**, v. 79, p. 2927-2930, 1997.
- [170] SPIELMANN, C. H.; BURNETT, N. H.; SARTANIA, S.; KOPPITSCH, R.; SCHNÜRER, M.; KAN, C.; LENZNER, M.; WOBRAUSCHEK, P. e KRAUSZ, F., Generation of coherent x-rays in the water window using 5-femtosecond laser pulses., **Science**, v. 278, p. 661-664, 1997.
- [171] L'HUILLIER, A., Atoms in strong laser fields., **Europhys. News**, Lund, Sweden, v. 33, no. 6, 2002.
- [172] WALKER, B.; SHEEHY, B.; DIMAURO, L. F.; AGOSTINI, P.; SCHAFER, K. J. e KULANDER, K. C., Precision measurement of strong field double ionization of helium., **Phys. Rev. Lett.**, v. 73, p. 1227-1230, 1994.
- [173] LEIN, M.; GROSS, E. K. U. e ENGEL V., Intense-field double ionization of helium: Identifying the mechanism., **Phys. Rev. Lett.**, v. 85, p. 4707-4710, 2000. *id.* Discrete peaks in above-threshold double-ionization spectra., **Phys. Rev. A**,

- v. 64, p. 023406-023410, 2001. *id.* On the mechanism of strong-field double photoionization in the helium atom., **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 33, p. 433-442, 2000.
- [174] LEIN, M.; ENGEL, V. e GROSS, E. K. U., Phase-space analysis of double ionization., **Opt. Express**, v. 8, p. 411-416, 2001.
- [175] CHU, S. -I. e TELNOV, D. A., Beyond the Floquet theorem: generalized Floquet formalisms and quasienergy methods for atomic and molecular multiphoton processes in intense laser fields., **Physics Rep.**, v. 390, p. 1-131, 2004.
- [176] BURKE, P. G.; FRANCKEN, P. e JOACHAIN, C. J., R-matrix-Floquet theory of multiphoton processes., **Europhys. Lett.**, v. 13, p. 617-622, 1990. *ibid.* **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 24, p. 761-790, 1991.
- [177] ULLRICH, C. A. e GROSS, E. K. U., Many-electron atoms in strong femtosecond laser pulses: A density-functional study., **Comments At. Mol. Phys.**, v. 33, p. 211-236, 1997.
- [178] GÖRLING, A. e LEVY, M., Exact Kohn-Sham scheme based on perturbation theory., **Phys. Rev. A**, v. 50, p. 196-204, 1994. *id.* DFT ionization formulas and a DFT perturbation theory for exchange and correlation., **Int. J. Quantum Chem. Symp.**, v. 29, p. 93-108, 1995 .
- [179] KRIEGER, J. B.; LI, Y. e IAFRATE, G. J., Construction and application of an accurate local spin-polarized Kohn-Sham potential with integer discontinuity: Exchange-only theory., **Phys. Rev. A**, v. 45, p. 101-126, 1992.
- [180] ULLRICH, C. A.; GOSSMANN, U. J. e GROSS, E. K. U., Time-dependent optimized effective potential., **Phys. Rev. Lett.**, v. 74, p. 872-875, 1995.
- [181] BURKE, K.; WERSCHNIK, J. e GROSS, E. K. U., Time-dependent density functional theory: Past, present, and future., **J. Chem. Phys.**, v. 123, p. 062206:1-062206:9, 2005.
- [182] ELSASSER, W. M., Sur le principe de Pauli dans le noyaux., **J. Phys.**, v. 4, p. 549-556, 1933. *id.*, Sur le principe de Pauli dans le noyaux II., **J. Phys.**, v. 5, p. 389-397, 1934. GUGGENHEIMER, K., Remarques sur la constitution de noyaux atomiques., **J. Phys.**, v. 5, p. 253-256, 1934.
- [183] JOHNSON, K. E., Independent-particle models of the nucleus in 1930's., **Am. J. Phys.**, v. 60, p. 164-172, 1992.
- [184] OLDENBERG, O. e HOLLADAY, W. G., **Introdução à Física Atômica e Nuclear.**, New York: MacGraw-Hill, 1967. 371 p. tradução: WATANABE, S., São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1971.
- [185] MAYER, M. G. e JENSEN, H. D., **Elementary Theory of Nuclear-Shell Structure.**, New York: John Wiley and Sons, 1955. 347 p.

-
- [186] KAPLAN, I., **Física Nuclear.**, Reading, Massachussets.: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1962. 728 p. tradução: GOLDENBERG, J., Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1978.
- [187] BOHR, N., Neutron capture and nuclear constitution., **Nature**, v. 137, p. 344-348, 1936.
- [188] DE ALMEIDA, E. S. e TAUHATA, L., **Física Nuclear.**, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. 413 p.
- [189] BOHR, N. e WHEELER, J. A., The mechanism of nuclear fission., **Phys. Rev.**, v. 56, p. 426-450, 1939.
- [190] HILL, D. L. e WHEELER, J. A., Nuclear Constitution and the Interpretation of Fission Phenomena., **Phys. Rev.**, v. 89, p. 1102-1145, 1953.
- [191] GRIFFIN, J. J. e WHEELER, J. A., Collective Motions in Nuclei by the Method of Generator Coordinates., **Phys. Rev.**, v. 108, p. 311-327, 1957.
- [192] TRSIC, M. e DA SILVA, A. B. F., **Electronic Atomic and Molecular Calculations Applying the Generator Coordinate Methods.**, Amsterdam: Elsevier, 2007. 302 p.
- [193] DA SILVA, A. B. F., **Tese de Doutorado: Bases universais geradas pelo método da coordenada geradora Hartree–Fock e suas aplicações em cálculos de propriedades atômicas e moleculares.** 136 f., Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.
- [194] CHATTOPADHYAY, P.; DREIZLER, R. M.; TRSIC, M. e FINK, M., Illustration of the generator coordinate method in terms of model problems., **Z. Physik A**, v. 285, p. 7-16, 1978.
- [195] MOHALLEM, J. R.; TRSIC, M., A case of analytical solution of the Griffin-Hill-Wheeler equation: The ground state of the hydrogen atom with a Gaussian generator function., **Z. Physik. A**, v. 322, p. 535-537, 1985.
- [196] LATHOUWERS, L., The generator coordinate representation in an natural state formalism., **Ann. Phys.**, v. 102, p. 347-370, 1976.
- [197] GRIFFIN, J. J., Oxygen-16 by the method of generator coordinates., **Phys. Rev.**, v. 108, p. 328-335, 1957.
- [198] GALETTI, D. e TOLEDO PIZA, A. F. R., Numerical treatment of the Griffin-Hill-Wheeler equation., **Phys. Rev. C**, v. 17, p. 774-776, 1978.
- [199] BENDER, M.; HEENEN, P. H. e REINHARD, P. G., Self-consistent mean-field models for nuclear structure., **Rev. Mod. Phys.**, v. 75, p. 121-180, 2003.
-

- [200] TAKACSY, N. B., Direct solution of the Hill-Wheeler equation for alpha-alpha scattering., **Phys. Rev. C**, v. 5, p. 1883-1888, 1972.
- [201] MIHAILOVICH, M. V. e ROSINA, M., "Seminar on the Generator Coordinate Method for Nuclear Bound States and Reactions", Ljubljana, **Fisika** 5, suplemento, 1973. BOUTEN, M. e Van LEUVEN, P., "Proc. 2nd. International Seminar on the Generator Coordinate Method for Nuclear Bound States and Reactions" (Mol. 1975) Bruxelas.
- [202] SOMARJAI, R. L., Integral transform functions. A new class of approximate wave functions., **Chem. Phys. Lett.**, v. 2, p. 399-401, 1968. *id.*, Systematic construction of correlated many-particle integral-transform trial functions and multicenter molecular orbitals., **Phys. Rev. Lett.**, v. 23, p. 329-331, 1969. BISHOP, D. M. e SOMARJAI, R. L., Integral-Transform Gaussian functions for heliumlike systems., **J. Math. Phys.**, v. 11, p. 1150-1154, 1970.
- [203] WONG, C. W., The generator-coordinate theory as a flexible formulation of the many-body Schrödinger equation., **Nucl. Phys. A**, v. 147, p. 545-562, 1970.
- [204] MOHALLEM, J. R.; DREIZLER, R. M. e TRSIC, M., A Griffin-Hill-Wheeler version of the Hartree-Fock equations., **Int. J. Quantum Chem. Symp.**, v. 30, p. 45-55, 1986.
- [205] SILVER, D. M.; WILSON, S. e NIEUWPOORT, W. C., Universal basis sets and transferability of integrals., **Int. J. Quantum Chem.**, v. 14, p. 635-639, 1978. SILVER, D. M. e NIEUWPOORT, W. C., Universal atomic basis sets., **Chem. Phys. Lett.**, v. 57, p. 421-422, 1978.
- [206] DA SILVA, A. B. F.; DA COSTA, H. F. M. e TRSIC, M., Universal gaussian and Slater-type bases for atoms H to Xe based on the generator coordinate Hartree-Fock method., **Mol. Phys.**, v. 68, p. 433-445, 1989. DA SILVA, A. B. F. e TRISC, M., Gaussian- and Slater-type bases for ground and certain low-lying excited states of positive and negative ions of the atoms H through Xe based on the generator coordinate Hartree Fock method., **Can. J. Chem.**, v. 74, p. 1526-1534, 1996.
- [207] ROOHTAAN, C. C. J., New developments in molecular orbital theory., **Rev. Mod. Phys.**, v. 23, p. 69-89, 1951.
- [208] MOHALLEM, J. R., A further study on the discretisation of the Griffin-Hill-Wheeler equation., **Z. Phys. D**, v. 3, p. 339-344, 1986.
- [209] DA COSTA, H. F. M.; TRSIC, M.; DA SILVA, A. B. F. e SIMAS, A. M., On the implicit integral character of Roothaan's expansion., **Eur. Phys. J. D**, v. 5, p. 375-380, 1999.
- [210] ISHIKAWA, Y.; SEKINO, H. e BINNING, R. C., Relativistic many-body perturbation theory calculations on Be , Ne^{6+} , Ar^{14+} and Ne ., **Chem. Phys. Lett.**, v.

- 160, p. 206-211, 1989. ISHIKAWA, Y.; QUINEY, H. M. e MALLI, G. L., Dirac-Fock-Breit self-consistent-field method: Gaussian basis-set calculations on many-electron atoms., **Phys. Rev. A**, v. 43, p. 3270-3278, 1991.
- [211] ISHIKAWA, Y. e QUINEY, H. M., On the use of an extended nucleus in Dirac-Fock Gaussian basis set calculations., **Int. J. Quantum Chem. Symp.**, v. 21, p. 523-532, 1987.
- [212] FARAZDEL, A.; WESTAGET, W. M.; SIMAS, A. M.; SAGAR, R. P. e SMITH JR., V. H., Validity of the mass-velocity term in the Breit-Pauli Hamiltonian., **Int. J. Quantum Chem. Symp.**, v. 19, p. 61-68, 1985.
- [213] MATSUOKA, O. e HUZINAGA, S., Relativistic well-tempered gaussian basis sets., **Chem. Phys. Lett.**, v. 140, p. 567-571, 1987.
- [214] DA SILVA, A. B. F.; MALLI, G. L. e ISHIKAWA, Y., Universal Gaussian basis set for relativistic calculations on atoms and molecules., **Chem. Phys. Lett.**, v. 201, p. 37-40, 1993. *id.*, Relativistic universal Gaussian basis set for Dirac-Fock-Coulomb and Dirac-Fock-Breit SCF calculations on heavy atoms., **Chem. Phys. Lett.**, v. 203, p. 201-204, 1993. *id.*, Accurate ab initio relativistic Dirac-Fock-Coulomb calculations on heavy atoms using universal Gaussian basis set., **Can. J. Chem.**, v. 71, p. 1713-1715, 1993. *id.*, Universal Gaussian basis set for accurate *ab initio* relativistic Dirac-Fock calculations., **Phys. Rev. A**, v. 47, p. 143-146, 1993. Highly accurate relativistic universal Gaussian basis set: Dirac-Fock-Coulomb calculations for atomic systems up to nobelium., *id.*, **J. Chem. Phys.**, v. 101, p. 6829-6833, 1994.
- [215] JORGE, F. E. e DA SILVA, A. B. F., A generator coordinate version of the closed-shell Dirac-Fock equations., **J. Chem. Phys.**, v. 104, p. 6278-6285, 1996. *id.*, On the inclusion of the Breit interaction term in the closed shell generator coordinate Dirac-Fock formalism., **J. Chem. Phys.**, v. 105, p. 5503-5509, 1996.
- [216] KIM, Y.-K., Relativistic self-consistent-field theory for closed-shell atoms., **Phys. Rev.**, v. 154, p. 17-39, 1967.
- [217] ISHIKAWA, Y., Dirac-Fock Gaussian basis calculations: Inclusion of the Breit interaction in the self-consistent field procedure., **Chem. Phys. Lett.**, v. 166, p. 321-325, 1990.
- [218] MOHANTY, A. K. e CLEMENTI, E., Kinetically balanced geometric Gaussian basis sets for relativistic atoms., **J. Chem. Phys.**, v. 93, p. 1829-1833, 1990.
- [219] HAIDUKE, R. L. A.; DE MACEDO, L. G. M. e DA SILVA, A. B. F., An accurate relativistic universal Gaussian basis set for hydrogen through nobelium without variational prolapse and to be used with both uniform sphere and Gaussian nucleus models., **J. Comp. Chem.**, v. 26, p. 932-940, 2005.
- [220] TATEWAKI, H. e MOCHIZUKI, Y., Comments on relativistic basis sets., **Theor. Chem. Acc.**, v. 109, p. 40-42, 2003.

- [221] BARBOSA, R. C., DA SILVA, A. B. F., New proposal for the discretization of the Griffin-Wheeler-Hartree-Fock equations., **Mol. Phys.**, v. 101, p. 1073-1077, 2003.
- [222] HAIDUKE, R. L. A.; DE MACEDO, L. G. M.; BARBOSA, R. C. e DA SILVA, A. B. F., A polynomial version of the generator coordinate Dirac-Fock method., **J. Comp. Chem.**, v. 25, p. 1904-1909, 2004.
- [223] MORGON, N. H. e CUSTÓDIO, R., Teoria do funcional da densidade., **Química Nova**, v. 18, p. 44-55, 1994.
- [224] MORGON, N. H., **Estudo da Função Peso do Método da Coordenada Geradora Aplicada a Sistemas Atômicos e Moleculares**. 1994 ??? p. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 1994.
- [225] TRSIC, M.; ANGELOTTI, W. F. D. e MOLFETTA, F. A., The generator coordinate method for atomic and molecular systems: Revision and further developments., **Adv. Quantum Chem.**, v. 119, p. 315-329, 2004.
- [226] SLATER, J. C., Future prospects for the $X\alpha$ [statistical exchange correlation] method., **Int. J. Quantum Chem Symp.**, v. 7, p. 533-544, 1973.
- [227] CAPELLE, K., Variational calculation fo many-body wave functions and energies from density functional theory., **J. Chem. Phys.**, v. 119, p. 1285-1288, 2003.
- [228] DAVIDSON, E. R., HAGSTROM, S. A., CHAKRAVORTY, S. J., UMAR, V. M. e FROESE FISHER, C., Ground-state correlation energies for two- to ten-electron atomic ions., **Phys. Rev. A**, v. 44, p. 7071-7083, 1991.
- [229] ORESTES, E.; DA SILVA, A. B. F. e CAPELLE, K., *em preparação*. .
- [230] LAPPAS, D. e VAN LEEUWEN, R., Electron correlation effects in the double ionization fo He., **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 31, p. L249-L256, 1998.
- [231] VIGNALE, G. e KOHN, W., Current-Dependent Exchange-Correlation Potential for Dynamical Linear Response Theory., **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 2037-2040, 1996.
- [232] ULLRICH, C. A. e VIGNALE, G., Time-dependent current-density-functional theory for the linear response of weakly disordered systems., **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 245102:1-245102:19, 2004. *ibid.* v. 70, 239903(E), 2004.
- [233] VAN FAASSEN, M., Time-dependent current-density-functional theory applied to atoms and molecules., **Int. J. Mod. Phys. B**, v. 20, p. 3419-3463, 2006.
- [234] ULLRICH, C. A. e VIGNALE, G., Theory of the linewidth of intersubband plasmons in quantum wells., **Phys. Rev. Lett.**, v. 87, p. 037402:1-037402:4, 2001.

- [235] ULLRICH, C. A., Time-dependent density-functional theory beyond the adiabatic approximation: Insights from a two-electron model system., **J. Chem. Phys.**, v. 125, p. 234108-234118, 2006.
- [236] ULLRICH, C. A. e BURKE, K., Excitation energies from time-dependent density-functional theory beyond the adiabatic approximation., **J. Chem. Phys.**, v. 121, p. 28-35, 2004.
- [237] ORESTES, E.; DA SILVA, A. B. F.; CAPELLE, K. e ULLRICH, C. A., The generator coordinate method in time-dependent density-functional theory: Memory made simple., **J. Chem. Phys.**, *no prelo.*
- [238] KESTNER, N. R. e SINANOGLU, Study of electron correlation in helium-like systems using an exactly soluble model., **Phys. Rev.**, v. 128, p. 2687-2692, 1962.
- [239] TAUT, M., Two electrons in a homogeneous magnetic field: particular analytical solutions., **J. Phys. A**, v. 27, p. 1045-1055, 1994.
- [240] FITTINGHOFF, D. N.; BOLTON, P. R.; CHANG, B. e KULANDER, K. C., Observation of nonsequential double ionization of helium with optical tunneling., **Phys. Rev. Lett.**, v. 69, p. 2642-2645, 1992.
- [241] LEIN, M. e KÜMMEL, S., Exact time-dependent exchange-correlation potentials for strong-field electron dynamics., **Phys. Rev. Lett.**, v. 94, p. 143003:1-143003:4, 2005.
- [242] MUNDT, M. e KÜMMEL, S., Derivative discontinuities in time-dependent density-functional theory., **Phys. Rev. Lett.**, v. 95, p. 203004:1-203004:4, 2005.
- [243] FILIPPI, C.; UMRIGAR, C. J. e TAUT, M., Comparison of exact and approximate density functionals for an exactly soluble model., **J. Chem. Phys.**, v. 100, p. 1290, 1994.
- [244] KAIS, S.; HERSCHBACH, D. R.; HANDY, N. C.; MURRAY, C. W. e LAMING, G. L., Density functionals and dimensional renormalization for an exactly solvable model., **J. Chem. Phys.**, v. 99, p. 417-425, 1993.
- [245] ULLRICH, C. A., Time-dependent Kohn-Sham approach to multiple ionization., **J. Mol. Struct. (Theochem.)**, v. 501-502, p. 315-325, 2000.
- [246] BURGERS, A. WINTGEN, D. e REST, J. -M., Highly doubly excited S states of the helium atom., **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 28, p. 3163-3183, 1995.
- [247] CONNEELY, M. J. e LIPSKY, L., Energy levels and classificationn of triply excited states of Li, Be⁺, and C³⁺., **At. Data Nucl. Data Tables**, v. 82, p. 115-190, 2002.
- [248] DOBSON, J. F., VIGNALE, G. e DAS, M. P., **Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions**. New York: Plenum Press, 1998. 412 p.

Apêndice A

Kernels GHW para Sistemas de Dois Elétrons no Estado Fundamental

Para um sistema de dois elétrons no estado fundamental, os *kernels* de energia, Eq. (5.13), e de recobrimento, Eq. (5.14), em termos das coordenadas geradoras α e β , ficam

$$K(\alpha, \beta) = \int dx_1 \int dx_2 \Phi_\alpha^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) [H(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)] \Phi_\beta(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (\text{A.1})$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \int dx_1 \int dx_2 \Phi_\alpha^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \Phi_\beta(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (\text{A.2})$$

com o Hamiltoniano $\hat{H}$, Eq. (1.7), dado por

$$\begin{aligned} H(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= - \sum_{i=1}^2 \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^2 v(\mathbf{x}_i) + \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \\ &= \hat{t}_1 + \hat{t}_2 + \hat{v}_1 + \hat{v}_2 + \hat{u}_{12} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

e

$$\begin{aligned} \Phi_\alpha(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}!} \begin{vmatrix} \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_1) & \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_2) \\ \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_1) & \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_1^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_2) - \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_2) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Substituindo as Eqs. (A.4) e (A.3) nos *kernels* de energia $K(\alpha, \beta)$, Eq. (A.1), e de recobrimento $S(\alpha, \beta)$, Eq. (A.2), tem-se

$$K(\alpha, \beta) = \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left[\psi_1^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_2) - \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_2) \right]^* \\ \times (t_1 + t_2 + v_1 + v_2 + u_{12}) \left[\psi_1^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_2) - \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_2) \right] \quad (\text{A.5})$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left[\psi_1^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_2) - \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_2) \right]^* \\ \times \left[\psi_1^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_2) - \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_2) \right] \quad (\text{A.6})$$

Existem dois tipos de operadores na Eq. (A.5), os monoeletrônicos ($\hat{t}_i$ e $\hat{v}_i$) e os bieletrônicos ($\hat{u}_{ij}$). A Eq. (A.5) tem cinco contribuições, uma para cada um dos quatro operadores monoeletrônicos ($\hat{t}_1$, $\hat{t}_2$, $\hat{v}_1$ e $\hat{v}_2$) e outra para o operador bieletrônico, $\hat{u}_{12}$. O resultado obtido desenvolvendo as equações para qualquer um dos quatro operadores monoeletrônicos pode ser estendido para os demais operadores. Assim, apenas as expressões para cada tipo de operador precisam ser desenvolvidas. Por exemplo, para $\hat{t}_1$ representando os operadores monoeletrônicos, cujo resultado pode ser generalizado para $\hat{t}_2$, $\hat{v}_1$ e $\hat{v}_2$, e para $\hat{u}_{12}$, o único operador bieletrônico. O resultado para o *kernel* de recobrimento, Eq. (A.6), pode ser obtido assumindo a presença do operador unidade, $\hat{1}$, que atua sobre qualquer elétron individualmente sendo, portanto, um operador monoeletrônico tal como $\hat{t}_i$ ou $\hat{v}_i$. Desenvolvendo as equações para o operador $\hat{t}_1$, tem-se

$$\langle \Phi_\alpha | \hat{t}_1 | \Phi_\beta \rangle = \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left[\psi_1^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_2) - \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_2) \right]^* \\ \times \hat{t}_1 \left[\psi_1^\beta(\mathbf{x}_1) \psi_2^\beta(\mathbf{x}_2) - \psi_2^\beta(\mathbf{x}_1) \psi_1^\beta(\mathbf{x}_2) \right] \quad (\text{A.7})$$

a qual pode ainda ser reescrita como

$$\langle \Phi_\alpha | \hat{t}_1 | \Phi_\beta \rangle = \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left[\psi_1^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_2) \right]^* \hat{t}_1 \left[\psi_1^\beta(\mathbf{x}_1) \psi_2^\beta(\mathbf{x}_2) \right] \\ - \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left[\psi_1^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_2) \right]^* \hat{t}_1 \left[\psi_2^\beta(\mathbf{x}_1) \psi_1^\beta(\mathbf{x}_2) \right] \\ - \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left[\psi_2^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_2) \right]^* \hat{t}_1 \left[\psi_1^\beta(\mathbf{x}_1) \psi_2^\beta(\mathbf{x}_2) \right] \\ + \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left[\psi_2^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_2) \right]^* \hat{t}_1 \left[\psi_2^\beta(\mathbf{x}_1) \psi_1^\beta(\mathbf{x}_2) \right]. \quad (\text{A.8})$$

Como o operador $\hat{t}_1$ atua somente sobre as funções monoeletrônicas do tipo $\psi_i(\mathbf{x}_1)$, a equação anterior fica,

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_\alpha | \hat{t}_1 | \Phi_\beta \rangle &= \frac{1}{2} \int dx_2 \psi_2^{\alpha*}(\mathbf{x}_2) \psi_2^\beta(\mathbf{x}_2) \int dx_1 \psi_1^{\alpha*}(\mathbf{x}_1) \hat{t}_1 \psi_1^\beta(\mathbf{x}_1) \\
&- \frac{1}{2} \int dx_2 \psi_2^{\alpha*}(\mathbf{x}_2) \psi_1^\beta(\mathbf{x}_2) \int dx_1 \psi_1^{\alpha*}(\mathbf{x}_1) \hat{t}_1 \psi_2^\beta(\mathbf{x}_1) \\
&- \frac{1}{2} \int dx_2 \psi_1^{\alpha*}(\mathbf{x}_2) \psi_2^\beta(\mathbf{x}_2) \int dx_1 \psi_2^{\alpha*}(\mathbf{x}_1) \hat{t}_1 \psi_1^\beta(\mathbf{x}_1) \\
&+ \frac{1}{2} \int dx_2 \psi_1^{\alpha*}(\mathbf{x}_2) \psi_1^\beta(\mathbf{x}_2) \int dx_1 \psi_2^{\alpha*}(\mathbf{x}_1) \hat{t}_1 \psi_2^\beta(\mathbf{x}_1). \quad (\text{A.9})
\end{aligned}$$

Separando a parte espacial da parte de spin nas funções monoelétrônicas, $\psi_i(\mathbf{x}) = \phi_i(\mathbf{r})\chi_{s_i}(\sigma)$ com $s_1 = \uparrow$ e $s_2 = \downarrow$, já levando em conta que o operador $\hat{t}_1$ não age sobre as funções de spin, tem-se

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_\alpha | \hat{t}_1 | \Phi_\beta \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3r_2 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2) \sum_{\sigma_2} \chi_\downarrow(\sigma_2) \chi_\downarrow(\sigma_2) \\
&\quad \times \int d^3r_1 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \sum_{\sigma_1} \chi_\uparrow(\sigma_1) \chi_\uparrow(\sigma_1) \\
&- \frac{1}{2} \int d^3r_2 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2) \sum_{\sigma_2} \chi_\downarrow(\sigma_2) \chi_\uparrow(\sigma_2) \\
&\quad \times \int d^3r_1 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \sum_{\sigma_1} \chi_\uparrow(\sigma_1) \chi_\downarrow(\sigma_1) \\
&- \frac{1}{2} \int d^3r_2 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2) \sum_{\sigma_2} \chi_\uparrow(\sigma_2) \chi_\downarrow(\sigma_2) \\
&\quad \times \int d^3r_1 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \sum_{\sigma_1} \chi_\downarrow(\sigma_1) \chi_\uparrow(\sigma_1) \\
&+ \frac{1}{2} \int d^3r_2 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2) \sum_{\sigma_2} \chi_\uparrow(\sigma_2) \chi_\uparrow(\sigma_2) \\
&\quad \times \int d^3r_1 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \sum_{\sigma_1} \chi_\downarrow(\sigma_1) \chi_\downarrow(\sigma_1). \quad (\text{A.10})
\end{aligned}$$

Sabendo que

$$\sum_{\sigma_i} \chi_\uparrow(\sigma_i) \chi_\downarrow(\sigma_i) \equiv 0 \quad (\text{A.11})$$

e também que

$$\sum_{\sigma_i} \chi_\uparrow(\sigma_i) \chi_\uparrow(\sigma_i) \equiv 1, \quad (\text{A.12})$$

tem-se

$$\begin{aligned}\langle \Phi_\alpha | \hat{t}_1 | \Phi_\beta \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3 r_2 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \\ &+ \frac{1}{2} \int d^3 r_2 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_2^\beta(\mathbf{r}_1),\end{aligned}\quad (\text{A.13})$$

ou ainda

$$\langle \Phi_\alpha | \hat{t} | \Phi_\beta \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_2^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_1^\alpha | \hat{t} | \phi_1^\beta \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_1^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \hat{t} | \phi_2^\beta \rangle. \quad (\text{A.14})$$

Lembrando da Eq. (A.3), tem-se

$$\begin{aligned}\langle \Phi_\alpha | \hat{T} | \Phi_\beta \rangle &= \langle \Phi_\alpha | \hat{t}_1 + \hat{t}_2 | \Phi_\beta \rangle = 2 \left[\langle \Phi_\alpha | \hat{t}_i | \Phi_\beta \rangle \right] \\ &= \langle \phi_2^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_1^\alpha | \hat{t} | \phi_1^\beta \rangle + \langle \phi_1^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \hat{t} | \phi_2^\beta \rangle\end{aligned}\quad (\text{A.15})$$

e de forma similar para o operador $\hat{V}$,

$$\begin{aligned}\langle \Phi_\alpha | \hat{V} | \Phi_\beta \rangle &= \langle \Phi_\alpha | \hat{v}_1 + \hat{v}_2 | \Phi_\beta \rangle = 2 \left[\langle \Phi_\alpha | \hat{v}_i | \Phi_\beta \rangle \right] \\ &= \langle \phi_2^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_1^\alpha | \hat{v} | \phi_1^\beta \rangle + \langle \phi_1^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \hat{v} | \phi_2^\beta \rangle.\end{aligned}\quad (\text{A.16})$$

Para o caso do Hélio no estado fundamental $\phi_1 \equiv \phi_2 \equiv 1s$ e, portanto,

$$\begin{aligned}\langle \Phi_\alpha | \hat{T} + \hat{V} | \Phi_\beta \rangle &= 2 \left[\langle \Phi_\alpha | \hat{t} + \hat{v} | \Phi_\beta \rangle \right] \\ &= \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s^\beta \rangle + \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s^\beta \rangle\end{aligned}\quad (\text{A.17})$$

Identificando os orbitais pela coordenada geradora que carregam, tem-se

$$\langle \Phi_\alpha | \hat{T} + \hat{V} | \Phi_\beta \rangle = 2 \left[\langle \alpha | \beta \rangle \langle \alpha | \hat{t} + \hat{v} | \beta \rangle \right]. \quad (\text{A.18})$$

Tratando agora o operador de interação intereletrônica, $\hat{u}_{12}$, tem-se

$$\begin{aligned}\langle \Phi_\alpha | \hat{u}_{12} | \Phi_\beta \rangle &= \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left[\psi_1^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_2) - \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_2) \right]^* \\ &\quad \times u_{12} \left[\psi_1^\beta(\mathbf{x}_1) \psi_2^\beta(\mathbf{x}_2) - \psi_2^\beta(\mathbf{x}_1) \psi_1^\beta(\mathbf{x}_2) \right]\end{aligned}\quad (\text{A.19})$$

a qual pode ainda ser reescrita como

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_\alpha | \hat{u}_{12} | \Phi_\beta \rangle &= \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left[\psi_1^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_2) \right]^* u_{12} \left[\psi_1^\beta(\mathbf{x}_1) \psi_2^\beta(\mathbf{x}_2) \right] \\
&- \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left[\psi_1^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_2^\alpha(\mathbf{x}_2) \right]^* u_{12} \left[\psi_2^\beta(\mathbf{x}_1) \psi_1^\beta(\mathbf{x}_2) \right] \\
&- \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left[\psi_2^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_2) \right]^* u_{12} \left[\psi_1^\beta(\mathbf{x}_1) \psi_2^\beta(\mathbf{x}_2) \right] \\
&+ \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left[\psi_2^\alpha(\mathbf{x}_1) \psi_1^\alpha(\mathbf{x}_2) \right]^* u_{12} \left[\psi_2^\beta(\mathbf{x}_1) \psi_1^\beta(\mathbf{x}_2) \right]. \quad (\text{A.20})
\end{aligned}$$

Como o operador $\hat{u}_{12}$ age sobre os dois elétrons ao mesmo tempo não se pode proceder como antes, separando as integrais referentes a cada um deles, entretanto, este operador também não age sobre os spins, sendo assim, a parte espacial ainda pode ser separada da parte referente ao spin, ou seja,

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_\alpha | \hat{u}_{12} | \Phi_\beta \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \hat{u}_{12} \phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2) \\
&\quad \times \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \chi_\uparrow(\sigma_1) \chi_\downarrow(\sigma_2) \chi_\downarrow(\sigma_2) \chi_\uparrow(\sigma_1) \\
&- \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \hat{u}_{12} \phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2) \\
&\quad \times \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \chi_\uparrow(\sigma_1) \chi_\downarrow(\sigma_2) \chi_\uparrow(\sigma_1) \chi_\downarrow(\sigma_2) \\
&- \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{u}_{12} \phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2) \\
&\quad \times \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \chi_\downarrow(\sigma_2) \chi_\uparrow(\sigma_1) \chi_\uparrow(\sigma_1) \chi_\downarrow(\sigma_2) \\
&+ \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{u}_{12} \phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2) \\
&\quad \times \sum_{\sigma \sigma'} \chi_\downarrow(\sigma_2) \chi_\uparrow(\sigma_1) \chi_\downarrow(\sigma_2) \chi_\uparrow(\sigma_1). \quad (\text{A.21})
\end{aligned}$$

Considerando as Eqs. (A.11) e (A.12), tem-se que os termos negativos do lado direito da Eq. (A.21) desaparecem, assim,

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_\alpha | \hat{u}_{12} | \Phi_\beta \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \hat{u}_{12} \phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2) \\
&+ \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \hat{u}_{12} \phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2), \quad (\text{A.22})
\end{aligned}$$

ou ainda

$$\langle \Phi_\alpha | \hat{u} | \Phi_\beta \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_1^\alpha \phi_2^\alpha | \hat{u} | \phi_1^\beta \phi_2^\beta \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_1^\alpha \phi_2^\alpha | \hat{u} | \phi_1^\beta \phi_2^\beta \rangle. \quad (\text{A.23})$$

Assim,

$$\begin{aligned} \langle \Phi_\alpha | \hat{U} | \Phi_\beta \rangle &= \langle \Phi_\alpha | \hat{u} | \Phi_\beta \rangle = \langle \phi_1^\alpha \phi_2^\alpha | \hat{u} | \phi_1^\beta \phi_2^\beta \rangle \\ &= \langle 1s^\alpha 1s^\alpha | \hat{u} | 1s^\beta 1s^\beta \rangle = \langle \alpha\alpha | \hat{u} | \beta\beta \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Juntando todos os operadores, Eqs. (A.17) e Eqs. (A.24), tem-se

$$\begin{aligned} \langle \Phi_\alpha | \hat{H} | \Phi_\beta \rangle &= \langle \Phi_\alpha | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Phi_\beta \rangle \\ &= 2 \langle \alpha | \beta \rangle \langle \alpha | \hat{t} + \hat{v} | \beta \rangle + \langle \alpha\alpha | \hat{u}_{12} | \beta\beta \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

O *kernel* de recobrimento, $S(\alpha, \beta)$, pode ser obtido substituindo o operador unidade, $\hat{1}$, pelo operador monoelétrônico de energia cinética da Eq. (A.15), ou seja,

$$\begin{aligned} \langle \Phi_\alpha | \Phi_\beta \rangle &= \frac{1}{2} \langle \phi_2^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_1^\alpha | \phi_1^\beta \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_1^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \\ &= \langle \phi_1^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \\ &= \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle^2. \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Finalmente,

$$K(\alpha, \beta) = 2 \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s^\beta \rangle + \langle 1s^\alpha 1s^\alpha | \hat{u}_{12} | 1s^\beta 1s^\beta \rangle \quad (\text{A.27})$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle^2. \quad (\text{A.28})$$

As Eqs. (A.27) e (A.28) são os *kernels* de energia e recobrimento, respectivamente, em termos dos orbitais monoelétrônicos para os átomos da série isoeletrônica do Hélio no estado fundamental que foram implementadas para resolver a Eq. (5.19).

Apêndice B

Kernels GHW para Sistemas de Dois Elétrons nos Estados Excitados 1S e 3S

Diferentemente do estado fundamental, a configuração não-interagente do primeiro estado excitado dos átomos da série isoeletrônica do Hélio utiliza dois orbitais espaciais, $1s$ e $2s$. Dessa maneira, é possível que ambos os elétrons situados em cada um destes orbitais possuam spins iguais ou diferentes, permitindo que 4 (quatro) configurações sejam construídas. Assim, fazendo $1s = \phi_1$ e $2s = \phi_2$, tem-se quatro produtos

$$\begin{aligned}\phi_1(\mathbf{r}_1)\chi_\uparrow(\sigma_1) \phi_2(\mathbf{r}_2)\chi_\uparrow(\sigma_2) &= \phi_{1\uparrow}(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}(\mathbf{r}_2); \\ \phi_1(\mathbf{r}_1)\chi_\downarrow(\sigma_1) \phi_2(\mathbf{r}_2)\chi_\downarrow(\sigma_2) &= \phi_{1\downarrow}(\mathbf{r}_1) \phi_{2\downarrow}(\mathbf{r}_2); \\ \phi_1(\mathbf{r}_1)\chi_\uparrow(\sigma_1) \phi_2(\mathbf{r}_2)\chi_\downarrow(\sigma_2) &= \phi_{1\uparrow}(\mathbf{r}_1) \phi_{2\downarrow}(\mathbf{r}_2); \\ \phi_1(\mathbf{r}_1)\chi_\downarrow(\sigma_1) \phi_2(\mathbf{r}_2)\chi_\uparrow(\sigma_2) &= \phi_{1\downarrow}(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}(\mathbf{r}_2).\end{aligned}$$

que levam a quatro determinantes de Slater

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1\uparrow}(\mathbf{r}_1) & \phi_{2\uparrow}(\mathbf{r}_1) \\ \phi_{1\uparrow}(\mathbf{r}_2) & \phi_{2\uparrow}(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} & \Phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1\downarrow}(\mathbf{r}_1) & \phi_{2\downarrow}(\mathbf{r}_1) \\ \phi_{1\downarrow}(\mathbf{r}_2) & \phi_{2\downarrow}(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} \\ \Phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1\uparrow}(\mathbf{r}_1) & \phi_{2\downarrow}(\mathbf{r}_1) \\ \phi_{1\uparrow}(\mathbf{r}_2) & \phi_{2\downarrow}(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} & \Phi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1\downarrow}(\mathbf{r}_1) & \phi_{2\uparrow}(\mathbf{r}_1) \\ \phi_{1\downarrow}(\mathbf{r}_2) & \phi_{2\uparrow}(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix}\end{aligned}$$

Entretanto, duas destas configurações, Φ_3 e Φ_4 , não são auto-estados do operador S^2 e, portanto, estes determinantes não são capazes de representar um estado com a simetria correta do problema. Este obstáculo pode ser contornado formando combinações lineares normalizadas destas configurações. Como resultado da configuração $1s2s$, surgem, então, dois estados com multiplicidade diferentes: singlete (1S) e triplete (3S).

$$\begin{aligned}
 \tilde{\Phi}^A &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_3 + \Phi_4) \implies \text{Singlete} \\
 \tilde{\Phi}^B &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_3 - \Phi_4) \implies \text{Triplete} \\
 \tilde{\Phi}^C &= \Phi_1 \implies \text{Triplete} \\
 \tilde{\Phi}^D &= \Phi_2 \implies \text{Triplete.}
 \end{aligned}$$

Dessa forma,

$$\tilde{\Phi}^A = \frac{1}{2} [\phi_{1\uparrow}(\mathbf{r}_1)\phi_{2\downarrow}(\mathbf{r}_2) - \phi_{2\downarrow}(\mathbf{r}_1)\phi_{1\uparrow}(\mathbf{r}_2) - \phi_{1\downarrow}(\mathbf{r}_1)\phi_{2\uparrow}(\mathbf{r}_2) + \phi_{2\uparrow}(\mathbf{r}_1)\phi_{1\downarrow}(\mathbf{r}_2)] \quad (\text{B.1})$$

$$\tilde{\Phi}^B = \frac{1}{2} [\phi_{1\uparrow}(\mathbf{r}_1)\phi_{2\downarrow}(\mathbf{r}_2) - \phi_{2\downarrow}(\mathbf{r}_1)\phi_{1\uparrow}(\mathbf{r}_2) + \phi_{1\downarrow}(\mathbf{r}_1)\phi_{2\uparrow}(\mathbf{r}_2) - \phi_{2\uparrow}(\mathbf{r}_1)\phi_{1\downarrow}(\mathbf{r}_2)] \quad (\text{B.2})$$

$$\tilde{\Phi}^C = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1\uparrow}(\mathbf{r}_1)\phi_{2\uparrow}(\mathbf{r}_2) - \phi_{2\uparrow}(\mathbf{r}_1)\phi_{1\uparrow}(\mathbf{r}_2)] \quad (\text{B.3})$$

$$\tilde{\Phi}^D = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1\downarrow}(\mathbf{r}_1)\phi_{2\downarrow}(\mathbf{r}_2) - \phi_{2\downarrow}(\mathbf{r}_1)\phi_{1\downarrow}(\mathbf{r}_2)] \quad (\text{B.4})$$

Obviamente, não se sabe de antemão que, das quatro possíveis funções de onda ($\tilde{\Phi}^A$, $\tilde{\Phi}^B$, $\tilde{\Phi}^C$ e $\tilde{\Phi}^D$), três apresentarão resultados idênticos: ($\tilde{\Phi}_B$, $\tilde{\Phi}_C$ e $\tilde{\Phi}_D$). Entretanto, este fato será utilizado aqui a fim de poupar o leitor de longas e tediosas equações. Assim, somente as equações para as funções de onda $\tilde{\Phi}_A$ representando o estado singlete e para $\tilde{\Phi}_B$ representando o estado triplete, serão desenvolvidas. As equações para $\tilde{\Phi}_C$ e $\tilde{\Phi}_D$ podem ser facilmente obtidas a partir daquelas efetuadas para $\tilde{\Phi}_B$.

B.1 Estado Excitado Singlete

Os *kernels* de energia e recobrimento para o primeiro estado excitado singlete dos átomos da série isoeletrônica do Hélio em termos dos respectivos determinantes de Slater são dados por

$$K(\alpha, \beta) = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \tilde{\Phi}_\alpha^{A*}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tilde{\Phi}_\beta^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{B.5})$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \int dx_1 \int dx_2 \tilde{\Phi}_\alpha^{A*}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tilde{\Phi}_\beta^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (\text{B.6})$$

Tal como no estado fundamental, o Hamiltoniano $\hat{H}$ é composto de operadores mono e bieletônicos ($\hat{t}_1$, $\hat{t}_2$, $\hat{v}_1$, $\hat{v}_2$ e $\hat{u}_{12}$). Portanto, apenas as equações para cada um dos tipos de operadores precisam ser desenvolvidas já que seu resultado pode ser estendido para os demais operadores do mesmo tipo. Desenvolvendo as equações para $\hat{t}_1$,

$$\begin{aligned}
 \left\langle \tilde{\Phi}_\alpha^A \left| \hat{t}_1 \right| \tilde{\Phi}_\beta^A \right\rangle = & \\
 \frac{1}{4} \int dx_1 \int dx_2 \left[\phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) - \phi_{2\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) - \phi_{1\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) + \phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) \right]^* & \\
 \times t_1 \left[\phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2) - \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) - \phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) + \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \right]. & \\
 \text{(B.7)} &
 \end{aligned}$$

Aplicando a regra distributiva, e já considerando que o operador $\hat{t}_1$ age somente sobre os orbitais referentes ao elétron 1, tem-se

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{t}_1 | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle &= \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_{2\downarrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_{1\uparrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&- \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_{2\downarrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_{1\uparrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&- \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_{2\downarrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_{1\uparrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_{2\downarrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_{1\uparrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&- \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_{1\uparrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_{2\downarrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_{1\uparrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_{2\downarrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_{1\uparrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_{2\downarrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&- \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_{1\uparrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_{2\downarrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&- \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_{2\uparrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_{1\downarrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_{2\uparrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_{1\downarrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_{2\uparrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_{1\downarrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&- \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_{2\uparrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_{1\downarrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_{1\downarrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_{2\uparrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&- \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_{1\downarrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_{2\uparrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&- \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_{1\downarrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_{2\uparrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_{1\downarrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_{2\uparrow}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1). \tag{B.8}
\end{aligned}$$

Devido à ortonormalidade dos spins, Eq. (A.11) e (A.12), todos os termos negativos desaparecem e a dependência com relação ao spin pode ser suprimida,

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{t}_1 | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle &= \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_2 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_2^\beta(\mathbf{r}_1). \tag{B.9}
\end{aligned}$$

Olhando bem, estes termos podem ser agrupados dois a dois,

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{t}_1 | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3 r_2 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{2} \int d^3 r_2 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{2} \int d^3 r_2 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{2} \int d^3 r_2 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \tag{B.10}
\end{aligned}$$

ou ainda

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{t}_1 | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle &= \frac{1}{2} \langle \phi_2^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_1^\alpha | \hat{t}_1 | \phi_1^\beta \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_2^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_1^\alpha | \hat{t}_1 | \phi_2^\beta \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \langle \phi_1^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \hat{t}_1 | \phi_1^\beta \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_1^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \hat{t}_1 | \phi_2^\beta \rangle. \tag{B.11}
\end{aligned}$$

A Eq. (B.11) corresponde à Eq. (A.14) do estado fundamental. A diferença entre elas é a soma de dois termos envolvendo orbitais trocados. Lembrando da Eq. (A.3), tem-se

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{T} | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle &= \langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{t}_1 + \hat{t}_2 | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle = 2 \left[\langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{t}_i | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle \right] \\
 &= \langle \phi_2^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_1^\alpha | \hat{t} | \phi_1^\beta \rangle + \langle \phi_2^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_1^\alpha | \hat{t} | \phi_2^\beta \rangle \\
 &+ \langle \phi_1^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \hat{t} | \phi_1^\beta \rangle + \langle \phi_1^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \hat{t} | \phi_2^\beta \rangle
 \end{aligned} \tag{B.12}$$

e de forma similar para o operador $\hat{V}$,

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{V} | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle &= \langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{v}_1 + \hat{v}_2 | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle = 2 \left[\langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{v}_i | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle \right] \\
 &= \langle \phi_2^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_1^\alpha | \hat{v} | \phi_1^\beta \rangle + \langle \phi_2^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_1^\alpha | \hat{v} | \phi_2^\beta \rangle \\
 &+ \langle \phi_1^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \hat{v} | \phi_1^\beta \rangle + \langle \phi_1^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \hat{v} | \phi_2^\beta \rangle.
 \end{aligned} \tag{B.13}$$

Lembrando que $\phi_1 = 1s$, $\phi_2 = 2s$, tem-se

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{T} + \hat{V} | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle &= 2 \left[\langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{t} + \hat{v} | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle \right] \\
 &= \langle 2s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s^\beta \rangle + \langle 2s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 2s^\beta \rangle \\
 &+ \langle 1s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s^\beta \rangle + \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 2s^\beta \rangle
 \end{aligned} \tag{B.14}$$

Tratando agora o operador de interação intereletrônica, $\hat{u}_{12}$, para a configuração $\tilde{\Phi}_A$.

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{u}_{12} | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle &= \\
 \frac{1}{4} \int d^3r_1 \int d^3r_2 &\left[\phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) - \phi_{2\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) - \phi_{1\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) + \phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) \right]^* \\
 &\times u_{12} \left[\phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2) - \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) - \phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) + \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \right].
 \end{aligned} \tag{B.15}$$

Como o operador $\hat{u}_{12}$ age sobre os dois elétrons ao mesmo tempo não se pode proceder como antes separando as integrais referentes à cada um deles. Aplicando a regra distributiva, tem-se

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{u}_{12} | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle &= \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&- \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&- \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_1)]^* \hat{u}_{12} [\phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_1)]^* \hat{u}_{12} [\phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&- \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{2\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{2\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{2\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&- \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{2\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&- \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{1\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{1\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{1\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&- \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{1\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&- \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_{2\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&- \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\downarrow}^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\downarrow}^\beta(\mathbf{r}_2)]. \quad (\text{B.16})
\end{aligned}$$

Devido à ortonormalidade dos spins, Eqs. (A.11) e (A.12), todos os termos negativos desaparecem bem como a dependência com relação ao spin pode ser suprimida,

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{u}_{12} | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle &= \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_1^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_2^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_1^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_2^\alpha(\mathbf{r}_1)]^* \hat{u}_{12} [\phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_2^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_1^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_2^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_1^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_1^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_2^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_1^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_2^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_2^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_1^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{4} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_2^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_1^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2)]. \quad (\text{B.17})
\end{aligned}$$

Agrupando os termos dois a dois,

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{u}_{12} | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_1^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_2^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_1^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_2^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_2^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_1^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2)] \\
&+ \frac{1}{2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_2^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_1^\alpha(\mathbf{r}_2)]^* \hat{u}_{12} [\phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2)] \quad (\text{B.18})
\end{aligned}$$

ou ainda

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{u} | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle &= \frac{1}{2} \langle \phi_1^\alpha \phi_2^\alpha | \hat{u} | \phi_1^\beta \phi_2^\beta \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_1^\alpha \phi_2^\alpha | \hat{u} | \phi_2^\beta \phi_1^\beta \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \langle \phi_2^\alpha \phi_1^\alpha | \hat{u} | \phi_2^\beta \phi_1^\beta \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_2^\alpha \phi_1^\alpha | \hat{u} | \phi_1^\beta \phi_2^\beta \rangle. \quad (\text{B.19})
\end{aligned}$$

Lembrando que $\langle ij | \hat{o} | kl \rangle \equiv \langle ji | \hat{o} | lk \rangle$, tem-se

$$\langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{u} | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle = \langle \phi_1^\alpha \phi_2^\alpha | \hat{u} | \phi_1^\beta \phi_2^\beta \rangle + \langle \phi_1^\alpha \phi_2^\alpha | \hat{u} | \phi_2^\beta \phi_1^\beta \rangle \quad (\text{B.20})$$

a qual, em termos dos orbitais fica

$$\langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{u} | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle = \langle 1s^\alpha 2s^\alpha | \hat{u} | 1s^\beta 2s^\beta \rangle + \langle 1s^\alpha 2s^\alpha | \hat{u} | 2s^\beta 1s^\beta \rangle. \quad (\text{B.21})$$

Em comparação com o termo correspondente para o estado fundamental, Eq. (A.23), a Eq. (B.21) apresenta um termo positivo, o segundo do lado direito, que envolve orbitais trocados. Por isso, este termo é chamado Termo de Troca ou *Exchange*, enquanto o primeiro termo do lado direito é chamado Termo Direto ou de Hartree. Juntando todos os operadores tem-se

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{H} | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle &= \langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle \\ &= \langle 2s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s^\beta \rangle + \langle 2s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 2s^\beta \rangle \\ &+ \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 2s^\beta \rangle + \langle 1s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s^\beta \rangle \\ &+ \langle 1s^\alpha 2s^\alpha | \hat{u} | 1s^\beta 2s^\beta \rangle + \langle 1s^\alpha 2s^\alpha | \hat{u} | 2s^\beta 1s^\beta \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

O *kernel* de recobrimento, $S(\alpha, \beta)$, pode ser obtido substituindo o operador monoeletrônico de energia cinética da Eq. (B.11) pelo operador unidade, $\hat{1}$, ou seja,

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle &= \frac{1}{2} \langle \phi_2^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_1^\alpha | \phi_1^\beta \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_2^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_1^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \langle \phi_1^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \phi_1^\beta \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_1^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Phi}_\alpha^A | \tilde{\Phi}_\beta^A \rangle &= \langle \phi_1^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \phi_2^\beta \rangle + \langle \phi_1^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \\ &= \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | 2s^\beta \rangle + \langle 1s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | 1s^\beta \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

Finalmente,

$$\begin{aligned} K(\alpha, \beta) &= \langle 2s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s^\beta \rangle + \langle 2s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 2s^\beta \rangle \\ &+ \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 2s^\beta \rangle + \langle 1s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s^\beta \rangle \\ &+ \langle 1s^\alpha 2s^\alpha | \hat{u} | 1s^\beta 2s^\beta \rangle + \langle 1s^\alpha 2s^\alpha | \hat{u} | 2s^\beta 1s^\beta \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | 2s^\beta \rangle + \langle 1s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | 1s^\beta \rangle. \quad (\text{B.26})$$

As Eqs. (B.25) e (B.26) são *kernels* de energia e de recobrimento em termos dos orbitais

monoeletrônicos e coincidem com as Eqs. (5.24) e (5.25), respectivamente. Elas foram desenvolvidas para os átomos da série isoeletrônica do Hélio no primeiro estado excitado singlete, $\tilde{\Phi}^A$, e resolvem a Eq. (5.19).

As outras configurações ($\tilde{\Phi}^B$, $\tilde{\Phi}^C$ e $\tilde{\Phi}^D$) representam o estado excitado triplete. Dessa forma, apenas as equações para um destes casos precisa ser desenvolvida e, por simplicidade, escolheu-se a configuração $\tilde{\Psi}^C$. Entretanto, é válido destacar que o resultado alcançado é idêntico para qualquer uma das configurações.

B.2 Estado Excitado Triplete

Utilizando a mesma estratégia adotada para o estado fundamental e para o estado excitado singlete, o resultado obtido para $\hat{t}_1$ será estendido para os demais operadores monoeletrônicos do Hamiltoniano, Eq. (A.3). Com isso, resta o resultado para o operador bieletrônico, $\hat{u}_{12}$, uma vez que o resultado para o *kernel* de recobrimento pode ser obtido substituindo um operador monoeletrônico pelo operador unidade, $\hat{1}$. Assim, desenvolvendo as equações para $\hat{t}_1$,

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \hat{t}_1 | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \left[\phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) - \phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) \right]^* \\ &\quad \times \hat{t}_1 \left[\phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) - \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \right] \quad (\text{B.27}) \end{aligned}$$

a qual pode ainda ser reescrita como

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \hat{t}_1 | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \left[\phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) \right]^* t_1 \left[\phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \left[\phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) \right]^* t_1 \left[\phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \left[\phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) \right]^* t_1 \left[\phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \right] \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \left[\phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) \right]^* t_1 \left[\phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \right]. \quad (\text{B.28}) \end{aligned}$$

Não há caso algum de combinação de spins ortogonais na Eq. (B.28), mas apenas casos nos quais a combinação de spins é igual a 1. Assim, nenhum dos quatro termos do lado direito da equação anterior desaparece, mas a dependência com relação ao spin ainda poder ser suprimida. Além disso, o operador $\hat{t}_1$ age somente sobre os orbitais referentes ao elétron 1, assim,

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \hat{t}_1 | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3 r_2 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&- \frac{1}{2} \int d^3 r_2 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&- \frac{1}{2} \int d^3 r_2 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_2^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \frac{1}{2} \int d^3 r_2 \phi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_1^\beta(\mathbf{r}_2) \int d^3 r_1 \phi_2^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \hat{t}_1 \phi_2^\beta(\mathbf{r}_1) \quad (\text{B.29})
\end{aligned}$$

ou ainda

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \hat{t} | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle &= \frac{1}{2} \langle \phi_2^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_1^\alpha | \hat{t} | \phi_1^\beta \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_2^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_1^\alpha | \hat{t} | \phi_2^\beta \rangle \\
&- \frac{1}{2} \langle \phi_1^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \hat{t} | \phi_1^\beta \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_1^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \hat{t} | \phi_2^\beta \rangle. \quad (\text{B.30})
\end{aligned}$$

A Eq. (B.30) é análoga a Eq. (B.11) para o estado excitado singlete. A diferença entre elas é que na Eq. (B.30) os termos que envolvem orbitais trocados contribui negativamente. Lembrando da Eq. (A.3), tem-se

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \hat{T} | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle &= \langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \hat{t}_1 + \hat{t}_2 | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle = 2 \left[\langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \hat{t}_i | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle \right] \\
&= \langle \phi_2^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_1^\alpha | \hat{t} | \phi_1^\beta \rangle - \langle \phi_2^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_1^\alpha | \hat{t} | \phi_2^\beta \rangle \\
&- \langle \phi_1^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \hat{t} | \phi_1^\beta \rangle + \langle \phi_1^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \hat{t} | \phi_2^\beta \rangle. \quad (\text{B.31})
\end{aligned}$$

Considerando a soma dos operadores $\hat{T}$ e $\hat{V}$ lembrando que $\phi_1 = 1s$, $\phi_2 = 2s$, tem-se

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \hat{T} + \hat{V} | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle &= 2 \left[\langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \hat{t} + \hat{v} | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle \right] \\
&= \langle 2s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s^\beta \rangle - \langle 2s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 2s^\beta \rangle \\
&- \langle 1s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s^\beta \rangle + \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 2s^\beta \rangle. \quad (\text{B.32})
\end{aligned}$$

Tratando agora o operador de interação intereletrônica, $\hat{u}_{12}$, para a configuração $\tilde{\Phi}_A$

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \hat{u}_{12} | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \left[\phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) - \phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) \right]^* \\
&\quad \times \hat{u}_{12} \left[\phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) - \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \right]. \quad (\text{B.33})
\end{aligned}$$

Aplicando a regra distributiva, tem-se

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \hat{u}_{12} | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \left[\phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) \right]^* \hat{u}_{12} \left[\phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \right] \\
 &- \frac{1}{2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \left[\phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) \right]^* \hat{u}_{12} \left[\phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \right] \\
 &- \frac{1}{2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \left[\phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) \right]^* \hat{u}_{12} \left[\phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \right] \\
 &+ \frac{1}{2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \left[\phi_{2\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\alpha(\mathbf{r}_2) \right]^* \hat{u}_{12} \left[\phi_{2\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_1) \phi_{1\uparrow}^\beta(\mathbf{r}_2) \right]. \quad (\text{B.34})
 \end{aligned}$$

Como o operador $\hat{u}_{12}$ age sobre os dois elétrons ao mesmo tempo não se pode separar as integrais de cada elétron. Além disso, a ortonormalização dos spins faz com que todos os termos sobrevivam e assim, sua dependência pode ser suprimida,

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \hat{u} | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle &= \frac{1}{2} \langle \phi_1^\alpha \phi_2^\alpha | \hat{u} | \phi_1^\beta \phi_2^\beta \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_1^\alpha \phi_2^\alpha | \hat{u} | \phi_2^\beta \phi_1^\beta \rangle \\
 &- \frac{1}{2} \langle \phi_2^\alpha \phi_1^\alpha | \hat{u} | \phi_1^\beta \phi_2^\beta \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_2^\alpha \phi_1^\alpha | \hat{u} | \phi_2^\beta \phi_1^\beta \rangle
 \end{aligned} \quad (\text{B.35})$$

ou seja,

$$\langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \hat{u} | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle = \langle \phi_1^\alpha \phi_2^\alpha | \hat{u} | \phi_1^\beta \phi_2^\beta \rangle - \langle \phi_1^\alpha \phi_2^\alpha | \hat{u} | \phi_2^\beta \phi_1^\beta \rangle \quad (\text{B.36})$$

a qual em termos dos orbitais, fica

$$\langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \hat{u} | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle = \langle 1s^\alpha 2s^\alpha | \hat{u} | 1s^\beta 2s^\beta \rangle - \langle 1s^\alpha 2s^\alpha | \hat{u} | 2s^\beta 1s^\beta \rangle. \quad (\text{B.37})$$

Em comparação com o termo correspondente para o estado excitado tripleto, Eq. (B.21), a Eq. (B.37) apresenta um termo negativo, o segundo do lado direito, que envolve orbitais trocados. Por isso, este termo é chamado Termo de Troca ou *Exchange*, enquanto o primeiro termo do lado direito é chamado Termo Direto ou de Hartree. Juntando todos os operadores tem-se

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \hat{H} | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle &= \langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle \\
 &= \langle 2s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s^\beta \rangle - \langle 2s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 2s^\beta \rangle \\
 &- \langle 1s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s^\beta \rangle + \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 2s^\beta \rangle \\
 &+ \langle 1s^\alpha 2s^\alpha | \hat{u}_{12} | 1s^\beta 2s^\beta \rangle - \langle 1s^\alpha 2s^\alpha | \hat{u}_{12} | 2s^\beta 1s^\beta \rangle. \quad (\text{B.38})
 \end{aligned}$$

O *kernel* de recobrimento, $S(\alpha, \beta)$, pode ser obtido substituindo o operador unidade, $\hat{1}$, pelo operador monoeletrônico de energia cinética da Eq. (A.15), ou seja,

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle &= \frac{1}{2} \langle 2s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle - \frac{1}{2} \langle 2s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | 2s^\beta \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \langle 1s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | 1s^\beta \rangle + \frac{1}{2} \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | 2s^\beta \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.39})$$

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Phi}_\alpha^C | \tilde{\Phi}_\beta^C \rangle &= \langle \phi_1^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \phi_2^\beta \rangle - \langle \phi_1^\alpha | \phi_2^\beta \rangle \langle \phi_2^\alpha | \phi_1^\beta \rangle \\ &= \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | 2s^\beta \rangle - \langle 1s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | 1s^\beta \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.40})$$

Finalmente,

$$\begin{aligned} K(\alpha, \beta) &= \langle 2s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s^\beta \rangle - \langle 2s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 1s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 2s^\beta \rangle \\ &\quad - \langle 1s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 1s^\beta \rangle + \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | \hat{t} + \hat{v} | 2s^\beta \rangle \\ &\quad + \langle 1s^\alpha 2s^\alpha | \hat{u}_{12} | 1s^\beta 2s^\beta \rangle - \langle 1s^\alpha 2s^\alpha | \hat{u}_{12} | 2s^\beta 1s^\beta \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.41})$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \langle 1s^\alpha | 1s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | 2s^\beta \rangle - \langle 1s^\alpha | 2s^\beta \rangle \langle 2s^\alpha | 1s^\beta \rangle. \quad (\text{B.42})$$

As Eqs. (B.41) e (B.42) são *kernels* de energia e de recobrimento em termos dos orbitais monoeletrônicos e coincidem com as Eqs. (5.26) e (5.27), respectivamente. Elas foram utilizadas na resolução da Eq. (5.19) para os átomos da série isoeletrônica do Hélio no estado excitado tripleto.