

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CÁLCULO DE ORBITAIS MOLECULARES NA MOLÉCULA LiH
E NO ÍON BeH^+ COM TRATAMENTO ALGÉBRICO DAS INTEGRAIS.**

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do
grau de Doutor em Química.

Assis Francisco Moro Righi

Florianópolis
Santa Catarina - Brasil
Março de 1998

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Prof. Dr. Valdir Soldi

Coordenador do Curso de Pós-
Graduação - UFSC



Prof. Dr. Carlos Alberto Kuhnen

Orientador

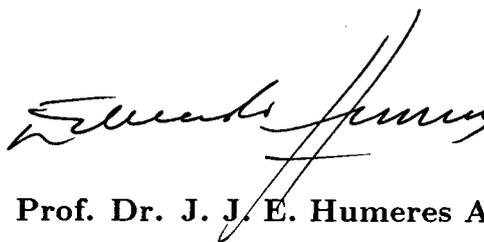
Departamento de Física - UFSC

CONSTITUIÇÃO DA BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fernando Cabral

Departamento de Eng. Mecânica - UFSC



Prof. Dr. J. J. E. Humeres Allende

Departamento de Química - UFSC



Prof. Dr. L. C. Gomide Freitas

Departamento de Química - UFSCar



Prof. Dr. Jacimar Nahorny

Departamento de Física - UDESC

Agradecimentos.

Ao Wilson Wronski do CPD-UFSC.

Ao Prof. Paulo Rech, da FEJ-UDESC.

Ao Ercídio, do LABPLAN-UFSC.

Ao Prof. Genaldo, do Dep. de Matemática-UFSC.

Ao Prof. Carlos Kuhnen, orientador, do Dep. de Física-UFSC.

Dedicação.

Ao Tobias e ao Tomás, não esqueci deles durante a maior parte deste trabalho.

Resumo.

Técnicas de programação algébrica são utilizadas na resolução de integrais que aparecem no estudo de moléculas diatômicas. Soluções analíticas são obtidas para integrais de um e de dois centros híbridas e de Coulomb com orbitais atômicos do tipo de Slater (STO). Tratamento semelhante é usado no estudo das integrais de troca. Usando estes resultados, propriedades eletrônicas do estado fundamental da molécula LiH e do íon BeH^+ são obtidas fazendo-se um cálculo variacional com uma base de orbitais moleculares. O comportamento dos expoentes dos orbitais atômicos é estudado em função da separação nuclear. A influência de um campo elétrico externo bastante intenso na ligação química é um fenômeno pouco discutido teoricamente. As curvas de energia potencial da molécula LiH e do íon BeH^+ em campo externo uniforme também são determinadas. Os efeitos na dissociação molecular são analisados.

Abstract.

In this work we employ an algebraic computational method in the resolution of the integrals which arise in the study of diatomic molecules. Using Slater-type orbitals, we obtain analytical solutions for the one-center and two-center hybrid and Coulomb integrals. The exchange integrals are treated, as much as possible, in a similar manner. These results are used to calculate the electronic properties of the ground state of the LiH molecule and the BeH^+ ion, by means of a variational calculation using a basis of molecular orbitals. The behaviour of the Slater exponents of the atomic orbitals are studied as function of nuclear separation. The influence of a strong external electric field in the chemical bonding is not extensively studied. The potential energy curves of the LiH molecule and the BeH^+ ion in an external electric field are determined. The effects on molecular dissociation are analysed.

Índice

1. Introdução	1
1.1. Estudo do comportamento eletrônico molecular	1
1.2. Objetivo da tese	2
1.3. Organização do trabalho	3
2. Revisão da literatura	5
2.1. A aproximação de Born-Oppenheimer	5
2.2. O método dos orbitais moleculares	7
2.3. Os orbitais do tipo de Slater	12
2.4. O método variacional	13
2.5. Simetrias dos orbitais moleculares	15
2.6. O método do campo autoconsistente	16
2.6.1 A aproximação de Hartree	17
2.6.2 O método de Hartree-fock	20
2.7. O método de Roothaan	21
2.8. A interação de configurações	23
3. Procedimento prático	25
3.1 Métodos de integração	25
3.1.1 Integrais de um elétron	27
3.1.2 Integrais de dois elétrons híbridas e de coulomb	29
3.1.3 Integrais de repulsão eletrônica de troca	32
3.2 Cálculo de orbitais moleculares na molécula LiH	40
3.3 Campo Elétrico Externo	47
4. Resultados para a molécula LiH	49
5. Resultados para o íon BeH⁺	62
6. Conclusão	72

Apêndices	74
A. Programa FORTRAN para determinar as curvas de energia eletrônica da molécula LiH	74
B. Programas para determinar as integrais híbridadas, de coulomb e... mononucleares	86
C. Programas para determinar as integrais de troca	97
D. Computação Algébrica	105
Referências Bibliográficas	107

1. Introdução.

1.1. Estudo do comportamento eletrônico molecular.

A teoria quântica do comportamento eletrônico molecular começou efetivamente em 1926 quando a equação de Schrödinger foi proposta. A partir daí, conceitos importantes como a separação dos movimentos eletrônico e nuclear e a natureza das ligações químicas foram desenvolvidos. Também surgiram métodos de aproximação para estudar os sistemas moleculares como por exemplo: as ligações covalentes (VB); os orbitais moleculares (OM); a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO); a interação de configurações (CI).

Devido à grande quantidade de cálculos necessários para determinar teoricamente o estado eletrônico, até a década de 60, os métodos empíricos e semiempíricos foram predominantes no estudo das propriedades eletrônicas das moléculas. Posteriormente, com o desenvolvimento e disponibilidade de computadores, os cálculos *ab initio*, que estavam restritos somente a átomos e moléculas pequenas, tiveram um grande progresso. Nestes cálculos nenhuma das integrais necessárias para resolver a equação de Schrödinger é desprezada ou aproximada por parâmetros empíricos; o problema se reduz em última análise na resolução de integrais sobre orbitais atômicos.

A utilização de métodos variacionais na resolução da equação de Schrödinger permite fazer a minimização dos autovalores e, conseqüentemente, obter resultados mais próximos dos valores reais. Entretanto, a eficiência do processo de otimização depende bastante do método de resolução das integrais moleculares que são necessárias para determinar os elementos de matriz do operador hamiltoniano. Atualmente, as linguagens de manipulação algébrica constituem um importante instrumento para avaliar estas integrais.

1.2. Objetivo da tese.

A resolução da equação de Schrödinger eletrônica molecular, através do método dos orbitais moleculares, se reduz, em última análise, ao cálculo de integrais envolvendo orbitais atômicos. A resolução destas integrais constituiu, por algumas décadas, o maior impedimento para a obtenção de propriedades eletrônicas das moléculas. Vários estudos com orbitais atômicos do tipo de Slater foram feitos por Zener e Guillemin[1], Rosen[2], Bartlett[3], Kotani[4-6], Barnett e Coulson[7, 8], Lundqvist e Löwdin[9], Roothaan[10, 11], Corbató[12], Ruedenberg[13], Coffman[14] e mais recentemente por Ramírez [15-19], Homeier e Steinborn [20], Bouferguene e Rinaldi [21-22] e Jones [23-28]. Além disso, o cálculo destas integrais é responsável pela maior parte do tempo necessário para a resolução total do problema. O domínio de algumas técnicas de cálculo de integrais moleculares cria a possibilidade de se encontrar novas bases variacionais e novos sistemas de coordenadas que permitam uma convergência mais eficiente dos resultados. Embora muitos métodos atualmente usem orbitais do tipo gaussiano (GTO) como base de funções, os orbitais do tipo de Slater (STO) são usados como base de funções neste trabalho, pois os STO fornecem resultados muito melhores para a energia eletrônica do que o mesmo número de GTO.

Neste trabalho, a equação de Schrödinger é resolvida fazendo-se um cálculo variacional onde os elementos de matriz do operador hamiltoniano são obtidos através de programação algébrica. A função de onda (função tentativa) é construída com um conjunto *mínimo* de orbitais atômicos do tipo de Slater (STO) e os coeficientes *não* lineares, expoentes de Slater, também são otimizados no cálculo da energia eletrônica. Para determinar numericamente os elementos de matriz do hamiltoniano, e conseqüentemente os autovalores de energia, é preciso resolver integrais envolvendo estes STOs.

Técnicas de integração que utilizam os recursos modernos da computação algébrica são desenvolvidas. Com essas técnicas, são construídos programas em linguagem de manipulação algébrica [30] que calculam integrais de um e de dois elétrons com um ou dois centros que aparecem no estudo de moléculas diatômicas, tendo como ponto de partida a definição dos orbitais atômicos envolvidos. A solução em forma analítica pode ser usada por linguagens de programação convencionais como o FORTRAN.

O estudo de um sistema químico e físico real, a molécula hidreto de lítio, LiH, constitui um bom teste para novas técnicas de integração. A molécula LiH é a menor molécula heteronuclear. Tem sido objeto de muitas investigações teóricas [31-41] visto que a razoável quantidade de dados espectroscópicos disponíveis permite uma boa avaliação do procedimento computacional; além disso, os cálculos teóricos podem ajudar na compreensão dos dados experimentais. Assim, neste trabalho também se determina algumas propriedades eletrônicas da molécula LiH e do íon hidreto de Berílio, que também possui quatro elétrons, como a energia eletrônica, a separação nuclear de equilíbrio, o momento de dipolo e o comportamento dos orbitais dos átomos que se ligam para formar a molécula.

O efeito de um campo elétrico externo nos níveis eletrônicos em geral é investigado usando-se a teoria de perturbações. Neste caso, o estudo se limita a situações em que o campo externo não é muito intenso (em torno de 10^6 V/m ou 10^{-5} u.a.). É interessante investigar a influência de campos mais fortes, próximos de 10^{-1} u.a., na ligação química. As curvas de energia potencial do íon BeH^+ e da molécula LiH em campos desta intensidade são determinadas.

1.3. Organização do trabalho.

O capítulo 2 discute algumas propriedades da função de onda eletrônica dos sistemas moleculares, formada a partir de orbitais moleculares, os quais são construídos através da combinação linear de orbitais dos diferentes átomos que compõem a molécula. A proporção com que esses orbitais se combinam é determinada pelo princípio variacional. São mostrados os orbitais atômicos do tipo de Slater, que são usados neste trabalho no estudo da molécula LiH e do íon BeH^+ . Também se faz algumas discussões sobre os métodos de Hartree-Fock e Roothaan, bastante semelhantes ao método de obtenção do estado eletrônico molecular empregado neste trabalho.

A seção 3.1 apresenta os métodos desenvolvidos para a resolução de integrais moleculares e dá alguns detalhes sobre as técnicas de programação algébrica utilizadas. A seção

3.2 mostra o procedimento usado para realizar um cálculo variacional direto na molécula LiH e no íon BeH^+ dentro do esquema dos orbitais moleculares.

As curvas de energia eletrônica, o comprimento de ligação, o comportamento dos orbitais atômicos que participam da ligação química, o momento de dipolo e as curvas de energia eletrônica em um campo elétrico externo intenso obtidas para a molécula LiH são mostradas no capítulo 4. Os resultados para o íon BeH^+ são apresentados no capítulo 5.

2. Revisão da literatura.

O estudo do movimento eletrônico é a base para a compreensão teórica da natureza das ligações moleculares. A aplicação da mecânica quântica aos sistemas moleculares fornece, para determinados valores das distâncias entre os átomos, o estado eletrônico fundamental, de energia $E_0(R)$, e uma série de estados eletrônicos excitados com as respectivas energias. Muitas propriedades das ligações químicas são geralmente derivadas de $E_0(R)$ do estado eletrônico fundamental.

2.1. A aproximação de Born-Oppenheimer.

A grande diferença entre a massa nuclear M_a e a massa eletrônica m_k possibilita a separação dos movimentos eletrônicos e nucleares com um grande grau de precisão. Esta aproximação é conhecida como aproximação adiabática ou aproximação de Born-Oppenheimer.

Para um sistema molecular com N elétrons e Q núcleos, a equação de Schrödinger independente do tempo tem a forma:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^Q \frac{\Delta_a}{M_a} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{\Delta_k}{m_k} + V \right) \Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

onde Δ_a é o operador Laplaciano atuando sobre as coordenadas nucleares e Δ_k é o operador Laplaciano operando sobre as coordenadas eletrônicas e o potencial V é dado por:

$$V = \sum_{i < k} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} - \sum_{k,a} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_k - \vec{R}_a|} + \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} \quad (2.2)$$

onde $R_{ab} = |\vec{R}_b - \vec{R}_a|$ é a distância entre os núcleos a e b, $|\vec{r}_k - \vec{r}_i|$ é a distância entre os elétrons k e i e $|\vec{r}_k - \vec{R}_a|$ é a distância do elétron k ao núcleo a. O primeiro termo do lado direito da equação (2.2) corresponde a energia de repulsão eletrônica, o segundo termo representa a energia de atração coulombiana entre os elétrons e o núcleo, e o terceiro termo consiste na repulsão internuclear. Não estão incluídos na equação (2.1) os efeitos relativísticos, que envolvem termos dependentes de spins e que em geral somente são relevantes na presença de campos magnéticos intensos.

Como a massa nuclear é muito maior do que a massa eletrônica, os núcleos devem se mover mais lentamente do que os elétrons. Neste caso, pode-se estudar o movimento eletrônico considerando os núcleos fixos e a função de onda do sistema pode ser escrita numa boa aproximação pelo produto:

$$\Psi(\vec{r}_k, \vec{R}_a) = \Psi^{el}(\vec{r}_k, \vec{R}_a) \Psi^{nucl}(\vec{R}_a)$$

onde $\Psi^{el}(\vec{r}_k, \vec{R}_a)$ é a função de onda do sistema considerando os núcleos fixos (depende das posições nucleares como parâmetros). A variável \vec{r}_k representa o conjunto das coordenadas eletrônicas e \vec{R}_a representa um sistema de coordenadas que descreve as posições nucleares.

Como termos da ordem de $(m/M)^{1/4}$ podem ser desprezados em relação a unidade, pode-se fazer a separação das variáveis e obter as seguintes equações.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^Q \frac{\Delta_a}{M_a} + E^{el}(R) \right) \Psi^{nucl} = E \Psi^{nucl} \quad (2.3)$$

onde $E^{el}(R)$, chamada de energia eletrônica, é obtida resolvendo-se a equação de Schrödinger para os elétrons movendo-se num campo com os núcleos fixos:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{\Delta_k}{m_k} + V \right) \Psi^{el} = E^{el}(R) \Psi^{el} \quad (2.4)$$

$E^{el}(R)$ não é estritamente eletrônica; é função das *distâncias internucleares* pois V contém termos de repulsão internuclear do tipo $Z_a Z_b e^2 / R_{ab}$. Nestas equações, R representa o conjunto de coordenadas relativas, as distâncias entre os átomos. Em geral, são necessárias $3Q - 6$ distâncias internucleares para determinar a energia eletrônica. É comum se usar sistemas de coordenadas internas, como no MOPAC e no GAUSSIAN, que são invariantes

às rotações e às translações de toda a molécula, para definir as coordenadas relativas. Quando a equação (2.4) é resolvida, ela fornece, *se a ligação se realizar*, uma série de autovalores discretos de energias $E_0^{el}, E_1^{el}, E_2^{el}, \dots$ e as autofunções correspondentes $\Psi_0^{el}, \Psi_1^{el}, \Psi_2^{el}, \dots$. Observando a equação (2.3) pode-se concluir que as energias $E^{el}(R)$ funcionam como energias potenciais para o movimento nuclear. Essas funções $E_0^{el}(R), E_1^{el}(R), \dots$ constituem superfícies no espaço gerado por E e R e por isso são freqüentemente chamadas de superfícies adiabáticas de energia.

2.2. O método dos orbitais moleculares.

Em unidades atômicas (em que $m = \hbar = e = 1$) o hamiltoniano da equação (2.4) pode ser escrito na seguinte forma:

$$H = H_1 + H_2 + \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (2.5)$$

onde:

$$H_1 = \sum_{k=1}^N h_k \quad (2.6)$$

$$h_k = -\frac{1}{2} \Delta_k - \sum_{a=1}^Q \frac{Z_a}{|\vec{r}_k - \vec{R}_a|} \quad (2.7)$$

e:

$$H_2 = \sum_{i < k} + \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \quad (2.8)$$

O primeiro termo de (2.5), H_1 , é a soma de N hamiltonianos h_k *de um corpo* (de elétrons individuais), cada um contendo a energia cinética do elétron e a energia potencial de atração com os núcleos. O segundo termo, H_2 , é a soma de $N(N - 1)/2$ termos que representam as interações *de dois corpos* entre cada par de elétrons.

Um limite para a energia eletrônica do estado fundamental da molécula E_0 pode ser obtido, de acordo com o método variacional[44] (veja seção 2.4.), calculando-se o valor médio do hamiltoniano acima com uma *função tentativa* Φ :

$$E_0 \leq E[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (2.9)$$

que é normalizada, ou seja:

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1 \quad (2.10)$$

O método dos orbitais moleculares fornece importantes critérios para a escolha da função tentativa. Está associado a nomes como Hund, Mulliken e Lenard-Jones e se caracteriza fundamentalmente por atribuir a cada estado estacionário da molécula uma função de onda escrita como produto de orbitais de um elétron:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \mathbf{u}_1(\vec{r}_1) \mathbf{u}_2(\vec{r}_2) \dots \mathbf{u}_N(\vec{r}_N) \quad (2.11)$$

No entanto, o princípio da exclusão de Pauli requer que a *função de onda total (espacial e de spin) de um sistema de N elétrons seja antissimétrica à troca de dois elétrons quaisquer*. Para satisfazer o princípio de Pauli deve-se usar como função de onda para cada elétron funções de quatro coordenadas do tipo $\mathbf{u} = \mathbf{u}(x, y, z, s)$, onde x, y, z são as coordenadas espaciais comuns e s é uma quarta coordenada que pode ter somente dois valores [43]: $1/2$ associado a spin para cima e $-1/2$ associado a spin para baixo. Assim, pode-se dizer que a função $\mathbf{u}(x, y, z, s)$ consiste realmente de duas funções distintas de x, y, z do tipo $\mathbf{u}(x, y, z, 1/2)$ e $\mathbf{u}(x, y, z, -1/2)$. O produto $\mathbf{u}^*(x, y, z, 1/2) \mathbf{u}(x, y, z, 1/2) dx dy dz$ fornece a probabilidade de encontrar um elétron de spin pra cima em $dx dy dz$ e $\mathbf{u}^*(x, y, z, -1/2) \mathbf{u}(x, y, z, -1/2) dx dy dz$ representa a probabilidade de encontrar um elétron de spin para baixo em $dx dy dz$. Desde que a probabilidade de encontrar um elétron de determinado spin em *todo espaço* é igual a unidade, a constante de normalização tem a forma:

$$\sum_s \int \mathbf{u}^*(x, y, z, s) \mathbf{u}(x, y, z, s) dx dy dz = 1$$

onde a soma se estende sobre os dois valores $s = -1/2$ e $s = 1/2$, e a integração se estende sobre todo domínio das coordenadas espaciais de \mathbf{u} .

O hamiltoniano que é objeto de estudo não contém acoplamento de spin-órbita ou interação com forças magnéticas, ou seja, não há interação entre as coordenadas espaciais e as de spin. A função de onda para *cada* elétron pode, então, ser separada em um produto entre uma função das coordenadas espaciais e uma função de spin. A parte espacial deve ser do tipo usual: $\mathbf{u}_k(r, \theta, \phi)$, onde o índice k descreve a simetria espacial do orbital molecular (a representação irredutível do grupo de simetria da molécula ao qual ele pertence). Esta quantização está associada ao movimento eletrônico em torno dos núcleos, *numa região limitada do espaço*. Nos átomos, o potencial tem simetria esférica, há *invariância à rotações infinitesimais* e, conseqüentemente, quantização do momento angular. Neste caso o índice k representa o conjunto de números quânticos n, l, m_l . Seguindo a notação de Slater[43], a função de spin, representada como $v_{m_s}(s)$, tem um número quântico m_s que pode ter os valores $1/2$ e $-1/2$. Para $m_s = 1/2$ (elétron de spin para cima):

$$v_{1/2}(1/2) = 1 \quad v_{1/2}(-1/2) = 0$$

de modo que $\mathbf{u}_k(r, \theta, \phi)v_{1/2}(s)$ é zero se $s = -1/2$, indicando nenhuma chance de encontrar o elétron de spin para baixo; enquanto que se $s = 1/2$, a probabilidade de encontrar o elétron de spin para cima é igual a $\mathbf{u}_k(r, \theta, \phi)$. Analogamente:

$$v_{-1/2}(1/2) = 0 \quad v_{-1/2}(-1/2) = 1$$

Seguindo a freqüente notação de Pauli:

$$v_{1/2}(s) = \alpha(s) \quad v_{-1/2}(s) = \beta(s)$$

É conveniente representar o conjunto de números quânticos $\{k, m_s\}$ pelas letras gregas $\alpha, \beta, \dots, \nu$ e também representar o conjunto das quatro coordenadas eletrônicas por q . A função de onda total descrevendo a molécula de N elétrons em estados $\alpha, \beta, \dots, \nu$, para satisfazer o princípio de Pauli, deve ser um determinante $N \times N$,

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \mathbf{u}_\alpha(q_1) & \mathbf{u}_\beta(q_1) & \dots & \mathbf{u}_\nu(q_1) \\ \mathbf{u}_\alpha(q_2) & \mathbf{u}_\beta(q_2) & \dots & \mathbf{u}_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \mathbf{u}_\alpha(q_N) & \mathbf{u}_\beta(q_N) & \dots & \mathbf{u}_\nu(q_N) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

que é conhecido como *determinante de Slater* [43,45]. Esta função é antissimétrica com relação à troca das coordenadas de dois elétrons porque a troca de duas linhas do determinante, que é equivalente a troca de dois elétrons, muda o sinal do determinante. Como qualquer determinante se anula quando duas colunas são iguais, o determinante de Slater se anula se houverem dois elétrons com o mesmo conjunto de números quânticos $\{k, m_s\}$. Isto está de acordo com o princípio de Pauli que diz que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico. O fator $(N!)^{-1/2}$ que aparece na equação (2.12) é um fator de normalização, porque existem $N!$ permutações das coordenadas dos elétrons.

Não há nenhuma perda de generalidade em escolher orbitais moleculares de spin que sejam mutuamente ortogonais. Assumindo que eles sejam ortonormais, então:

$$\langle \mathbf{u}_\mu | \mathbf{u}_\lambda \rangle = \int \mathbf{u}_\mu^*(q) \mathbf{u}_\lambda(q) dq = \delta_{\mu\lambda} \quad (2.13)$$

onde o símbolo $\int dq$ implica integração sobre as coordenadas espaciais e soma sobre as coordenadas de spin. A ortonormalização dos orbitais moleculares de spin é uma condição para que o determinante de Slater seja normalizado.

Usando o operador \mathbf{P} de permutação das coordenadas dos elétrons, pode-se escrever o determinante de Slater em uma forma mais compacta do tipo:

$$\begin{aligned} \Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \mathbf{P} \mathbf{u}_\alpha(q_1) \mathbf{u}_\beta(q_2) \dots \mathbf{u}_\nu(q_N) \\ &= \sqrt{N!} \mathcal{A} \Phi_H \end{aligned} \quad (2.14)$$

onde o símbolo $(-1)^P$ é igual a $+1$ quando \mathbf{P} faz uma permutação par das coordenadas dos elétrons e -1 quando \mathbf{P} faz uma permutação ímpar das coordenadas dos elétrons. A soma se estende sobre todas as permutações \mathbf{P} . A função Φ_H , conhecida como função de onda de Hartree, é um produto de orbitais de spin:

$$\Phi_H(q_1, q_2, \dots, q_N) = \mathbf{u}_\alpha(q_1) \mathbf{u}_\beta(q_2) \dots \mathbf{u}_\nu(q_N)$$

O operador \mathcal{A} é o operador de antisimetização :

$$\mathcal{A} = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \mathbf{P} \quad (2.15)$$

Esse operador é um operador Hermitiano e também um operador de projeção, isto é:

$$\mathcal{A}^2 = \mathcal{A} \quad (2.16)$$

Como H_1 e H_2 são invariantes à permutação das coordenadas dos elétrons, eles comutam com \mathcal{A} ,

$$[H_1, \mathcal{A}] = [H_2, \mathcal{A}] = 0 \quad (2.17)$$

Usando as equações (2.6) e (2.10) pode-se calcular o funcional $E[\Phi]$:

$$E[\Phi] = \langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle + \langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle + \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (2.18)$$

O primeiro valor esperado da equação (2.18) pode ser calculado usando as equações (2.14) e (2.16),

$$\langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle = \sum_{\lambda} \mathcal{I}_{\lambda\lambda} \quad \lambda = \alpha, \beta, \dots, \nu \quad (2.19)$$

onde a soma em λ se estende sobre os N estados quânticos individuais ocupados pelos elétrons e $\mathcal{I}_{\lambda\lambda}$ consiste no valor médio do hamiltonianos de elétrons individuais em relação aos orbitais de spin \mathbf{u}_{λ} :

$$\mathcal{I}_{\lambda\lambda} = \int \mathbf{u}_{\lambda}^*(q_k) \left(-\frac{1}{2} \Delta_k - \sum_{a=1}^Q \frac{Z_a}{|\vec{r}_k - \vec{R}_a|} \right) \mathbf{u}_{\lambda}(q_k) dq_k \quad \lambda = \alpha, \beta, \dots, \nu \quad (2.20)$$

O segundo valor esperado da equação (2.18) é calculado de modo semelhante.

$$\langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} [\mathcal{J}_{\lambda\mu} - \mathcal{K}_{\lambda\mu}] \quad (2.21)$$

$$\mathcal{J}_{\lambda\mu} = \int \int \frac{|\mathbf{u}_{\mu}(q_i)|^2 |\mathbf{u}_{\lambda}(q_k)|^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_i|} dq_i dq_k \quad (2.22)$$

$$\mathcal{K}_{\lambda\mu} = \int \int \frac{\mathbf{u}_{\mu}^*(q_i) \mathbf{u}_{\lambda}(q_i) \mathbf{u}_{\mu}(q_k) \mathbf{u}_{\lambda}^*(q_k)}{|\vec{r}_k - \vec{r}_i|} dq_i dq_k \quad (2.23)$$

$\mathcal{J}_{\lambda\mu}$ é geralmente chamado de energia de Coulomb ou de termo de Coulomb e o termo $\mathcal{K}_{\lambda\mu}$ é denominado energia de troca. A energia total para um sistema molecular tem, então, a seguinte forma:

$$E[\Phi] = \sum_{\lambda} \mathcal{I}_{\lambda\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} [\mathcal{J}_{\lambda\mu} - \mathcal{K}_{\lambda\mu}] + \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (2.24)$$

que é bastante útil para os cálculos variacionais que utilizam o método dos orbitais moleculares.

2.3. Os orbitais do tipo de Slater.

A combinação linear de orbitais atômicos (usualmente abreviada por LCAO) é um método aproximado que tem sido bastante usado na literatura para construir os orbitais moleculares. Neste método cada orbital molecular é escrito como uma combinação linear de orbitais atômicos apropriados dos átomos constituintes, ou seja:

$$\mathbf{u}_k(\vec{r}) = \sum_p c_{kp} \chi_p(\vec{r}) \quad (2.25)$$

onde os χ_p são os orbitais atômicos centrados nos diferentes átomos da molécula. Os orbitais centrados num mesmo átomo são geralmente tomados como ortogonais, enquanto que os centrados em átomos diferentes raramente são ortogonais.

Os orbitais atômicos mais conhecidos são os do átomo de hidrogênio e dos átomos hidrogenóides (átomos de um elétron e carga nuclear Z). Por essa razão, as autofunções hidrogenóides são candidatas naturais para a base usada nos cálculos moleculares. Elas têm a seguinte forma:

$$\chi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = N_{n,l} \left(\frac{2Zr}{n} \right)^l L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{n} \right) e^{-Zr/n} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.26)$$

onde $N_{n,l}$ é um fator de normalização, $L_{n+l}^{2l+1}(z)$ é um polinômio de Laguerre de argumento z , $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ é um harmônico esférico e n, l, m_l são números quânticos, todos inteiros, com $n > 0$, $0 \leq l \leq n - 1$ e $-l \leq m_l \leq l$. Essas funções formam um conjunto completo, isto é, elas são normalizadas e mutuamente ortogonais. Entretanto, para os cálculos elas são inadequadas por causa da sua forma complicada. Slater sugeriu funções de forma semelhante, mas que são consideravelmente mais simples. Elas são chamadas de orbitais do tipo de Slater (STO) e tem a seguinte forma [10, 29]:

$$\chi_{\zeta, n_s, l, m_l}(r_a, \theta, \phi) = [(2n_s)!]^{-\frac{1}{2}} (2\zeta)^{n_s + \frac{1}{2}} r_a^{n_s - 1} e^{-\zeta r_a} Y_{l, m}(\theta, \phi) \quad (2.27)$$

n_s faz o papel de um número quântico efetivo, o expoente ζ é um número positivo arbitrário e r_a, θ, ϕ são as coordenadas polares para o elétron em relação a um núcleo a , em torno da qual a função (2.27) está centrada. Em contraste com as funções do hidrogênio, os STO não são mutuamente ortogonais. Também há outra diferença essencial em relação ao número de nodos. As funções do hidrogênio tem $(n - l - 1)$ nodos, enquanto que os STO não tem nodos na parte radial. Os parâmetros n_s são geralmente fixados no valor do número quântico principal e o expoente ζ é otimizado durante a minimização da energia variacional. Outra alternativa para a base atômica são as funções do tipo gaussianas (GTO) [29], cujas integrais são resolvidas mais facilmente, mas que tem convergência mais lenta (é preciso um número maior de orbitais gaussianos para representar adequadamente o orbital atômico).

2.4. O método variacional.

Considere um conjunto completo de autofunções \mathbf{w}_k do operador hamiltoniano H :

$$H|\mathbf{w}_k\rangle = E_k|\mathbf{w}_k\rangle, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (2.28)$$

Essas funções são mutuamente ortogonais e individualmente normalizadas:

$$\langle \mathbf{w}_i | \mathbf{w}_k \rangle = \int \mathbf{w}_i^* \mathbf{w}_k d\tau = \delta_{ik} \quad (2.29)$$

com a integração se estendendo sobre todo domínio das coordenadas do sistema (coordenadas que ocorrem em \mathbf{w}), representadas coletivamente pela letra τ .

Uma função arbitrária normalizada Φ pode ser expandida nas autofunções de energia:

$$|\Phi\rangle = \sum_{k=0} a_k |\mathbf{w}_k\rangle \quad (2.30)$$

O valor esperado de H para a função Φ é dado por:

$$\langle H \rangle = \int \Phi^* H \Phi d\tau = \sum_k E_k (a_k)^2, \quad (2.31)$$

A inequação fundamental do método variacional é obtida trocando cada autovalor E_k pelo menor autovalor E_0 dentro do somatório na equação (2.31):

$$\langle H \rangle \geq \sum_{k=0} E_0 (a_k)^2 = E_0, \quad (2.32)$$

visto que $\sum_k (a_k)^2 = 1$ para uma função Φ normalizada. Assim, a energia variacional $E(\Phi) = \int \Phi^* H \Phi d\tau$ satisfaz a seguinte inequação:

$$E(\Phi) \geq E_0 \quad (2.33)$$

que diz que a energia variacional é sempre maior do que a energia E_0 do estado fundamental do sistema, ou seja, a energia variacional é um limite superior para a energia do sistema. O método variacional consiste em avaliar o lado esquerdo da inequação (2.33) com uma função tentativa Φ que geralmente depende de parâmetros, os quais são variados até que minimizem a energia variacional $E(\Phi)$.

Esse método também fornece um limite superior para os estados excitados quando a função tentativa é ortogonal às autofunções exatas dos estados inferiores. Supondo que Φ' seja ortogonal a $n+1$ autofunções $\mathbf{w}_k (k = 0, 1, \dots, n)$ dos estados E_0, E_1, \dots, E_n , então, na equação (2.30), os coeficientes a_k correspondentes são nulos. Uma inequação pode ser obtida substituindo cada autovalor E na soma do lado direito da equação (2.31) por E_{n+1} com o resultado que o valor esperado da energia é um limite superior para este autovalor:

$$E(\Phi') = \sum_{k=n+1} E_k (a'_k)^2 \geq \sum_{k=n+1} E_{n+1} (a'_k)^2 = E_{n+1} \quad (2.34)$$

onde $\sum_{k=n+1} (a'_k)^2 = 1$ desde que Φ' esta normalizada. Na prática, o estado fundamental é o menor autovalor obtido na diagonalização da matriz hamiltoniana e os estados excitados são os outros autovalores em ordem crescente pois os autovetores são ortogonais dois a dois. Entretanto, os resultados para os estados excitados não são rigorosamente limites superiores pois Φ' é ortogonal aos estados Φ inferiores, mas não é exatamente ortogonal às autofunções reais w . Quanto melhor for o resultado para o estado fundamental, melhores serão os resultados para os estados excitados.

2.5. Simetrias dos orbitais moleculares.

Na teoria dos orbitais moleculares, em sua forma mais comum, são utilizados orbitais moleculares que se transformam sob as operações de simetria de acordo com alguma das representações irredutíveis do grupo de simetria da molécula, ou seja, cada orbital molecular pertence a certa representação irredutível do grupo de simetria da molécula. É comum se dizer que o orbital *tem* tal simetria. Para hamiltonianos explicitamente independentes de spin, nos quais não há interações de spin-orbita, cada estado estacionário da molécula é caracterizado por um valor S resultante dos spins e uma representação irredutível Γ do grupo de simetria da molécula.

Se a representação irredutível de um orbital molecular $\psi(\vec{r})$ é unidimensional, o orbital é denominado de *não degenerado*. Neste caso se pode formar dois orbitais de spin, $\psi(\vec{r})\alpha(s)$ e $\psi(\vec{r})\beta(s)$, de modo que dois elétrons são acomodados neste orbital molecular. Se a função $\psi(\vec{r})$ pertence a uma representação de dimensão f , existem f funções independentes $\psi_1 (\equiv \psi)$, ψ_2, \dots, ψ_f de mesma energia, as quais formam uma *camada*. Assim, o número máximo de elétrons numa camada é $2f$. A camada que contém o número máximo de elétrons é chamada de *camada fechada*.

Em relação às camadas fechadas, existe um teorema importante [42]: o determinante de Slater de uma camada fechada é invariante a todas às operações de simetria do grupo da molécula. Analogamente, para uma camada fechada, o spin resultante S é nulo, ou

seja, o sistema de elétrons está num estado singlete. Com isto, a forma final do teorema é a seguinte: *uma camada fechada é sempre singlete e totalmente simétrica*

Para uma molécula de hidrogênio, uma representação razoável do estado fundamental, que satisfaz o princípio de Pauli e é singlete (antissimétrica à troca dos spins e simétrica à troca das coordenadas espaciais), é a seguinte:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \quad (2.35)$$

onde o mesmo orbital (espacial) ψ é atribuído a cada elétron. Para esta função ter simetria espacial Σ_g^+ , que é a representação totalmente simétrica do grupo $D_{\infty h}$, deve ser invariante às seguintes operações de simetria:

- a - qualquer rotação sobre o eixo molecular;
- b - inversão através do centro da molécula;
- c - reflexões através do plano contendo o eixo molecular.

Essas condições são satisfeitas quando ambos os orbitais ψ são simétricos à rotações ao redor do eixo molecular e são pares (ψ_g) ou ímpares (ψ_u) à inversão :

$$\begin{aligned} \psi_g &= c[\chi(\vec{r}_a) + \chi(\vec{r}_b)] \\ \psi_u &= c[\chi(\vec{r}_a) - \chi(\vec{r}_b)] \end{aligned} \quad (2.36)$$

onde $\chi(\vec{r}_a)$ e $\chi(\vec{r}_b)$ são orbitais atômicos centrados nos átomos a e b. Estes orbitais moleculares espaciais pertencem às representações irredutíveis A_{1g} (σ_g^+) e A_{1u} (σ_u^+) do grupo $D_{\infty h}$.

2.6. O método do campo autoconsistente.

Nesta seção se faz um estudo do método do campo autoconsistente (abreviado por SCF devido a tradução inglesa self-consistent field) que também é conhecido como aproximação de Hartree-fock pelas razões históricas de seu desenvolvimento. A preocupação

principal é com a interpretação das equações cujas deduções podem ser encontradas em várias referências [42,43,45].

2.6.1. A aproximação de Hartree.

Considerando uma molécula de H_2 , na aproximação de Hartree, o elétron 1 se move sobre a influência de dois tipos de forças: a atração coulombiana dos núcleos e a repulsão com o elétron 2. A influência da primeira força é representada pelo potencial:

$$V_{nucl} = -\frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} \quad (2.37)$$

O potencial $1/r_{12}$, representando a repulsão eletrônica, depende das coordenadas do segundo elétron. Hartree supôs que o potencial efetivo do elétron 2 é dado pela média de $1/r_{12}$ sobre o movimento do elétron 2. Desde que a probabilidade de encontrar o elétron 2 no elemento de volume dv_2 em \vec{r}_2 é igual a $|\psi(\vec{r}_2)|^2 dv_2$, fazendo a média se obtém:

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \int \frac{1}{r_{12}} |\psi(\vec{r}_2)|^2 dv_2 \quad (2.38)$$

Portanto, a energia potencial efetiva V para o elétron 1 é igual a:

$$V = -\frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} + \int \frac{1}{r_{12}} |\psi(\vec{r}_2)|^2 dv_2 \quad (2.39)$$

e a equação de Schrödinger para o orbital $\psi(\vec{r}_1)$ é a seguinte:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} + \int \frac{1}{r_{12}} |\psi(\vec{r}_2)|^2 dv_2 \right) \psi(\vec{r}_1) = \epsilon \psi(\vec{r}_1) \quad (2.40)$$

Esta equação não é linear em ψ e não pode ser resolvida diretamente. Hartree propôs o método das iterações para resolvê-la: primeiro se calcula o potencial médio com uma função escolhida e então se resolve a equação diferencial linearizada. Se a $\psi(\vec{r})$ obtida for

diferente da usada para calcular o potencial médio, coloca-se a nova $\psi(\vec{r})$ no integrando, calcula-se o potencial novamente, e depois se resolve a equação diferencial mais uma vez. O processo é repetido até que a $\psi(\vec{r})$ usada no integrando coincida com a solução da equação diferencial em certo grau de precisão.

Uma expressão para a energia orbital ϵ pode ser obtida multiplicando a equação (2.40) por $\psi^*(\vec{r}_1)dv_1$ e integrando em todo o domínio das coordenadas do sistema.

$$\int \psi(\vec{r}_1) \left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} \right) \psi(\vec{r}_1) dv_1 + \int \int \frac{|\psi(\vec{r}_1)|^2 |\psi(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 = \epsilon \quad (2.41)$$

Calculando o valor esperado do hamiltoniano da molécula de H_2 :

$$H = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (2.42)$$

com a função de onda (2.35) obtém-se [42]:

$$2 \int \psi(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right) \psi(\vec{r}) dv + \int \int \frac{|\psi(\vec{r}_1)|^2 |\psi(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 + \frac{1}{R} = E(R) \quad (2.43)$$

Combinando as equações (2.41) e (2.43) se obtém uma equação para a energia total em função das energias orbitais ϵ :

$$2\epsilon - \int \int \frac{|\psi(\vec{r}_1)|^2 |\psi(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 + \frac{1}{R} = E(R) \quad (2.44)$$

Conclui-se que a energia puramente eletrônica $E(R) - 1/R$ não é a soma das energias orbitais ϵ . Isso ocorre porque em 2ϵ o termo de repulsão eletrônica é contado duas vezes.

Para um sistema com N elétrons e Q núcleos, o estado eletrônico utilizado por Hartree é representado pelo produto de N orbitais espaciais de um elétron:

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \mathbf{u}_\alpha(\vec{r}_1) \mathbf{u}_\beta(\vec{r}_2) \dots \mathbf{u}_\nu(\vec{r}_N) \quad (2.45)$$

onde cada índice $\alpha, \beta, \dots, \nu$ representa a simetria espacial do orbital molecular. Como a função de onda não depende de spins, de acordo com o princípio da exclusão de Pauli, não se pode atribuir a mais de dois elétrons o mesmo estado quântico (espacial).

Cada elétron da molécula está sujeito a um campo de forças devido às cargas positivas do núcleos e às distribuições de carga negativas dos outros elétrons. Na aproximação de Hartree se considera a média sobre o movimento orbital dos elétrons, embora essa distribuição na realidade flutue com o movimento eletrônico. Analogamente à molécula de H_2 , os orbitais moleculares $\mathbf{u}_\lambda(\vec{r})$ devem satisfazer à seguinte equação de Schrödinger de um elétron:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_k - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r}_k - \vec{R}_a|} + \sum_{\mu \neq \lambda} \int \frac{|\mathbf{u}_\mu(\vec{r}_i)|^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_i|} dv_i \right) \mathbf{u}_\lambda(\vec{r}_k) = \epsilon_\lambda \mathbf{u}_\lambda(\vec{r}_k) \quad (2.46)$$

onde a soma $\sum_{\mu \neq \lambda}$ se estende sobre todos os orbitais com exceção do orbital \mathbf{u}_λ . O autovalor ϵ_λ é a energia do orbital molecular \mathbf{u}_λ . Como a função de onda (2.45) é um produto simples, os efeitos de troca não estão incluídos nesta aproximação.

Este resultado pode ser obtido pelo princípio variacional, minimizando o valor médio do hamiltoniano através de variações dos orbitais \mathbf{u} , impondo a condição para que a energia seja estacionária. É conveniente usar o método dos multiplicadores de Lagrange, com os vínculos devido às condições de normalidade dos orbitais moleculares:

$$\int |\mathbf{u}_\lambda(\vec{r})|^2 dv = 1$$

Multiplicando a equação (2.46) por $\mathbf{u}_\lambda^*(\vec{r}_k)$ e integrando sobre as coordenadas do elétron k se obtém uma expressão para a energia orbital:

$$\epsilon_\lambda = \int \mathbf{u}_\lambda^*(\vec{r}_k) \left(-\frac{1}{2}\Delta_k - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r}_k - \vec{R}_a|} \right) \mathbf{u}_\lambda(\vec{r}_k) dv_k + \sum_{\mu \neq \lambda} \int \int \frac{|\mathbf{u}_\mu(\vec{r}_i)|^2 |\mathbf{u}_\lambda(\vec{r}_k)|^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_i|} dv_i dv_k$$

Calculando o valor médio do hamiltoniano do sistema e combinando com a equação acima se obtém uma relação entre a energia puramente eletrônica E e as energias dos orbitais ϵ_λ :

$$E = \sum_\lambda \epsilon_\lambda - \sum_{\lambda < \mu} \int \int \frac{|\mathbf{u}_\mu(\vec{r}_i)|^2 |\mathbf{u}_\lambda(\vec{r}_k)|^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_i|} dv_i dv_k \quad (2.47)$$

que é semelhante a relação (2.44) obtida para a molécula de hidrogênio.

2.6.2. O método de Hartree-Fock.

Fock utilizou como função tentativa Φ um determinante de Slater:

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \mathbf{u}_\alpha(q_1) & \mathbf{u}_\beta(q_1) & \dots & \mathbf{u}_\nu(q_1) \\ \mathbf{u}_\alpha(q_2) & \mathbf{u}_\beta(q_2) & \dots & \mathbf{u}_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{u}_\alpha(q_N) & \mathbf{u}_\beta(q_N) & \dots & \mathbf{u}_\nu(q_N) \end{vmatrix}$$

onde cada índice $\alpha, \beta, \dots, \nu$ representa um conjunto de números quânticos $\{k, m_s\}$ e q representa o conjunto de coordenadas espaciais e de spin.

Na seção 2.2 se mostrou que o funcional energia total $E(\Phi)$ tem a forma:

$$E[\Phi] = \sum_{\lambda} I_{\lambda\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} [\mathcal{J}_{\lambda\mu} - \mathcal{K}_{\lambda\mu}] + \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

As equações de Hartree-Fock podem ser obtidas minimizando este funcional por variações nos orbitais moleculares de spin $\mathbf{u}_\lambda(q_k)$. Existem N^2 condições de vínculo impostas pela ortonormalidade dos $\mathbf{u}_\lambda(q_k)$. Usando o método dos multiplicadores de Lagrange e impondo a condição para que a energia seja estacionária se obtém um sistema de equações integro-diferenciais [42, 43, 45] para os N orbitais de spin $\mathbf{u}_\alpha, \mathbf{u}_\beta \dots \mathbf{u}_\nu$.

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_k - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r}_k - \vec{R}_a|} + \sum_{\mu} \int \frac{|\mathbf{u}_{\mu}(q_i)|^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_i|} dq_i \right) \mathbf{u}_{\lambda}(q_k) - \sum_{\mu} \left(\int \frac{\mathbf{u}_{\mu}(q_i)\mathbf{u}_{\lambda}(q_i)}{|\vec{r}_k - \vec{r}_i|} dq_i \right) \mathbf{u}_{\mu}(q_k) = \epsilon_{\lambda} \mathbf{u}_{\lambda}(q_k) \quad (2.48)$$

A soma sobre μ se estende sobre todos os N orbitais de spin ocupados.

Escrevendo os orbitais de spin $\mathbf{u}_{\lambda}(q_k)$ como:

$$\mathbf{u}_{\lambda}(q_k) = \mathbf{u}_{\lambda}(\vec{r}_k) v_{m_s}(s)$$

e usando a propriedade de ortogonalidade das funções de spin:

$$\langle v_{m_s} | v_{m'_s} \rangle = \delta_{m_s m'_s}$$

a equação de Hartree-Fock pode ser escrita numa forma que envolve somente a parte espacial dos orbitais de spin.

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_k - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r}_k - \vec{R}_a|} + \sum_\mu \int \frac{|\mathbf{u}_\mu(\vec{r}_i)|^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_i|} dv_i \right) \mathbf{u}_\lambda(\vec{r}_k) - \sum_\mu \delta_{m_\lambda m_\mu} \left(\int \frac{\mathbf{u}_\mu(\vec{r}_i) \mathbf{u}_\lambda(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_k - \vec{r}_i|} dv_i \right) \mathbf{u}_\mu(\vec{r}_k) = \epsilon_\lambda \mathbf{u}_\lambda(\vec{r}_k) \quad (2.49)$$

Comparando a equação de Hartree com a equação de Hartree-Fock, se percebe semelhanças nas estruturas. No entanto a equação de Fock inclui as interações de troca entre os elétrons. A expressão da energia puramente eletrônica E em função das energias orbitais ϵ_λ é a seguinte [42]:

$$E = \sum_\lambda \epsilon_\lambda - \sum_{\mu < \lambda} \int \int \frac{|\mathbf{u}_\mu(q_i)|^2 |\mathbf{u}_\lambda(q_k)|^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_i|} dq_i dq_k + \sum_{\mu < \lambda} \int \int \frac{\mathbf{u}_\mu^*(q_i) \mathbf{u}_\lambda(q_i) \mathbf{u}_\mu(q_k) \mathbf{u}_\lambda^*(q_k)}{|\vec{r}_k - \vec{r}_i|} dq_i dq_k$$

2.7. O método de Roothaan.

Como os átomos têm simetria esférica, as equações de Hartree-Fock podem ser resolvidas diretamente como equações diferenciais parciais [42]. Nas moléculas, as equações resultantes são mais complicadas para serem resolvidas. Um esquema de campo autoconsistente foi introduzido por Roothaan [46], no qual se constrói orbitais moleculares com a combinação linear de orbitais atômicos dos átomos da molécula e os coeficientes desta combinação são otimizados.

$$\mathbf{u}_\lambda(q) = \sum_{\kappa=1}^M c_{\kappa\lambda} \chi_\kappa(q) \quad (2.50)$$

onde M é o número de orbitais atômicos de spin e $c_{\kappa\lambda}$ é um coeficiente ajustável. Como existem N orbitais de spin \mathbf{u}_λ , para os N elétrons do sistema, deve haver pelo menos N orbitais atômicos de spin ($M \geq N$) para que a expansão (2.50) seja confiável. Desde que orbitais atômicos pertencentes a átomos vizinhos não são ortogonais, pode-se construir uma matriz de superposição S com elementos do tipo:

$$S_{\lambda\mu} = \int \chi_\lambda^*(q_k) \chi_\mu(q_k) dq_k \quad (2.51)$$

onde a integração inclui soma sobre as coordenadas de spin, de modo que elementos de matriz com spin opostos são nulos.

O valor médio do hamiltoniano pode ser calculado com o determinante de Slater formado com orbitais moleculares de spin \mathbf{u}_λ . Fazendo a minimização da energia eletrônica por variação dos $c_{\kappa\lambda}$ e incluindo as condições de normalização dos orbitais de spin, se obtém um conjunto de equações que determinam as energias ϵ_λ e os coeficientes correspondentes $c_{\kappa\lambda}$.

$$\sum_{\kappa=1}^M c_{\kappa\lambda} (F_{\eta\kappa} - \epsilon_\lambda S_{\eta\kappa}) = 0, \quad \eta = 1, 2, \dots, M \quad (2.52)$$

onde:

$$F_{\eta\kappa} = [\eta|\kappa] + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\rho,\sigma=1}^M c_{\rho\mu} c_{\sigma\mu} \{[\eta\kappa|\rho\sigma] - [\eta\sigma|\rho\kappa]\} \quad (2.53)$$

$$[\eta|\kappa] = \int \chi_\eta^*(q_1) \left(-\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_a|} \right) \chi_\kappa(q_1) dq_1$$

$$[\eta\kappa|\rho\sigma] = \int \int \frac{\mathbf{u}_\eta^*(q_1) \mathbf{u}_\kappa(q_1) \mathbf{u}_\rho^*(q_2) \mathbf{u}_\sigma(q_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dq_1 dq_2 \quad (2.54)$$

Resolvendo-se o problema secular (2.52), em que os índices variam de 1 até M , se obtém M autovalores ϵ_λ e os autovetores correspondentes $c_{\kappa\lambda}$. Estes autovetores são ortonormais e podem ser normalizados.

As equações (2.52) a (2.54) são mais complicadas do que no caso comum do problema secular porque os coeficientes $c_{\kappa\lambda}$ também aparecem nos elementos de matriz $F_{\eta\kappa}$ (isto ocorre porque o potencial que atua num elétron depende das funções de onda dos outros

elétrons, as quais são definidas neste método em relação aos $c_{\kappa\lambda}$). Elas podem ser resolvidas pelo método de iterações [47]. Primeiro se faz uma escolha para os c e desta escolha se calcula os termos de $F_{\eta\kappa}$. Substituindo $F_{\eta\kappa}$ em (2.52) se determina os autovalores ϵ_λ e os autovetores correspondentes $c_{\kappa\lambda}$. Os c finais, que são diferentes dos valores assumidos inicialmente, são utilizados para calcular novamente os elementos de matriz $F_{\eta\kappa}$. O processo é repetido até que os c finais coincidam com os c iniciais com certo grau de precisão.

2.8. A interação de configurações.

Considerando uma molécula de hidrogênio, a parte espacial da função de onda eletrônica dentro do esquema dos orbitais moleculares tem a seguinte forma:

$$\Psi_{MO} = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \quad (2.55)$$

A probabilidade de encontrar o elétron 1 em diferentes posições do espaço é independente da posição do elétron 2. A função de onda não depende da distância r_{12} entre os elétrons 1 e 2, ou seja, a *correlação* entre os dois elétrons não está incluída. Essa independência entre os elétrons de spins diferentes é irreal porque o termo $1/r_{12}$ do hamiltoniano impõe certos vínculos, isto é, certa correlação no movimento dos elétrons do sistema.

Entretanto, uma função covalente:

$$\Psi_{cov} = \frac{1}{\sqrt{2(S^2 + 1)}} [\chi(\vec{r}_{a1})\chi(\vec{r}_{b2}) + \chi(\vec{r}_{b1})\chi(\vec{r}_{a2})] \quad (2.56)$$

descreve forte correlação, visto que quando o elétron 1 está ocupando um orbital atômico centrado no núcleo a , o elétron 2 está ocupando *outro* orbital atômico centrado no núcleo b , e vice-versa. Nesta equação, S é a superposição entre os orbitais atômicos centrados nos núcleos a e b .

Por razões de simetria, a função de onda da equação (2.55) deve ser simétrica à troca entre os núcleos de H e, assim, deve ser formada por orbitais moleculares do tipo:

$$\psi_g(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} [\chi(\vec{r}_a) + \chi(\vec{r}_b)]$$

$$\psi_u(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}[\chi(\vec{r}_a) - \chi(\vec{r}_b)] \quad (2.57)$$

Dois tipos de função de onda satisfazem essas condições de simetria:

$$\begin{aligned} \Psi_{MO} &= \psi_g(\vec{r}_1)\psi_g(\vec{r}_2) \\ \Psi_{MO'} &= \psi_u(\vec{r}_1)\psi_u(\vec{r}_2) \end{aligned} \quad (2.58)$$

Com a função de onda ψ_g :

$$\Psi_{MO} = \frac{1}{2(1+S)}[\chi(\vec{r}_{a1})\chi(\vec{r}_{a2}) + \chi(\vec{r}_{a1})\chi(\vec{r}_{b2}) + \chi(\vec{r}_{b1})\chi(\vec{r}_{a2}) + \chi(\vec{r}_{b1})\chi(\vec{r}_{b2})]$$

Quando o elétron 1 está ocupando um orbital atômico centrado no núcleo a , existe a mesma probabilidade do elétron 2 estar centrado sobre o núcleo a ou o sobre o núcleo b , indicando que não há correlação entre os dois elétrons.

Usando as equações (2.56), (2.57) e (2.58) pode-se mostrar que:

$$\Psi_{cov} = \frac{(S+1)\Psi_{MO} + (S-1)\Psi_{MO'}}{\sqrt{2(1+S^2)}} \quad (2.59)$$

Assim, para incluir os efeitos de correlação é preciso combinar funções de onda moleculares, ou seja, deve-se fazer a interação de configurações:

$$\Psi_{CI} = C\Psi_{MO} + C'\Psi_{MO'} \quad (2.60)$$

Nesta equação, os coeficientes lineares C , que determinam o grau de correlação existente na molécula, podem ser obtidos através do princípio variacional, ou seja, eles podem ser otimizados a fim de fornecer uma melhor representação do estado eletrônico molecular. A desconsideração da correlação eletrônica produz uma diferença entre a energia exata e o limite de Hartree-Fock, a menor energia calculada com somente um determinante, que é chamada energia de correlação.

3. Procedimento prático.

3.1. Métodos de integração.

O cálculo dos autovalores de energia se reduz, dentro do esquema dos orbitais moleculares, ao cálculo de integrais envolvendo orbitais atômicos centrados nos diferentes átomos da molécula. Com relação ao número de elétrons, existem dois tipos de integrais: integrais *de um elétron*, que são consequência das interações entre o elétron e o núcleo, e integrais *de dois elétrons*, resultantes das interações entre pares de elétrons; estes são os únicos tipos de interações permitidas pelo hamiltoniano (2.5). Com relação ao número de centros (núcleos) envolvidos, existem integrais de um a quatro centros, que é o número máximo permitido nas integrais de dois elétrons.

Existe também uma outra classificação bastante usada na literatura [10, 47] em que são distinguidas as seguintes integrais de um elétron:

a - integrais de superposição

$$\langle a|b \rangle = \int \chi(\vec{r}_{a1})\chi'(\vec{r}_{b1})dv_1; \quad (3.1)$$

b - integrais de ressonância

$$\langle a|\frac{1}{r_{b1}}|b \rangle = \int \frac{1}{r_{b1}}\chi(\vec{r}_{a1})\chi'(\vec{r}_{b1})dv_1; \quad (3.2)$$

c - integrais de Coulomb

$$\langle b|\frac{1}{r_{a1}}|b \rangle = \int \frac{1}{r_{a1}}\chi(\vec{r}_{b1})\chi'(\vec{r}_{b1})dv_1; \quad (3.3)$$

d - integrais da energia cinética

$$\langle a|-\frac{1}{2}\Delta|b \rangle = -\frac{1}{2} \int \chi(\vec{r}_{a1})\Delta\chi'(\vec{r}_{b1})dv_1; \quad (3.4)$$

Nestas equações, $\chi(\vec{r}_{a1})$ é um orbital atômico ocupado pelo elétron 1 e centrado no núcleo a e r_{a1} é a distância do elétron 1 ao núcleo a . A integral de Coulomb (3.3) é interpretada como a energia de atração entre um núcleo de carga unitária *localizado* no ponto a com a distribuição eletrônica de carga $\chi_b\chi'_b$ centrada no núcleo b [10].

Para as integrais de dois elétrons, é comum a seguinte classificação (r_{12} é a distância entre os elétrons 1 e 2):

e - integrais de Coulomb (o elétron 1 está centrado no núcleo a e o elétron 2 está centrado no núcleo b).

$$\langle aa | \frac{1}{r_{12}} | bb \rangle = \int \chi(\vec{r}_{a1})\chi'(\vec{r}_{a1})\frac{1}{r_{12}}\chi''(\vec{r}_{b2})\chi'''(\vec{r}_{b2})dv_1dv_2; \quad (3.5)$$

f - integrais híbridas (o elétron 1 está centrado no núcleo a e a carga do elétron 2 está distribuída nos núcleos a e b).

$$\langle aa | \frac{1}{r_{12}} | ab \rangle = \int \chi(\vec{r}_{a1})\chi'(\vec{r}_{a1})\frac{1}{r_{12}}\chi''(\vec{r}_{a2})\chi'''(\vec{r}_{b2})dv_1dv_2; \quad (3.6)$$

g - integrais de troca (a carga de cada elétron está distribuída nos núcleos a e b).

$$\langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ab \rangle = \int \chi(\vec{r}_{a1})\chi'(\vec{r}_{b1})\frac{1}{r_{12}}\chi''(\vec{r}_{a2})\chi'''(\vec{r}_{b2})dv_1dv_2; \quad (3.7)$$

A integral de Coulomb (3.5) representa a energia de repulsão eletrônica entre duas distribuições de carga *centradas* nos átomos a e b . As subseções seguintes mostram as técnicas de integração desenvolvidas para calcular as integrais mostradas acima. Os programas em linguagem de programação algébrica REDUCE foram desenvolvidos para calcular inicialmente integrais moleculares com orbitais atômicos do tipo de Slater $1s$, $2s$, e $2p_\sigma$.

3.1.1. Integrais de um elétron.

As integrais de um elétron podem ser resolvidas facilmente utilizando-se coordenadas esféricas $\{r, \theta, \phi\}$ ou coordenadas elípticas do tipo:

$$\lambda = \frac{r_a + r_b}{R} \quad \mu = \frac{r_a - r_b}{R} \quad \phi = \phi_a = \phi_b \quad (3.8)$$

onde R é a distância entre os núcleos a e b e r_a (r_b) é a distância do elétron ao núcleo a (b). Invertendo, se obtém:

$$r_a = \frac{1}{2}(\lambda + \mu)R \quad r_b = \frac{1}{2}(\lambda - \mu)R \quad (3.9)$$

O elemento de volume para integração em coordenadas esféricas é descrito por:

$$dv = r^2 \operatorname{sen}\theta dr d\theta d\phi \quad (3.10)$$

e devem ser usados os seguintes limites de integração:

$$\begin{aligned} 0 &\leq \phi \leq 2\pi \\ -\pi &\leq \theta \leq \pi \\ 0 &\leq r \leq \infty \end{aligned} \quad (3.11)$$

Para integração nas coordenadas elípticas deve-se usar o seguinte elemento de volume:

$$dv = \frac{R^3}{3}(\lambda^2 - \mu^2)d\lambda d\mu d\phi \quad (3.12)$$

com os limites de integração mostrados a seguir:

$$\begin{aligned} 0 &\leq \phi \leq 2\pi \\ -1 &\leq \mu \leq 1 \\ 1 &\leq \lambda \leq \infty \end{aligned} \quad (3.13)$$

Usando essas coordenadas, polares ou elípticas, após algumas manipulações, a resolução das integrais *de um elétron* se reduz a calcular combinações das seguintes integrais, com $l \geq 0$:

$$A_l(\zeta, R) = \int_0^R e^{-\zeta t} t^l dt \quad (3.14)$$

$$B_l(\zeta, R) = \int_R^\infty e^{-\zeta t} t^l dt \quad (3.15)$$

que estão tabeladas em forma de séries [48]:

$$\begin{aligned} A_l(\zeta, R) &= \frac{l!}{\zeta^{l+1}} - e^{-\zeta R} \sum_{i=0}^l \frac{l! R^i}{i! \zeta^{l-i}} \\ B_l(\zeta, R) &= e^{-\zeta R} \sum_{i=0}^l \frac{l! R^i}{i! \zeta^{l-i}} \\ B_l(\zeta, 0) &= \frac{l!}{\zeta^{l+1}} \end{aligned} \quad (3.16)$$

e também na forma de relações de recorrência [7]:

$$\begin{aligned} A_l(\zeta, R) &= \frac{l}{\zeta} A_{l-1}(\zeta, R) - \frac{e^{-\zeta R} R^l}{\zeta} \\ A_0(\zeta, R) &= \frac{1 - e^{-\zeta R}}{\zeta} \\ B_l(\zeta, R) &= \frac{l}{\zeta} B_{l-1}(\zeta, R) + \frac{e^{-\zeta R} R^l}{\zeta} \\ B_0(\zeta, R) &= \frac{e^{-\zeta R}}{\zeta} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Quando $\zeta = 0$ os A_l se tornam simplesmente:

$$A_l(0, R) = \frac{R^{l+1}}{l+1} \quad (3.18)$$

Ambas as formas de solução dão resultados equivalentes. Devido a sua forma mais compacta, utilizamos as relações de recorrência (3.17) neste trabalho. A integral de superposição entre os orbitais $1s$ e $2p_\sigma$ tem o seguinte resultado:

$$\begin{aligned} \langle s_a | p_b \rangle &= \int \sqrt{\frac{\zeta_a^3}{\pi}} e^{-\zeta_a r_a} \sqrt{\frac{\zeta_b^5}{\pi}} r_b \cos \theta_b e^{-\zeta_b r_b} dv \\ &= \zeta_a^2 \zeta_b^2 \sqrt{\zeta_b \zeta_a} \\ &[8e^{-R\zeta_b} (R\zeta_a^4 - 2R\zeta_a^2 \zeta_b^2 + R\zeta_b^4 + 24R^{-1} \zeta_b^2 + 24R^{-2} \zeta_b - 8\zeta_a^2 \zeta_b + 8\zeta_b^3) \\ &+ 32e^{-R\zeta_a} \zeta_b (-6R^{-1} \zeta_a - 6R^{-2} - \zeta_a^2 + \zeta_b^2)] / \\ &(\zeta_a^8 - 4\zeta_a^6 \zeta_b^2 + 6\zeta_a^4 \zeta_b^4 - 4\zeta_a^2 \zeta_b^6 + \zeta_b^8) \end{aligned}$$

Esta expressão analítica mostra como as integrais do problema dependem da separação nuclear R e dos expoentes ζ dos orbitais atômicos. Pôde ser obtida em milésimos de segundo por um programa em REDUCE executado no computador 486 DX Intel 33MHz. A energia de atração coulombiana entre o núcleo de carga unitária localizado no ponto a e a distribuição eletrônica de carga dos orbitais $1s$ e $2p$ centrados no núcleo b é mostrada a seguir:

$$\begin{aligned} \langle s_b | \frac{1}{r_a} | p_b \rangle &= \int \frac{1}{r_a} \sqrt{\frac{\zeta_b^3}{\pi}} e^{-\zeta_b r_a} \sqrt{\frac{\zeta_3^5}{\pi}} r_b \cos(\theta_b) e^{-\zeta_3 r_b} dv \\ &= (-4\sqrt{\zeta_3 \zeta_b} ((R^2 \zeta_b^2 + 2R^2 \zeta_b \zeta_3 + R^2 \zeta_3^2 + 2R\zeta_b + 2R\zeta_3 + 4) \\ &\quad (R\zeta_b + R\zeta_3 + 2) - 8e^{(R\zeta_b + R\zeta_3)} \zeta_b \zeta_3^2) / \\ &\quad (e^{(R\zeta_b + R\zeta_3)} (\zeta_b + \zeta_3)^5 R^2)) \end{aligned}$$

3.1.2. Integrais de dois elétrons híbridas e de coulomb.

Todas as integrais de repulsão eletrônica híbridas e de coulomb de dois elétrons contém no integrando o termo de acoplamento r_{12}^{-1} que é o inverso da distância entre os elétrons 1 e 2. Para resolvê-las, primeiro se integra no sistema de coordenadas esféricas $\{r, \theta, \phi\}$ em relação ao elétron 1. A expressão

$$\int \chi(\vec{r}_1) \chi'(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} dv_1$$

representa o potencial eletrônico da distribuição de carga $\chi(\vec{r}_1) \chi'(\vec{r}_1)$ na posição do elétron 2. Neste cálculo, deve-se fazer a expansão de r_{12}^{-1} em polinômios de Legendre $P_k^{|m|}$ [45, 47], que é conhecida por expansão de Laplace para $1/r_{12}$,

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{m=k} \frac{(k-|m|)!}{(k+|m|)!} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k^{|m|}(\cos\theta_1) P_k^{|m|}(\cos\theta_2) e^{im(\phi_1 - \phi_2)} \quad (3.19)$$

onde $r_<$ é o menor e $r_>$ é o maior de r_1 e r_2 . A série tem um número infinito de termos, mas devido às seguintes relações de ortogonalidade entre os polinômios de Legendre e ortogonalidade na coordenada ϕ , somente alguns termos não se anulam:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} e^{im\phi_1} d\phi_1 &= 2\pi & \text{se } m = 0 \\ &= 0 & \text{se } m \neq 0 \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} \int_0^\pi P_m(\cos\theta)P_n(\cos\theta)d\theta &= \frac{2}{2n+1} & \text{se } n = m \\ &= 0 & \text{se } n \neq m \end{aligned} \quad (3.21)$$

Depois, deve-se integrar sobre as coordenadas do segundo elétron. Uma opção, não usada em programações numéricas, é a integração em relação ao segundo elétron com um sistema de coordenadas alternativo formado pelas distâncias do elétron a cada núcleo e o ângulo ϕ , ou seja, $\{r_a, r_b, \phi\}$. Nestas coordenadas, o elemento de volume dv tem a forma:

$$dv = r_a dr_a r_b dr_b d\phi / R \quad (3.22)$$

com os seguintes limites de integração para r_b .

$$|R - r_a| \leq r_b \leq R + r_a \quad (3.23)$$

A manipulação algébrica é bastante apropriada para resolver algumas indeterminações que eventualmente ocorrem neste sistema de coordenadas. O programa escrito em REDUCE resolve automaticamente todas as indeterminações que aparecem aplicando na maioria delas a conhecida regra de L'Hopital. A solução final, que é uma função da distância internuclear R e das cargas efetivas dos orbitais atômicos, também contém integrais exponenciais definidas por:

$$Ei(-\zeta R) = - \int_{\zeta R}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx \quad (3.24)$$

que podem ser convenientemente calculadas por integração numérica usando-se a seguinte expressão [48], com um intervalo de integração menor e bem definido:

$$Ei(-\zeta R) = -e^{-\zeta R} \int_0^1 \frac{dt}{\zeta R - \ln t} \quad (3.25)$$

As seguintes indeterminações precisam ser resolvidas.

$$\begin{aligned} Ei(-\delta R) &= - \int_{\delta R}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt \\ &= \int_{\delta R}^1 \frac{1 - e^{-t}}{t} dt - \int_1^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt - \ln t \Big|_{\delta R}^1 \end{aligned}$$

Quando δ tende a zero a diferença entre os dois primeiros termos é uma constante conhecida como constante de Euler γ que está tabelada em várias referências:

$$\begin{aligned} \gamma &= \int_0^1 \frac{1 - e^{-t}}{t} dt - \int_1^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt \\ \gamma &= 0,5772\ 1566\ 4901\ 5329 \end{aligned}$$

Assim:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} Ei(-\delta R) = \gamma + \ln R + \ln \delta$$

Esta equação é genérica e pode ser usada em programações algébricas. Este limite foi também obtido por Jones e Wetherford [24] em seu trabalho sobre integrais de multicentros. Os termos $\ln \delta$ se cancelam mutuamente visto que o problema físico das integrais deve ter uma solução finita. Também aparecem indeterminações contendo termos com exponenciais e potências inversas de δ do tipo: $e^{-p\delta}/\delta^n$. Por exemplo:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \left[\frac{e^{-p\delta} - e^{-q\delta}}{\delta} \right] = \frac{0}{0}$$

Aplicando-se a conhecida regra de L'Hopital.

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \left[\frac{e^{-p\delta} - e^{-q\delta}}{\delta} \right] = p + q$$

Na prática, essas indeterminações não podem ser facilmente visualizadas pois as expressões contém um número muito grande de termos.

A equação (3.25) somente pode ser usada para calcular integrais exponenciais com ζ positivo. Para $\zeta < 0$, quando o argumento da função for positivo, é preciso usar a solução por séries, pois o integrando tem uma singularidade em $x = 0$.

$$Ei(x) = \gamma + \ln x + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{kk!} \quad (x > 0)$$

Um bom infinito para ser usado neste somatório é $(3x + 15)$.

Como exemplo, mostramos a energia de interação eletrostática entre duas distribuições de carga ss e sp centradas respectivamente nos núcleos a e b :

$$\begin{aligned} \langle s_a s_a | \frac{1}{r_{12}} | s_b p_b \rangle = & (32\sqrt{\zeta_3}\sqrt{\zeta_b}(e^{R\zeta_b+R\zeta_3}((2(4\zeta_a + \zeta_b + \zeta_3)(4\zeta_a - \zeta_b - \zeta_3)R\zeta_a + \\ & 2(2\zeta_a + \zeta_b + \zeta_3)(2\zeta_a - \zeta_b - \zeta_3)R^2\zeta_a^2 + 16\zeta_a^2 - \zeta_b^2 - 2\zeta_b\zeta_3 - \zeta_3^2)(\zeta_b + \zeta_3)^6 + e^{2R\zeta_a} \\ & (2\zeta_a + \zeta_b + \zeta_3)^4(2\zeta_a - \zeta_b - \zeta_3)^4) - 2e^{2R\zeta_a}(16(3(\zeta_b + \zeta_3)^4 - 8(\zeta_b + \zeta_3)^2\zeta_a^2 + 8\zeta_a^4) \\ & (\zeta_b + \zeta_3)R + 4(4\zeta_a^2 - 3\zeta_b^2 - 6\zeta_b\zeta_3 - 3\zeta_3^2)(2\zeta_a + \zeta_b + \zeta_3)(2\zeta_a - \zeta_b - \zeta_3)(\zeta_b + \zeta_3)^2 \\ & R^2 + (2\zeta_a + \zeta_b + \zeta_3)^2(2\zeta_a - \zeta_b - \zeta_3)^2(\zeta_b + \zeta_3)^3R^3 + 48(\zeta_b + \zeta_3)^4 - 128(\zeta_b + \zeta_3)^2\zeta_a^2 \\ & + 128\zeta_a^4)\zeta_b\zeta_3^2)/(e^{2R\zeta_a+R\zeta_b+R\zeta_3}(2\zeta_a + \zeta_b + \zeta_3)^4(2\zeta_a - \zeta_b - \zeta_3)^4(\\ & \zeta_b + \zeta_3)^5R^2) \end{aligned}$$

Estes resultados mostram como as integrais de dois elétrons também dependem dos expoentes ζ dos orbitais atômicos envolvidos e da separação nuclear R . A seguinte solução foi obtida para a integral híbrida:

$$\begin{aligned} \langle s_b s_b | \frac{1}{r_{12}} | s_b s_a \rangle = & (8\sqrt{\zeta_a}\sqrt{\zeta_b}(e^{3R\zeta_b}((33\zeta_b^2 - \zeta_a^2)(3\zeta_b + \zeta_a)(3\zeta_b - \zeta_a)(\zeta_b + \zeta_a)(\zeta_b - \zeta_a)R \\ & - 708\zeta_b^4\zeta_a + 200\zeta_b^2\zeta_a^3 - 4\zeta_a^5)\zeta_b^2 - e^{R\zeta_a}((9\zeta_b^2 - \zeta_a^2)R\zeta_b + 21\zeta_b^2 - \zeta_a^2) \\ & (\zeta_b + \zeta_a)^2(\zeta_b - \zeta_a)^2\zeta_a + e^{(2\zeta_b+\zeta_a)R}(3\zeta_b + \zeta_a)^3(3\zeta_b - \zeta_a)^3\zeta_a)\zeta_b\zeta_a) \\ & / (e^{3R\zeta_b+R\zeta_a}(3\zeta_b + \zeta_a)^3(3\zeta_b - \zeta_a)^3(\zeta_b + \zeta_a)^2(\zeta_b - \zeta_a)^2R) \end{aligned}$$

3.1.3. Integrais de repulsão eletrônica de troca.

Como nas integrais de troca a expansão de $1/r_{12}$ não é truncada por relações de ortogonalidade, um procedimento semelhante ao usado por Kotani[4-6], na construção das conhecidas tabelas de integrais moleculares, é mais adequado para utilização em programação

algébrica. Para resolver estas integrais se utiliza coordenadas elípticas com a expansão de Neumann para $1/r_{12}$.

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{R} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k (-1)^m (2k+1) \left[\frac{(k-|m|)!}{(k+|m|)!} \right]^2 P_k^{|m|}(\lambda_-) Q_k^{|m|}(\lambda_+) P_k^{|m|}(\mu_1) P_k^{|m|}(\mu_2) e^{im(\phi_1 - \phi_2)} \quad (3.26)$$

onde λ_- é o menor entre λ_1 e λ_2 e λ_+ é o maior entre λ_1 e λ_2 . $Q_k^{|m|}$ são polinômios associados de Legendre de segundo grau[48]. Algebricamente se obtém uma expressão com funções auxiliares do tipo:

$$W_\tau(m, n; \alpha, \beta) = \int_1^\infty \int_1^\infty Q_\tau(\lambda_+) P_\tau(\lambda_-) e^{-\alpha\lambda_1} e^{-\beta\lambda_2} \lambda_1^m \lambda_2^n d\lambda_1 d\lambda_2 \quad (3.27)$$

$$G_\tau(m; \alpha) = \int_{-1}^1 P_\tau(\mu) e^{-\alpha\mu} \mu^m d\mu \quad (3.28)$$

as quais são resolvidas por rotinas desenvolvidas em FORTRAN.

O cálculo da função $G_\tau(m, \alpha)$ não pode ser feito por integração numerica convencional, principalmente para valores pequenos de α porque nestas condições o integrando tende a ficar antissimétrico, o que reduz drasticamente a precisão dos resultados. Um procedimento eficiente encontrado para calcular esta função é o seguinte: fazendo a expansão de μ^m em polinômios de Legendre, e usando a seguinte relação[48]:

$$P_n(u) P_m(u) = \sum_{k=0}^m \frac{a_{m-k} a_k a_{n-k}}{a_{n+m-k}} \left(\frac{2n+2m-4k+1}{2n+2m-2k+1} \right) P_{m+n-2k}(u), \quad m \leq n$$

$$a_k = \frac{(2k-1)!!}{k!}, \quad n!! = n(n-2)(n-4)\dots(2 \text{ ou } 1) \quad (3.29)$$

se obtém uma combinação de representações integrais de funções de Bessel de primeira classe:

$$i_n(\alpha) = \frac{1}{2} (-1)^n \int_{-1}^1 P_n(t) e^{-\alpha t} dt$$

as quais podem ser calculadas pela técnica *das razões* apresentada por Corbató [12]. Os resultados coincidem completamente com os tabelados por Kotani, e em dezesseis casas

decimais com os calculados algebricamente com grande precisão numérica (45 casas decimais).

A função $W_\tau(m, n; \alpha, \beta)$ definida neste trabalho é mais geral do que a usada por Kotani[4-6] (que restringiu os seus cálculos somente a orbitais com mesma carga efetiva) porque ela contém dois parâmetros não lineares α e β ao invés de um. Em conseqüência, surgem alterações no processo de cálculo desta função. Para avaliar esta função é conveniente introduzir a função intermediária Z e usar as seguintes relações de recorrência (os parâmetros α e β foram omitidos):

$$\begin{aligned} W_\tau(m, n) &= ((\tau - 1)^2 W_{\tau-2}(m, n) - (2\tau - 1) Z_{\tau-2}(m, n)) / \tau^2 \\ Z_\tau(m, n) &= Z_{\tau-2}(m, n) + (2\tau + 1)(W_\tau(m + 2, n) + W_\tau(m, n + 2)) \\ &\quad - (2\tau - 1)W_{\tau-1}(m + 1, n + 1) - (2\tau + 3)W_{\tau+1}(m + 1, n + 1) \end{aligned}$$

Conhecendo-se as funções:

$$\begin{aligned} W_0(m, n) &= S_0(m, n; \alpha, \beta) + S_0(n, m; \beta, \alpha) \\ W_1(m, n) &= S_1(m, n + 1; \alpha, \beta) + S_1(n, m + 1; \beta, \alpha) \\ Z_0(m, n) &= S_0(m, n + 2; \alpha, \beta) + S_0(n, m + 2; \beta, \alpha) + S_1(m + 1, n; \alpha, \beta) \\ &\quad + S_1(n + 1, m; \beta, \alpha) - 3W_1(m + 1, n + 1) \\ Z_1(m, n) &= 3(W_1(m + 2, n) + W_1(m, n + 2)) - 2,25 W_0(m + 1, n + 1) \\ &\quad + 3,75 Z_0(m + 1, n + 1) - W_1(m, n) \end{aligned}$$

pode-se determinar W_τ para outros valores de τ maiores do que 1. Ao invés da função $S(m, n)$ apresentada por Kotani, é preciso utilizar uma função $S(m, n; \alpha, \beta)$ definida por:

$$S_\tau(m, n; \alpha, \beta) = \int_1^\infty Q_\tau(x) e^{-\alpha x} x^m dx \int_1^x e^{-\beta y} y^n dy \quad (3.30)$$

onde a troca dos parâmetros α e β gera resultados distintos. S_0 e S_1 podem ser calculados pela relação de recorrência:

$$S_\tau(m, n; \alpha, \beta) = \frac{1}{\beta} [n S_\tau(m, n - 1; \alpha, \beta) + e^{-\beta} f_\tau(m; \alpha) - f_\tau(m + n; \alpha + \beta)] \quad (3.31)$$

válida para $n \geq 0$. A função $f_\tau(m; \alpha)$ pode ser calculada do mesmo modo usado por Kotani[4].

$$\begin{aligned}
f_1(m, \alpha) &= \frac{1}{2}[(\ln(2\alpha) + \gamma)A(m+1, \alpha) - Ei(-2\alpha)(A(m+1, \alpha) + B(m+1, \alpha))] \\
&\quad - \frac{e^{-\alpha}}{\alpha} \theta(m+1, \alpha) - A(m, \alpha) \\
f_0(m, \alpha) &= \frac{1}{2}[(\ln(2\alpha) + \gamma)A(m, \alpha) - Ei(-2\alpha)(A(m, \alpha) + B(m, \alpha))] \\
&\quad - \frac{e^{-\alpha}}{\alpha} \theta(m, \alpha)
\end{aligned}$$

onde:

$$\theta(m, \alpha) = \sum_{k=0}^n C(n, k) \alpha^{-k},$$

e os coeficientes $C(n, k)$ são definidos pelas relações [2]:

$$C(n, n) = C(n, 0) = 0$$

$$C(n, k) = C(n-1, k) + k C(n-1, k-1) + \frac{1}{2}[(1 + (-1)^{n-k-1})] \frac{(n-1)!}{(n-k)!}$$

$$A(m; \alpha) = \int_1^{\infty} e^{-\alpha x} x^m dx$$

$$B(m; \alpha) = \int_{-1}^1 e^{-\alpha x} x^m dx$$

A função $A(m; \alpha)$ pode ser calculada por séries [2]:

$$A(m; \alpha) = \frac{m! e^{-\alpha}}{\alpha^{m+1}} \sum_{k=0}^m \frac{\alpha^k}{k!}$$

ou por integração numérica. Neste caso, um infinito adequado para a integração é $80/\alpha$. Os resultados coincidem em 14 casas decimais. A solução por séries esta sendo usada neste trabalho. A função $B(m; \alpha)$ pode ser calculada com grande precisão através da técnica das razões de Corbató [12] ou por integração numérica, visto que o integrando é simétrico com relação a origem.

Para $m \geq 2$, $f_0(m, \alpha)$ e $f_1(m, \alpha)$ podem ser calculados por relações de recorrência do tipo:

$$\begin{aligned} f_1(m, \alpha) &= f_1(m-2, \alpha) + [3f_1(m-1, \alpha) - f_0(m-2, \alpha) \\ &\quad + (m-2)(f_1(m-1, \alpha) - f_1(m-3, \alpha))]/\alpha \\ f_0(m, \alpha) &= f_1(m-1, \alpha) + A(m-1, \alpha) \end{aligned}$$

Nas integrais com os orbitais $1s$, $2s$ e $2p_\sigma$, a utilização de sete termos da série de Neumann é suficiente para obter uma precisão de no mínimo sete casas decimais no resultado final.

Considere o orbital atômico $h(\vec{r}_a)$, centrado no núcleo a , os orbitais $s2(\vec{r}_b)$ e $p(\vec{r}_b)$, centrados no núcleo b :

$$\begin{aligned} h(\vec{r}_a) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} \\ s2(\vec{r}_b) &= \sqrt{\frac{\delta^5}{3\pi}} e^{-\delta r_b} r_b \\ p(\vec{r}_b) &= \sqrt{\frac{\delta^5}{3\pi}} e^{-\delta r_b} r_b \sin \theta_b \cos \phi \end{aligned}$$

e os seguintes parâmetros definidos por Kotani [4] em função da separação R entre os núcleos a e b e do expoente δ :

$$\alpha = \frac{R}{2}(\delta + 1), \quad \beta = \frac{R}{2}(\delta - 1)$$

As tabelas a seguir mostram como ocorre o processo de convergência da integral de troca $\langle s2(1)h(1) | \frac{1}{r_{12}} | h(2)p(2) \rangle$ a medida que aumenta o número de termos da série de Neumann na expansão de $1/r_{12}$.

k ($\alpha = 2.0$)	$\beta = -0.50$	$\beta = -0.25$
0	0.101653991260040	0.145696210994477
1	0.114263904935895	0.159568888385454
2	0.114325287458841	0.159754199190371
3	0.114388564796785	0.159839807166434
4	0.114390542492113	0.159840523722000
5	0.114390561638500	0.159840525531173
6	0.114390561729705	0.159840525533387

$k (\alpha = 2.0)$	$\beta = 0.00$	$\beta = 0.25$
0	0.187060358940518	0.218720543386266
1	0.199533496487731	0.227053007652660
2	0.200132954233120	0.228391022183571
3	0.200219639747252	0.228451823643610
4	0.200219639747252	0.228452720843176
5	0.200219639747252	0.228452723550629
6	0.200219639747252	0.228452723554248

$k (\alpha = 2.0)$	$\beta = 0.50$	$\beta = 0.75$
0	0.233930618041205	0.227130006565581
1	0.235905467403219	0.221568222732920
2	0.238154626335092	0.224558679676417
3	0.238177070097985	0.224558679676417
4	0.238180156844123	0.224566381508742
5	0.238180200501153	0.224566575875365
6	0.238180200750284	0.224566578588202

$k (\alpha = 2.0)$	$\beta = 1.00$	$\beta = 1.25$
0	0.195475216073762	0.141387945268424
1	0.182757750625089	0.124117758508915
2	0.185891120634122	0.126522510747938
3	0.185919476192667	0.126611120052578
4	0.185924058386893	0.126613887582560
5	0.185924519280453	0.126614574416042
6	0.185924531997969	0.126614608272219

A tabela abaixo compara os resultados obtidos por Kotani com os obtidos neste trabalho usando-se sete termos da série de Neumann para a integral $\langle s_2(1)h(1) | \frac{1}{r_{12}} | h(2)p(2) \rangle$ com $\alpha = 2.00$.

β	Kotani	Neste trabalho
-0.5000	0.114391	0.11439056172971
-0.2500	0.159841	0.15984052553339
0.0000	0.200220	0.20021963974725
0.2500	0.228453	0.22845272355425
0.5000	0.238180	0.23818020075028
0.7500	0.224567	0.22456657858820
1.0000	0.185925	0.18592453199797
1.2500	0.126615	0.12661460827222
1.5000	0.060677	0.06067747734586

A tabela a seguir compara os resultados de Kotani com os obtidos neste trabalho usando-se sete termos da série de Neumann para a integral $\langle p(1)h(1) | \frac{1}{r_{12}} | h(2)p(2) \rangle$ com $\alpha = 2.00$.

β	Kotani	Neste trabalho
-0.5000	0.142730	0.14272972889089
-0.2500	0.189508	0.18950801744083
0.0000	0.224003	0.22400267266232
0.2500	0.239907	0.23990664015690
0.5000	0.234520	0.23451955150949
0.7500	0.209005	0.20900514699960
1.0000	0.168016	0.16801583452626
1.2500	0.118546	0.11854627570543
1.5000	0.068051	0.06805090660735

Abaixo são mostrados os resultados para a integral de troca $\langle s_2(1)h(1) | \frac{1}{r_{12}} | h(2)s_2(2) \rangle$ obtidos por Kotani e neste trabalho usando-se sete termos da série de Neumann para $\alpha = 2.00$.

β	Kotani	Neste trabalho
-0.5000	0.096240	0.09623971658788
-0.2500	0.144779	0.14477916217312
0.0000	0.198865	0.19886496864551
0.2500	0.254570	0.25456958599509
0.5000	0.306413	0.30641310768776
0.7500	0.345993	0.34599348938956
1.0000	0.360422	0.36042213907915
1.2500	0.332078	0.33207780753420
1.5000	0.243976	0.24397551717218

Os resultados para a integral híbrida $\langle s_2(1)p(1) | \frac{1}{r_{12}} | h(2)s_2(2) \rangle$ são mostrados a seguir com $\alpha = 2.50$.

β	Kotani	Neste trabalho
-0.5000	0.032001	0.03200137209320
-0.2500	0.038367	0.03836708573810
0.2500	0.048326	0.04832576012868
0.5000	0.051449	0.05144891023015
0.7500	0.052992	0.05299191494809
1.0000	0.052626	0.05262605958045
1.2500	0.049957	0.04995691452921
1.5000	0.044559	0.04455915569198

Os resultados para a integral híbrida $\langle p(1)p(1) | \frac{1}{r_{12}} | h(2)s_2(2) \rangle$ são mostrados na tabela abaixo com $\alpha = 2.50$

β	Kotani	Neste trabalho
-0.5000	0.132647	0.13264651239785
-0.2500	0.170207	0.17020749108449
0.2500	0.259895	0.25989473223377
0.5000	0.313930	0.31392977484577
0.7500	0.375378	0.37537750151799
1.0000	0.444628	0.44462764419029
1.2500	0.520711	0.52071024501845
1.5000	0.599727	0.59972709712792

3.2. Cálculo de orbitais moleculares na molécula LiH.

O operador hamiltoniano para a molécula LiH tem a seguinte forma (em unidades atômicas):

$$H = \sum_{k=1}^4 \left(-\frac{1}{2} \Delta_k - \frac{Z_a}{r_{ak}} - \frac{Z_b}{r_{bk}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k=1}^4 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} + \frac{Z_a Z_b}{R} \quad (3.32)$$

onde Z_a é a carga do núcleo de hidrogênio e Z_b é a carga do núcleo de lítio, R é a distância entre os dois núcleos, r_{ak} (r_{bk}) é a distância do elétron k ao núcleo a (b) e Δ_k é o operador Laplaciano atuando sobre as coordenadas eletrônicas.

Neste trabalho, a equação de Schrödinger é resolvida fazendo-se um cálculo variacional através do método dos orbitais moleculares, onde a função de onda (função tentativa) consiste em uma determinada combinação de determinantes de Slater. O seguinte conjunto mínimo de orbitais atômicos, necessário para descrever o estado eletrônico da molécula, é utilizado para formar os orbitais moleculares:

$$\begin{aligned} \chi_{1s}(\vec{r}_a) &= \sqrt{\frac{\zeta_a^3}{\pi}} e^{-\zeta_a r_a} \\ \chi_{1s}(\vec{r}_b) &= \sqrt{\frac{\zeta_b^3}{\pi}} e^{-\zeta_b r_b} \\ \chi_{2s}^*(\vec{r}_b) &= \sqrt{\frac{\zeta_2^5}{3\pi}} e^{-\zeta_2 r_b} \\ \chi_{2p}(\vec{r}_b) &= \sqrt{\frac{\zeta_3^5}{\pi}} e^{-\zeta_3 r_b} r_b \cos \theta_b \end{aligned} \quad (3.33)$$

Nestas equações, o núcleo de Li está representado pela letra b e o núcleo de H pela letra a ; r_a é a distância ao núcleo a e r_b é a distância ao núcleo b ; o eixo polar coincide com o eixo internuclear; θ é o ângulo entre este eixo e o raio vetorial \vec{r}_b do elétron. O orbital 2p foi incluído devido à polarização causada pelo átomo de H sobre a nuvem eletrônica do lítio. Com exceção dos orbitais $\chi_{1s}(\vec{r}_b)$ e $\chi_{2s}^*(\vec{r}_b)$, todos os outros orbitais estão normalizados e são mutuamente ortogonais para cada átomo. Um conjunto ortonormal pode ser obtido substituindo-se $\chi_{2s}^*(\vec{r}_b)$ por:

$$\chi_{2s}(\vec{r}_b) = \gamma [\chi_{2s}^*(\vec{r}_b) + \delta \chi_{1s}(\vec{r}_b)], \quad (3.34)$$

aplicando a condição de ortogonalidade:

$$\int \chi_{1s}(\vec{r}_b) \chi_{2s}(\vec{r}_b) dv_b = 0$$

e a condição de normalização:

$$\int \chi_{2s}(\vec{r}_b) \chi_{2s}(\vec{r}_b) dv_b = 1$$

As constantes δ e γ são facilmente obtidas em função da integral de superposição S entre os orbitais $\chi_{1s}(\vec{r}_b)$ e $\chi_{2s}^*(\vec{r}_b)$:

$$S = 8\sqrt{3} \frac{\zeta_2^5 \zeta_b^3}{(\zeta_2 + \zeta_b)^4} \quad (3.35)$$

Os orbitais moleculares são construídos a partir desses orbitais atômicos. O orbital molecular \mathbf{u}_l , ocupado pelos elétrons internos do átomo de lítio, consiste no orbital atômico $1s$,

$$\mathbf{u}_l = \chi_{1s}(\vec{r}_b) \quad (3.36)$$

O orbital molecular \mathbf{u}_m , ocupado pelos elétrons externos, é formado com uma combinação linear do orbital espacial $1s$ do hidrogênio, $\chi_{1s}(\vec{r}_a)$, e dos orbitais espaciais $2s$ e $2p$ do lítio. Além disso, \mathbf{u}_m deve ser ortogonal a \mathbf{u}_l e normalizado. Então:

$$\mathbf{u}_m = \frac{1}{\sqrt{1 - G^2}} (-G \mathbf{u}_l + \mathbf{f}_m) \quad (3.37)$$

onde:

$$\mathbf{f}_m = a_1 \chi_{2s}(\vec{r}_b) + a_2 \chi_{2p}(\vec{r}_b) + a_3 \chi_{1s}(\vec{r}_a)$$

$$\int \mathbf{f}_m^* \mathbf{f}_m dv = 1$$

Nestas equações, G é a superposição entre os orbitais \mathbf{u}_l e \mathbf{f}_m :

$$\langle \mathbf{u}_l | \mathbf{f}_m \rangle = 8\zeta_b \zeta_a \sqrt{\zeta_a \zeta_b} [e^{-R\zeta_b} \zeta_a (4R^{-1} \zeta_b + \zeta_b^2 - \zeta_a^2) + e^{-R\zeta_a} \zeta_b (-4R^{-1} \zeta_a + \zeta_b^2 - \zeta_a^2)] \\ / (\zeta_b^6 - 3\zeta_b^4 \zeta_a^2 + 3\zeta_b^2 \zeta_a^4 - \zeta_a^6)$$

A função de onda eletrônica variacional total $\Phi(q_1, q_2, q_3, q_4)$, para ser antissimétrica, deve ser construída como um determinante de Slater do tipo:

$$\Phi(q_1, q_2, q_3, q_4) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \mathbf{u}_m(\vec{r}_1)\alpha_1 & \mathbf{u}_m(\vec{r}_1)\beta_1 & \mathbf{u}_l(\vec{r}_1)\alpha_1 & \mathbf{u}_l(\vec{r}_1)\beta_1 \\ \mathbf{u}_m(\vec{r}_2)\alpha_2 & \mathbf{u}_m(\vec{r}_2)\beta_2 & \mathbf{u}_l(\vec{r}_2)\alpha_2 & \mathbf{u}_l(\vec{r}_2)\beta_2 \\ \mathbf{u}_m(\vec{r}_3)\alpha_3 & \mathbf{u}_m(\vec{r}_3)\beta_3 & \mathbf{u}_l(\vec{r}_3)\alpha_3 & \mathbf{u}_l(\vec{r}_3)\beta_3 \\ \mathbf{u}_m(\vec{r}_4)\alpha_4 & \mathbf{u}_m(\vec{r}_4)\beta_4 & \mathbf{u}_l(\vec{r}_4)\alpha_4 & \mathbf{u}_l(\vec{r}_4)\beta_4 \end{vmatrix} \quad (3.38)$$

onde α_k (β_k) representa a função de spin do elétron k .

Essa função de onda contém vários parâmetros indeterminados que, de acordo com o princípio variacional, podem ser escolhidos de modo a minimizar a energia do hamiltoniano da molécula em estudo. Ela representa uma configuração do tipo iônica, $|(1\sigma)^2(2\sigma)^2|$, visto que a dissociação dá origem aos íons $Li^+(1s)$ e $H^-(1s)$ (pois os elétrons externos ocupam obrigatoriamente o mesmo orbital espacial). Usando a equação (2.24), a energia variacional $E(\Phi)$ da molécula pode ser escrita na seguinte forma[31]:

$$E(\Phi) = 2I_{mm} + 2I_{ll} + J_{mm} + J_{ll} + 4J_{lm} - 2K_{lm} + \frac{Z_a Z_b}{R} \quad (3.39)$$

onde:

$$I_{\lambda\lambda} = \int \mathbf{u}_\lambda^*(\vec{r}_k) \left(-\frac{1}{2}\Delta_k - \frac{Z_a}{r_{ak}} - \frac{Z_b}{r_{bk}} \right) \mathbf{u}_\lambda(\vec{r}_k) d\tau_k^3$$

$$J_{\lambda\mu} = \int \int \frac{|\mathbf{u}_\mu(\vec{r}_1)|^2 |\mathbf{u}_\lambda(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\tau_1^3 d\tau_2^3$$

$$K_{\lambda\mu} = \int \int \frac{\mathbf{u}_\mu^*(\vec{r}_1) \mathbf{u}_\lambda(\vec{r}_1) \mathbf{u}_\mu(\vec{r}_2) \mathbf{u}_\lambda^*(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\tau_1^3 d\tau_2^3$$

Introduzindo outro orbital molecular $\mathbf{u}_{m'}$ formado com uma combinação diferente dos orbitais atômicos:

$$\mathbf{u}_{m'} = \frac{1}{\sqrt{1 - G'^2}} (-G' \mathbf{u}_l + \mathbf{f}_{m'}) \quad (3.40)$$

onde:

$$\mathbf{f}_{m'} = a'_1 \chi_{2s}(\vec{r}_b) + a'_2 \chi_{2p}(\vec{r}_b) + a'_3 \chi_{1s}(\vec{r}_a)$$

$$\int \mathbf{f}_{m'}^* \mathbf{f}_{m'} dv = 1$$

se obtém uma configuração com um número maior de parâmetros variacionais da forma $|(1\sigma)^2(2\sigma)\alpha(3\sigma)\beta|$. Esta função de onda introduz correlação entre os elétrons de valência pois neste caso eles ocupam orbitais espaciais diferentes. A energia variacional correspondente é igual a:

$$E(\Phi) = I_{mm} + I_{mm'} + 2I_{ll} + J_{mm'} + J_{ll} + 2J_{lm} + 2J_{lm'} - K_{lm} - K_{lm'} + \frac{Z_a Z_b}{R} \quad (3.41)$$

O hamiltoniano da molécula é invariante à troca das coordenadas espaciais de dois elétrons. A configuração do tipo singlete, que descreve o estado fundamental da molécula com os elétrons externos de spins opostos, deve ser antissimétrica à troca dos spins e simétrica à troca das coordenadas espaciais dos elétrons.

$$\Phi_{singl} = |(1\sigma)^2(2\sigma)\alpha(3\sigma)\beta| - |(1\sigma)^2(2\sigma)\beta(3\sigma)\alpha|$$

O valor médio da energia, com esta função de onda, não pode ser determinado através da equação (2.24), visto que aparecem termos do tipo $\langle \Phi_1 | H | \Phi_2 \rangle$. A partir do hamiltoniano da molécula mostrado na equação (3.32), a seguinte expressão foi obtida utilizando-se a programação algébrica (ver o apêndice D).

$$\begin{aligned} E(\Phi_{singl}) = & [I_{mm} + I_{m'm'} + 2I_{ll} + 2so (so I_{ll} + I_{mm'}) \\ & + J_{mm'} + J_{ll} + 2J_{lm} + 2J_{lm'} - K_{lm} - K_{lm'} \\ & + so^2 J_{ll} + 4so \langle ll | \frac{1}{r_{12}} | mm' \rangle - 2so \langle lm | \frac{1}{r_{12}} | lm' \rangle + K_{mm'}] / (1 + so^2) \\ & + \frac{Z_a Z_b}{R} \end{aligned} \quad (3.42)$$

Além dos termos de coulomb e de troca, também aparece outra forma de interação entre os orbitais moleculares do tipo:

$$\langle lm | \frac{1}{r_{12}} | lm' \rangle = \int \int \frac{\mathbf{u}_l^*(\vec{r}_1) \mathbf{u}_m(\vec{r}_1) \mathbf{u}_l(\vec{r}_2) \mathbf{u}_{m'}^*(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

A variável so representa a superposição dos orbitais moleculares \mathbf{u}_m e $\mathbf{u}_{m'}$, ou seja:

$$so = \langle \mathbf{u}_m | \mathbf{u}_{m'} \rangle$$

Para resolver a equação de Schrödinger, ao invés de utilizar o método de Roothaan[46], que é uma extensão da aproximação de Hartree, se optou por fazer diretamente a otimização dos parâmetros da função de onda (determinante de Slater) utilizando a rotina ZXMIN do IMSLIB. Uma análise dos processos de otimização é encontrada em H. B. Schlegel [49]. Este método se mostrou bastante eficiente, embora em desuso no estudo de sistemas moleculares. A função de onda contém parâmetros lineares (coeficientes dos orbitais atômicos a_i) e não lineares (expoentes dos orbitais ζ_i). Estes parâmetros estão contidos implicitamente nos elementos de matriz do hamiltoniano e podem ser otimizados, de acordo com o princípio variacional, para se obter autovalores de energia mais próximos dos valores reais. Um programa escrito em FORTRAN faz a otimização destes parâmetros do seguinte modo: os coeficientes lineares são otimizados internamente durante outra otimização dos parâmetros não lineares, ou seja, para cada variação dos coeficientes não lineares (necessária no processo de otimização dos mesmos) se faz a otimização completa de todos os coeficientes lineares. Este procedimento tem a vantagem de evitar o cálculo de integrais quando somente há variações nos coeficientes lineares, porque as integrais dependem da separação nuclear R e dos expoentes ζ dos orbitais atômicos, mas elas independem do modo como os orbitais atômicos se combinam para formar os orbitais moleculares. No capítulo 4. são mostrados os resultados obtidos para a molécula LiH. A figura (3.1) mostra o fluxograma do programa usado para determinar a energia eletrônica da molécula LiH.

O momento de dipolo μ_e de uma molécula diatômica na direção do eixo molecular é igual a:

$$\mu_e(R) = -e \sum_i r_i \cos\theta_i + e \sum Z_n R_n \quad (3.43)$$

onde Z_n é a carga do núcleo n , R_n é a distância ao núcleo n , r_i é a distância ao elétron i (da origem do sistema de coordenadas) e θ_i é o ângulo entre o eixo internuclear e o vetor posição do elétron i . Colocando a origem no átomo de lítio:

$$\mu_e(R) = -e \sum_{i=1}^4 r_i \cos\theta_i + eR \quad (3.44)$$

onde R é a separação nuclear. De acordo com esta equação, o momento de dipolo negativo indica que a nuvem eletrônica está parcialmente deslocada para o átomo de hidrogênio ($\mu < 0$ se refere a configuração $Li^{\delta+} H^{\delta-}$).

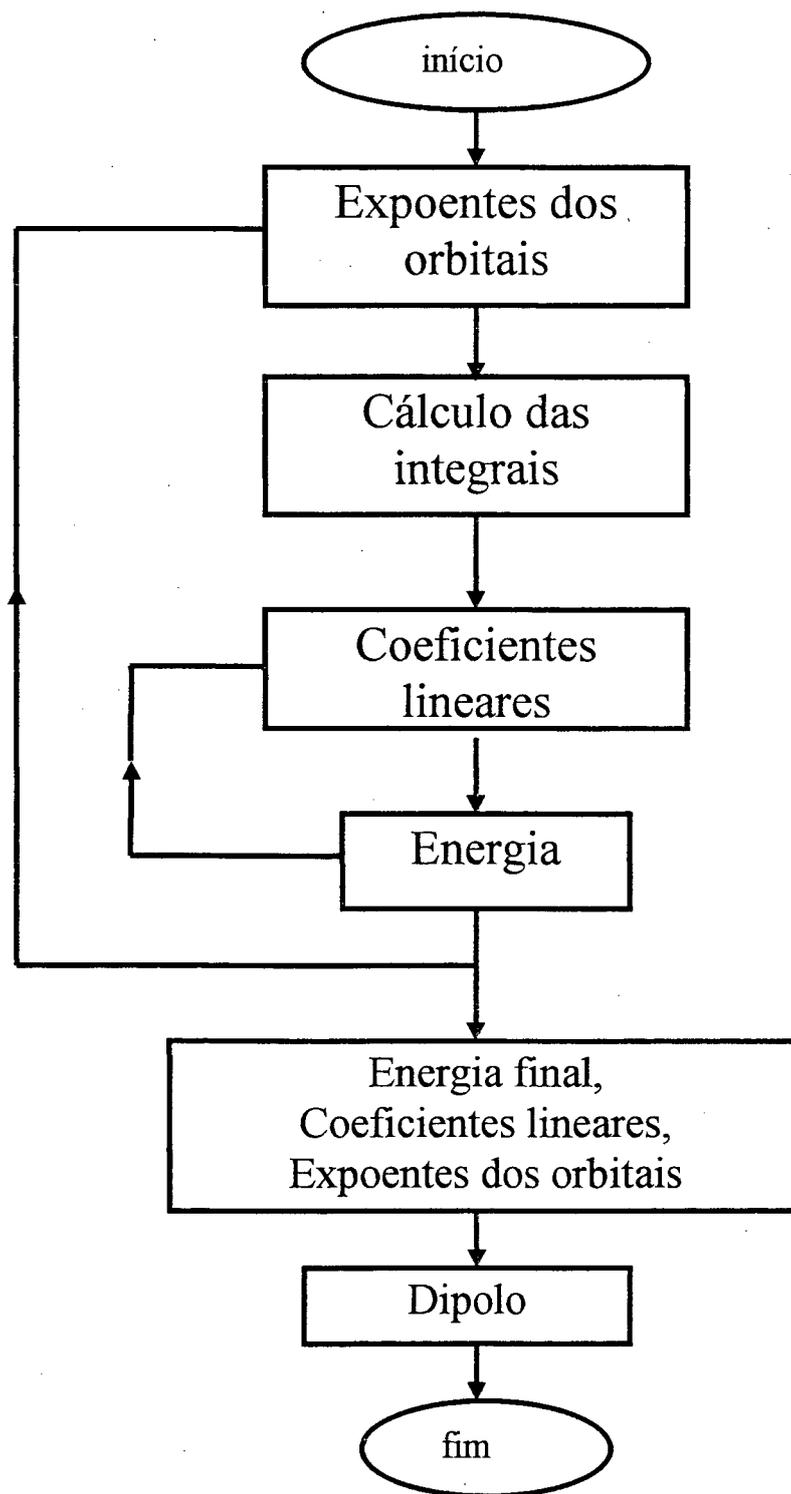


Fig. 3.1 - Fluxograma de cálculo para a molécula LiH.

Para uma função de onda do tipo iônica $|1(\sigma)^2 2(\sigma)^2|$ o valor esperado do momento de dipolo é igual a:

$$\langle \mu_e \rangle = -2\langle \mathbf{u}_m | r \cos \theta | \mathbf{u}_m \rangle - 2\langle \mathbf{u}_l | r \cos \theta | \mathbf{u}_l \rangle + R \quad (3.45)$$

Para se obter o momento de dipolo é preciso avaliar outro tipo de integrais de um elétron, contendo no integrando a quantidade $r \cos \theta$.

Com uma função de onda singleto:

$$\Phi_{singl} = |(1\sigma)^2(2\sigma)\alpha(3\sigma)\beta| - |(1\sigma)^2(2\sigma)\beta(3\sigma)\alpha|$$

o valor médio do momento de dipolo, obtido por programação algébrica, é o seguinte:

$$\langle \mu_e \rangle = R - \frac{1}{(1 + s\sigma^2)} (-2\langle \mathbf{u}_l | r \cos \theta | \mathbf{u}_l \rangle - \langle \mathbf{u}_m | r \cos \theta | \mathbf{u}_m \rangle - \langle \mathbf{u}'_m | r \cos \theta | \mathbf{u}'_m \rangle + 2s\sigma (\langle \mathbf{u}_l | r \cos \theta | \mathbf{u}_l \rangle + \langle \mathbf{u}_m | r \cos \theta | \mathbf{u}'_m \rangle)) \quad (3.46)$$

Esta expressão somente é usada depois do processo de minimização da energia eletrônica e determinação dos orbitais moleculares \mathbf{u}_l , \mathbf{u}_m e \mathbf{u}'_m . Como o momento de dipolo depende dos orbitais moleculares calculados, as curvas de momento de dipolo indicam se a função de onda obtida está próxima da função real (se os orbitais moleculares descrevem adequadamente os estados eletrônicos da molécula). Alguns resultados obtidos algebricamente para integrais que aparecem no cálculo do momento de dipolo são mostradas a seguir:

$$\begin{aligned} \langle \chi_p(\vec{r}_b) | r_b \cos \theta_b | \chi_{1s}(\vec{r}_a) \rangle = & \\ & (8\sqrt{\zeta_3 \zeta_a} (4e^{R\zeta_3} (6(7\zeta_a^2 + \zeta_3^2)R^2 \zeta_a + (5\zeta_a^2 + \zeta_3^2)(\zeta_a + \zeta_3)(\zeta_a - \zeta_3)R^3 + 96R\zeta_a^2 \\ & + 96\zeta_a)\zeta_3 + e^{R\zeta_a} (4(\zeta_a^2 + 17\zeta_3^2)(\zeta_a + \zeta_3)(\zeta_a - \zeta_3)R^3 + 24(\zeta_a + 3\zeta_3)(\zeta_a - 3\zeta_3)R^2 \zeta_3 \\ & + (\zeta_a + \zeta_3)^3(\zeta_a - \zeta_3)^3 R^5 - 12(\zeta_a + \zeta_3)^2(\zeta_a - \zeta_3)^2 R^4 \zeta_3 - 384R\zeta_3^2 - 384\zeta_3)\zeta_a)\zeta_a \zeta_3^2) / \\ & (e^{(R\zeta_a + R\zeta_3)} (\zeta_a + \zeta_3)^5 (\zeta_a - \zeta_3)^5 R^3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \chi_{2s}^*(\vec{r}_b) | r_b \cos \theta_b | \chi_{1s}(\vec{r}_a) \rangle = & \\ & (8\sqrt{\zeta_2 \zeta_a} 3(e^{R\zeta_a} (8(\zeta_a^2 + 8\zeta_2^2)(\zeta_a + \zeta_2)(\zeta_a - \zeta_2)R^2 - 24(\zeta_a^2 + 7\zeta_2^2)R\zeta_2 \\ & + (\zeta_a + \zeta_2)^3(\zeta_a - \zeta_2)^3 R^4 - 12(\zeta_a + \zeta_2)^2(\zeta_a - \zeta_2)^2 R^3 \zeta_2 - 24\zeta_a^2 - 168\zeta_2^2) \\ & + 4e^{R\zeta_2} (6(\zeta_a^2 + 7\zeta_2^2)R\zeta_a + (\zeta_a^2 + 5\zeta_2^2)(\zeta_a + \zeta_2)(\zeta_a - \zeta_2)R^2 + 6\zeta_a^2 + 42\zeta_2^2))\zeta_a^2 \zeta_2^2) \\ & / (3e^{(R\zeta_a + R\zeta_2)} (\zeta_a + \zeta_2)^5 (\zeta_a - \zeta_2)^5 R^2) \end{aligned}$$

3.3. Campo Elétrico Externo.

É interessante investigar os efeitos de um campo elétrico externo intenso na dissociação molecular. Para simplificar a análise, considera-se o caso em que o campo externo uniforme é paralelo ao eixo molecular, no mesmo sentido do dipolo, tendendo a aumentar a polarização na molécula. Uma molécula diatômica num campo uniforme tem uma energia potencial adicional associada a este campo do tipo:

$$U_E = E (Z_a R - \sum_{i=1}^{Z_a+Z_b} r_{bi} \cos\theta_{bi})$$

onde E é o campo externo uniforme, Z_a (Z_b) é a carga do núcleo a (b), e θ_{bi} é o ângulo entre o eixo internuclear e o raio vetorial do elétron i (\vec{r}_{bi}) em relação ao núcleo b . Outra expressão semelhante também pode ser facilmente obtida:

$$U_E = E (-Z_b R + \sum_{i=1}^{Z_a+Z_b} r_{ai} \cos\theta_{ai})$$

onde θ_{ai} é o ângulo entre o eixo internuclear e o raio vetorial do elétron i (\vec{r}_{ai}) em relação ao núcleo a . A energia potencial elétrica adicional, da molécula LiH, associada ao campo externo tem a seguinte forma:

$$U_E = E (R - \sum_{i=1}^4 r_i \cos\theta_i) \quad (3.47)$$

onde E é o campo externo uniforme.

Para uma função de onda do tipo $|(1\sigma)^2(2\sigma)^2|$ o valor esperado da expressão acima que deve ser adicionado no hamiltoniano da equação (3.39) é o seguinte:

$$\langle U_E \rangle = E (R - 2\langle \mathbf{u}_m | r \cos\theta | \mathbf{u}_m \rangle - 2\langle \mathbf{u}_l | r \cos\theta | \mathbf{u}_l \rangle) \quad (3.48)$$

Para a função de onda do tipo $|(1\sigma)^2(2\sigma)(3\sigma)|$ o valor médio da energia potencial elétrica relacionada ao campo externo no hamiltoniano da equação (3.41) é a seguinte:

$$\langle U_E \rangle = E (R - 2\langle \mathbf{u}_l | r \cos\theta | \mathbf{u}_l \rangle - \langle \mathbf{u}_m | r \cos\theta | \mathbf{u}_m \rangle - \langle \mathbf{u}'_m | r \cos\theta | \mathbf{u}'_m \rangle)$$

Com a função de onda singleto do tipo:

$$\Phi_{singl} = |(1\sigma)^2(2\sigma)\alpha(3\sigma)\beta| - |(1\sigma)^2(2\sigma)\beta(3\sigma)\alpha|$$

a componente da energia potencial elétrica no hamiltoniano da equação (3.42) é a seguinte:

$$\begin{aligned} \langle U_E \rangle = E R - \frac{E}{(1 + so^2)} & (-2\langle \mathbf{u}_l | r \cos \theta | \mathbf{u}_l \rangle - \langle \mathbf{u}_m | r \cos \theta | \mathbf{u}_m \rangle - \langle \mathbf{u}'_m | r \cos \theta | \mathbf{u}'_m \rangle \\ & + 2so (so \langle \mathbf{u}_l | r \cos \theta | \mathbf{u}_l \rangle + \langle \mathbf{u}_m | r \cos \theta | \mathbf{u}'_m \rangle)) \end{aligned} \quad (3.49)$$

Essas expressões são válidas para moléculas diatômicas neutras, pois neste caso a energia potencial elétrica relacionada ao campo externo independe do ponto de referência em que o potencial é escolhido como nulo. Para íons, entretanto, o resultado depende deste ponto de referência. Considere o íon hidreto de berílio BeH^+ num campo externo uniforme paralelo ao momento de dipolo. Escolhendo-se o potencial nulo sobre o átomo de Berílio, a energia potencial elétrica extra relacionada com o campo externo tem a seguinte forma:

$$U_E = E \left(R - \sum_{i=1}^4 r_{bi} \cos \theta_{bi} \right)$$

onde o núcleo do Berílio está localizado no ponto b . Mas definindo o potencial nulo no centro de massa da molécula se obtém:

$$U_E = E \left(\frac{m_{Be}}{m_H + m_{Be}} R - \sum_{i=1}^4 r_{bi} \cos \theta_{bi} \right)$$

na qual m_H é a massa atômica de hidrogênio e m_{Be} é a massa atômica do berílio.

E' importante considerar o caso mais simples de duas cargas unitárias, $+1 u.a.$ e $-1 u.a.$, num campo elétrico externo uniforme E aplicado paralelamente ao dipolo. A energia potencial elétrica do sistema é igual a:

$$U = -\frac{1}{R} - ER$$

onde R é a distância entre as cargas. Para valores grandes de R o segundo termo é predominante e descreve uma diminuição linear da energia potencial (que é uma característica dos processos de separação iônica). Então, considerando uma molécula num campo, se a energia potencial diminuir a partir de determinado valor da separação nuclear, significa que a dissociação deve ser do tipo iônica.

4. Resultados para a molécula LiH.

Um estudo inicial foi realizado somente com a configuração $|(1\sigma)^2 (2\sigma)^2|$, que tem uma contribuição razoável ao estado fundamental $X^1 \Sigma^+$ próximo da separação nuclear de equilíbrio. Entretanto, a molécula LiH se dissocia em $Li(^2S) + H(^2S)$ ou $Li(^2P) + H(^2S)$ enquanto que a configuração $|(1\sigma)^2 (2\sigma)^2|$ se dissocia nos ions $Li^+(^1S) + H^-(^1S)$. Os cálculos foram realizados com o orbital molecular 2σ formado com uma combinação linear dos orbitais $2s$ e $2p$ do lítio, $\chi_{2s}(\vec{r}_b)$ e $\chi_{2p}(\vec{r}_b)$, e pelo orbital $1s$ do hidrogênio $\chi_{1s}(\vec{r}_a)$. O orbital molecular 1σ é formado com o orbital atômico $1s$ do lítio e é feito ortogonal ao 2σ , semelhante ao usado por Fisher[31] e Kahalas e Nesbet[34]. Com o mesmo conjunto de cargas efetivas, e separação nuclear de equilíbrio $R = 3,02$ bohrs (experimental) se obteve $-7,962244$ hartrees para a energia eletrônica, que está muito pouco acima do valor obtido por Kahalas e Nesbet de $-7,9629$ hartrees. A pequena diferença ocorre porque neste trabalho os elétrons internos do Li permanecem no orbital 1σ sem participar da ligação química. Com a otimização das cargas efetivas se obtém um valor um pouco melhor de $-7,96894$ hartrees. Entretanto este valor está acima do limite de Hartree-Fock obtido por Docken e Hinze[36] de $-7,9873$ hartrees, mas que usou uma base com 21 orbitais σ , 7 orbitais π e 4 orbitais δ .

Os valores da energia eletrônica em várias distâncias internucleares estão listados na tabela (4.1) e as curvas de energia potencial em função da separação nuclear são mostradas na figura (4.1). O momento de dipolo $\mu = -5,928$ Debye obtido em $R = 3,02$ bohrs também está próximo do obtido por Nesbet, igual a $-5,932$ Debye. A separação nuclear de equilíbrio obtida teoricamente $R_e = 3,0575$ bohrs está um pouco acima do valor experimental de $R_e = 3,015$ bohrs. Nesta figura estão incluídos os resultados obtidos com e sem a otimização das cargas efetivas. Para valores grandes de R se observa diferenças significativas entre os dois resultados, indicando que a otimização das cargas efetivas é importante para grandes variações da separação nuclear.

Tabela 4.1. Energia eletrônica (em hartrees) para a molécula LiH.

$R(\text{bohrs})$	E(exp. fixos)	E(exp. ótimos)
2.000	-7.88552705	-7.890982143
2.250	-7.92860304	-7.931510030
2.500	-7.95276326	-7.954076120
2.750	-7.96477466	-7.965158285
3.000	-7.96886490	-7.968877949
3.250	-7.96773030	-7.967879014
3.500	-7.96313591	-7.963879505
3.750	-7.95626460	
4.000	-7.94792433	-7.951021046
4.250	-7.93867566	-7.943415929
4.500	-7.92891300	-7.935531738
4.750	-7.91891763	-7.927594453
5.000	-7.90889289	-7.919754309
5.250	-7.89898761	-7.912109589
5.500	-7.88931173	
5.750	-7.87994670	
6.000	-7.87095230	-7.890856222
6.250	-7.86237125	
6.500	-7.85423241	
6.750	-7.84655304	
7.000	-7.83934065	-7.866983696
7.250	-7.83259451	
7.500	-7.82630712	
7.750	-7.82046545	
8.000	-7.81505219	-7.847902334
9.000	-7.79724617	-7.832821973
10.000	-7.78444593	-7.820951903
11.000	-7.77522811	-7.811613877
12.000	-7.76847810	-7.804248241
13.000	-7.76340390	-7.798397875

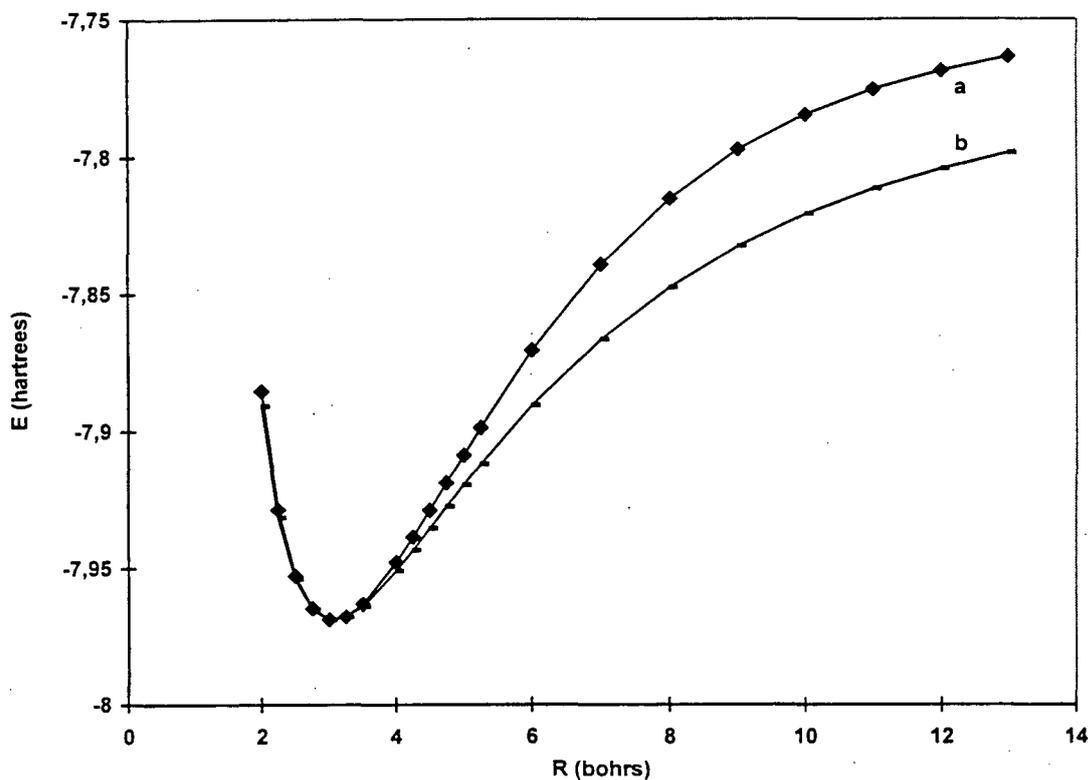


Fig. 4.1 - Curva de energia eletrônica para a configuração $|(1\sigma)^2(2\sigma)^2|$. Resultados (a) para expoentes fixos e (b) com expoentes otimizados. O conjunto fixo de expoentes é aquele otimizado em $R = 3,0$ bohrs.

Na figura (4.2) pode-se ver o comportamento das cargas efetivas com as variações da distância internuclear. Nota-se que os orbitais que participam da ligação química não têm uma forma fixa, ao contrário do orbital interno $1s$ do Lítio: eles se alongam enquanto a dissociação iônica vai se efetivando. Os expoentes dos orbitais diminuem, indicando que ocorre um alargamento da nuvem eletrônica dos átomos.

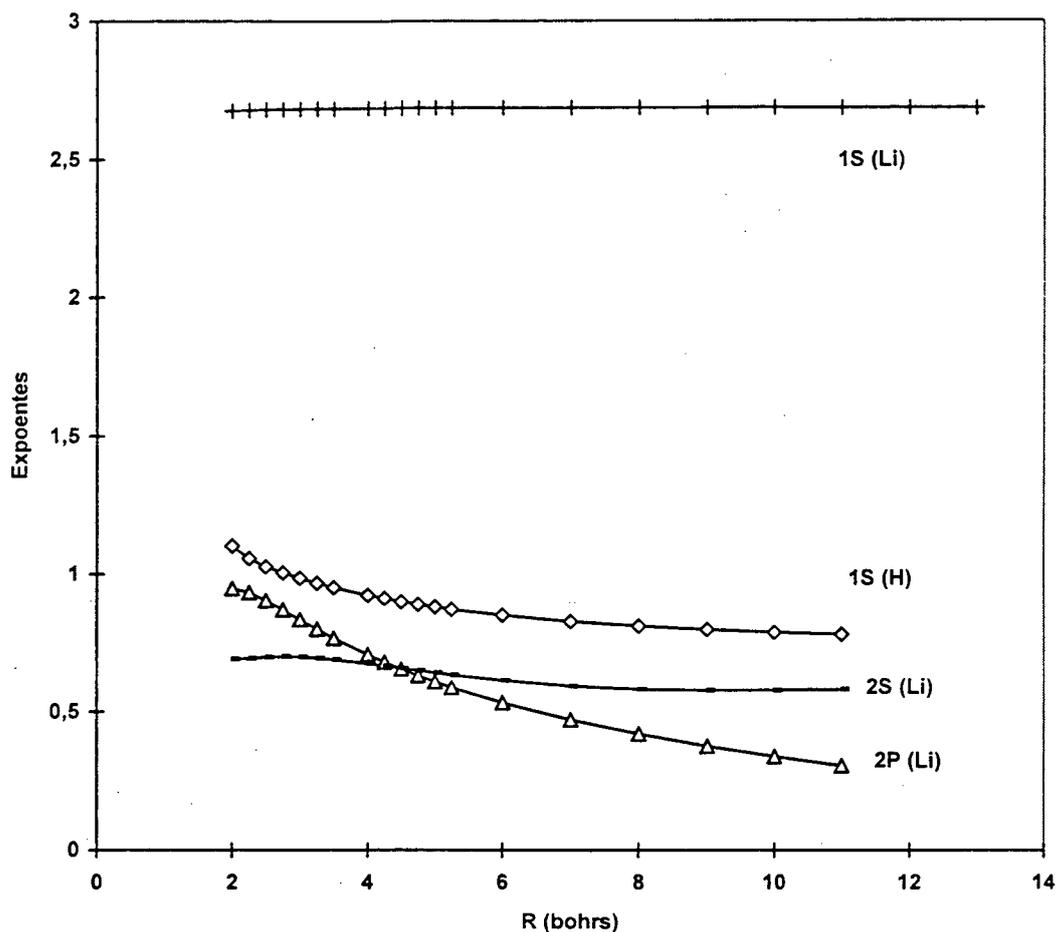


Fig. 4.2 - Expoentes dos orbitais em função da distância internuclear.

A figura (4.3) mostra as curvas de energia eletrônica para o estado fundamental da molécula LiH, para um conjunto fixo de expoentes dos orbitais e para o conjunto ótimo de expoentes, que são calculados em cada ponto marcado na figura com uma base do tipo *singlete*, que descreve corretamente a dissociação atômica. A tabela (4.2) também apresenta os valores da energia eletrônica em função da distância internuclear. Perto do ponto de mínimo, as duas curvas estão muito próximas pois o conjunto fixo de expoentes usado consiste dos expoentes ótimos calculados para $R = 3.0$ bohrs. A diferença entre as duas curvas torna-se mais evidente para valores de R maiores do que 5 bohrs. Nestes cálculos da energia eletrônica se obtém uma distância internuclear de equilíbrio $R_e = 3,110$ bohrs, que contém um pequeno desvio do resultado experimental $R_e = 3,015$ bohrs. A

energia eletrônica para $R = 3,0$ bohrs é $E = -7,9844$ hartrees. Este valor é quase o limite de Hartree-Fock obtido por Döcken e Hinze [36] $E = -7,9873$ hartrees, onde eles usaram uma base com 21 orbitais σ , 7 orbitais π e 4 orbitais δ . Há uma diferença de somente 0,03% entre estes valores, e a base deste trabalho usa somente 4 orbitais σ . Nosso valor está também acima do melhor valor para a molécula LiH obtido por Partridge e Langhoff [37], $E = -8,063$ hartrees, calculado usando 22 orbitais σ , 12 orbitais π e 7 orbitais δ num cálculo com interação de configurações. A diferença entre estes resultados e os nossos é quase igual a energia de correlação. Isto significa que o presente método fornece resultados razoáveis para a energia eletrônica usando uma base mínima de orbitais atômicos. A energia de dissociação na figura (4.3) é $0,066 a.u.$, enquanto que a experimental [37] é $0,092 a.u.$. Quando a energia eletrônica está próxima do limite de Hartree-Fock, ocorre um erro de aproximadamente 30% na energia de dissociação.

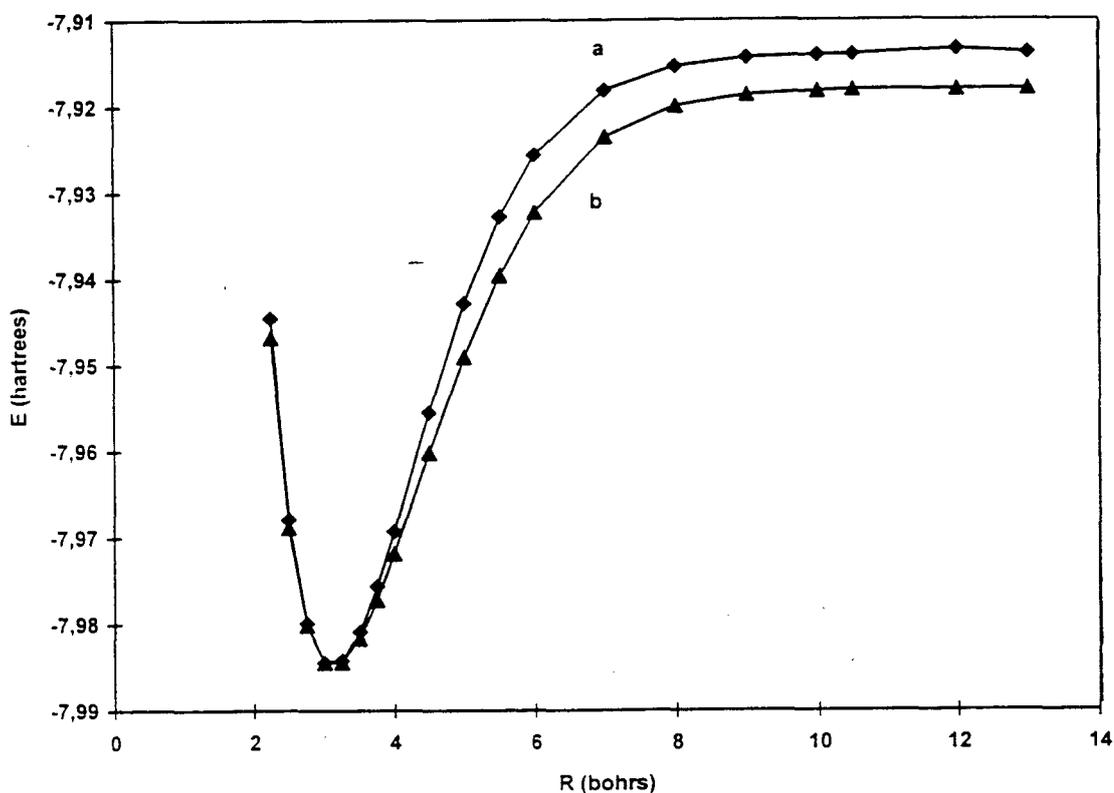


Fig. 4.3 - Curva de energia eletrônica para o estado fundamental da molécula LiH. Resultados (a) para expoentes fixos e (b) com expoentes otimizados. O conjunto fixo de expoentes é aquele otimizado em $R = 3,0$ bohrs.

Tabela 4.2. Energia eletrônica (em hartrees) para a molécula LiH.

$R(\text{bohrs})$	E(exp. fixos)	E(exp. ótimos)
2.250	-7.9445787486	-7.9468205250
2.500	-7.9679228463	-7.9688464385
2.750	-7.9798492574	-7.9800693859
3.000	-7.9844088804	-7.9844088804
3.250	-7.9841761676	-7.9843772878
3.500	-7.9808535785	-7.9816116159
3.750	-7.9756090990	-7.9771952409
4.000	-7.9692695479	-7.9718553088
4.500	-7.9555529483	-7.9602274720
5.000	-7.9428667711	-7.9491138014
5.500	-7.9327844888	-7.9396540621
6.000	-7.9256541261	-7.9323094275
6.500	-7.9210075898	
7.000	-7.9181200553	-7.9235674809
7.500	-7.9163684584	
8.000	-7.9153193078	-7.9199819897
8.500	-7.9146960933	
9.000	-7.9143284843	-7.9186531912
9.500	-7.9141131092	
10.000	-7.9139848969	-7.9181765783
10.500	-7.9139148093	
11.000		-7.9180080846
12.000	-7.9133210183	-7.9179493053
13.000	-7.9137975510	-7.9179493053

Os expoentes dos orbitais, em função da separação nuclear, são mostrados na figura (4.4) para os orbitais atômicos 2s e 2p do lítio e 1s do hidrogênio. O expoente do orbital atômico 1s do lítio permanece constante, desde que ele é considerado como não fazendo parte da ligação química neste trabalho. Na figura (4.4) se percebe que há uma suave redução dos expoentes no processo de dissociação. Isto significa que ocorre um suave alongamento dos orbitais com o aumento da separação nuclear.

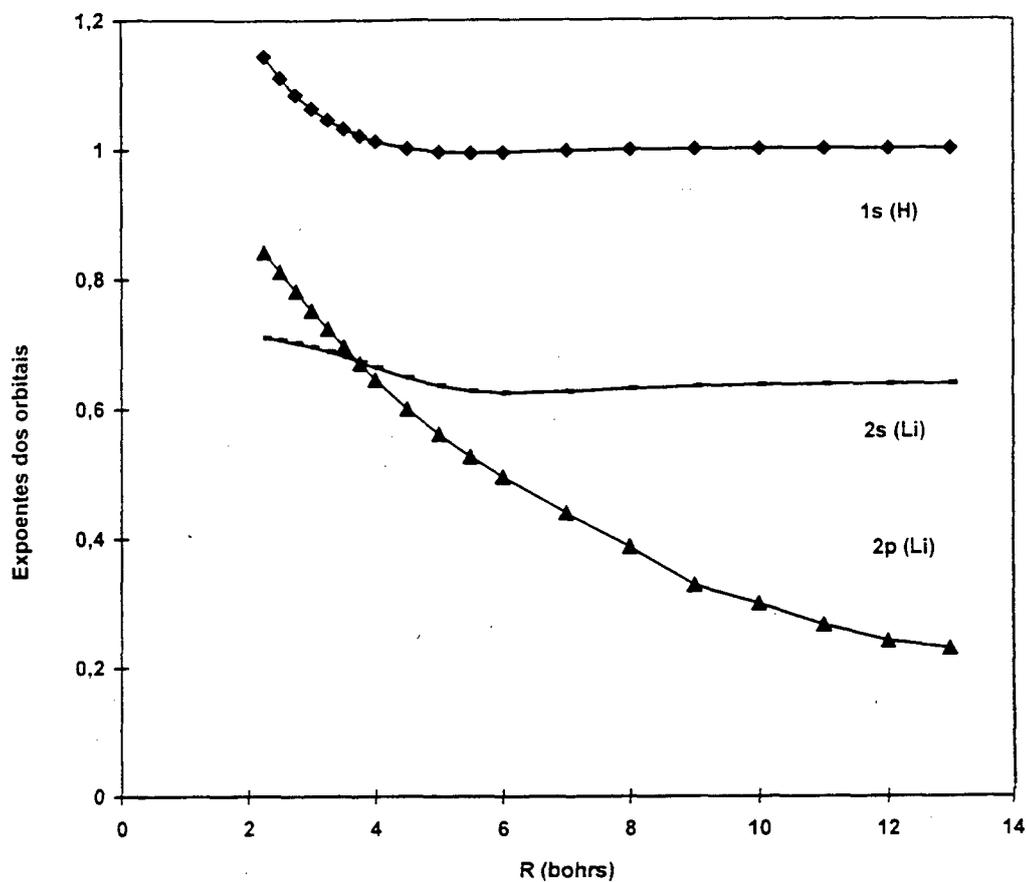


Fig. 4.4 - Exponentes dos orbitais em função da distância internuclear.

O momento de dipolo calculado para várias distâncias internucleares está mostrado na figura (4.5) junto com os resultados de Partridge e Langhoff [37] e também na tabela (4.3). Em $R = 3,00$ bohrs, obtivemos $-\mu = 5,49$ Debye enquanto que Partridge e Langhoff obtiveram $-\mu = 5,81$ Debye ($1 a.u. = 2,5418$ Debye).

Tabela 4.3. O momento de dipolo (em Debye) para a molécula LiH.

$R(\text{bohrs})$	$-\mu$ (deste trab.)	$-\mu$ (ref. 37)
2.250	4.9134	5.1172
2.500	5.0964	5.3224
2.750	5.2919	5.5582
3.000	5.4906	5.8114
3.250	5.6835	6.0814
3.500	5.8607	6.3544
3.750	6.0122	6.6243
4.000	6.1265	6.8828
4.500	6.1941	7.3204
5.000	5.9626	7.5652
5.500	5.3625	7.4829
6.000	4.4356	6.9329
7.000	2.3810	4.4657
8.000	1.0522	1.9798
9.000	0.4275	0.7469
10.000	0.1784	0.2777
11.000	0.0737	0.1083
12.000	0.0203	0.0478
13.000	0.0186	

Assim, este trabalho com uma base mínima de orbitais atômicos mostra pequenos desvios de outros cálculos mais precisos. Nota-se no gráfico que perto do equilíbrio o momento de dipolo aumenta com o aumento da distância internuclear, desde que a carga transferida entre o Li e o H permanece quase constante. Mas para certos valores de R uma redistribuição de carga produz uma diminuição na transferência de carga, diminuindo a carga líquida em cada átomo, o que implica numa diminuição do momento de dipolo com o aumento de R . Portanto, para valores grandes da separação nuclear R o momento de dipolo se anula, como esperado para a dissociação atômica da molécula LiH.

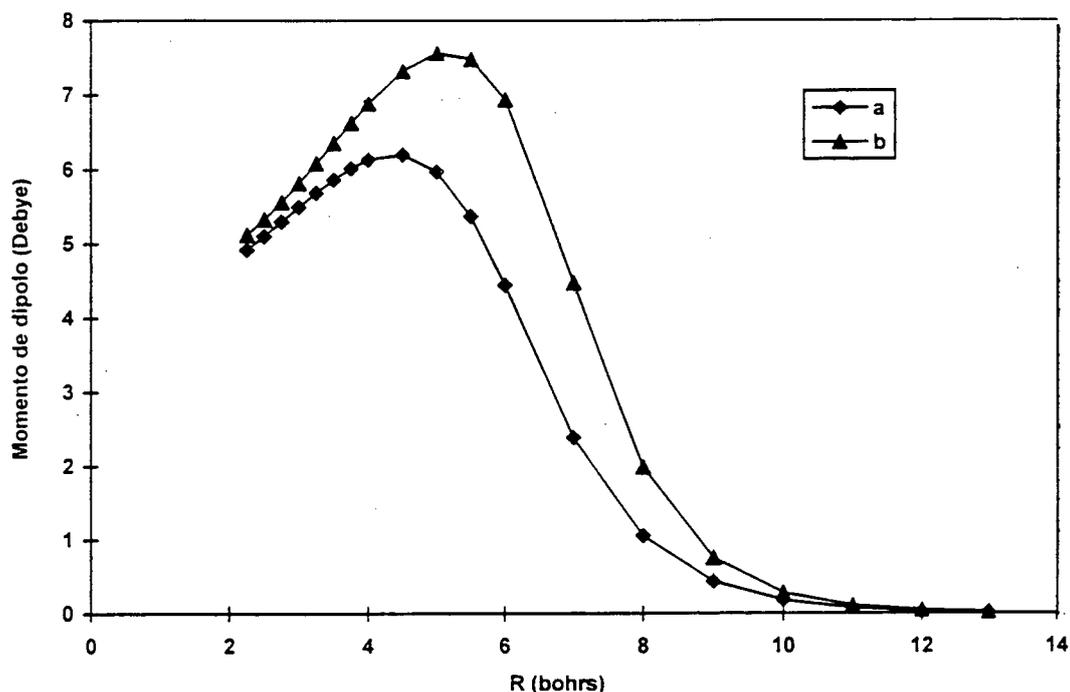


Fig. 4.5 - Momento de dipolo da molécula LiH em função da distância internuclear (a) calculado neste trabalho e (b) obtido por Partridge e Langhoff.

A figura (4.6) mostra as curvas de energia potencial da molécula LiH com um campo elétrico externo paralelo ao eixo molecular. Em campos mais intensos se observa que a energia eletrônica decresce a partir de determinado valor da separação nuclear. A energia potencial elétrica de duas cargas opostas decresce para valores grandes da separação entre elas. Assim, a diminuição observada no gráfico é uma característica de dissociação molecular do tipo iônica. Também se observa que a distância de equilíbrio aumenta com o campo. Estes resultados podem explicar a dissociação iônica da molécula LiH que é observada experimentalmente em água [50]. O hidreto de lítio é um sólido salino com estrutura cúbica análoga a do cloreto de sódio e se decompõe eletroliticamente com Li no cátodo e H no

ânodo [50]. A água é um líquido fracamente ácido e fracamente básico: tem uma pequena concentração de íons H^+ e OH^- . Quando estes íons colidem com uma molécula de LiH produzem campos não uniformes mas próximos a $0,1 u.a.$, nos quais ocorre dissociação iônica da molécula LiH. Além disso, o momento de dipolo da molécula de água é em média $1,84$ Debye. O campo elétrico produzido pelo dipolo na direção do mesmo é igual a:

$$|\vec{E}| = \frac{2|\vec{\mu}|}{r^3}$$

onde r é a distância ao centro geométrico da molécula. A 2 \AA do centro geométrico, este campo é aproximadamente $0,02 a.u.$. Assim, a dissociação iônica da molécula LiH também ocorre devido aos campos causados pelo dipolo das moléculas de água.

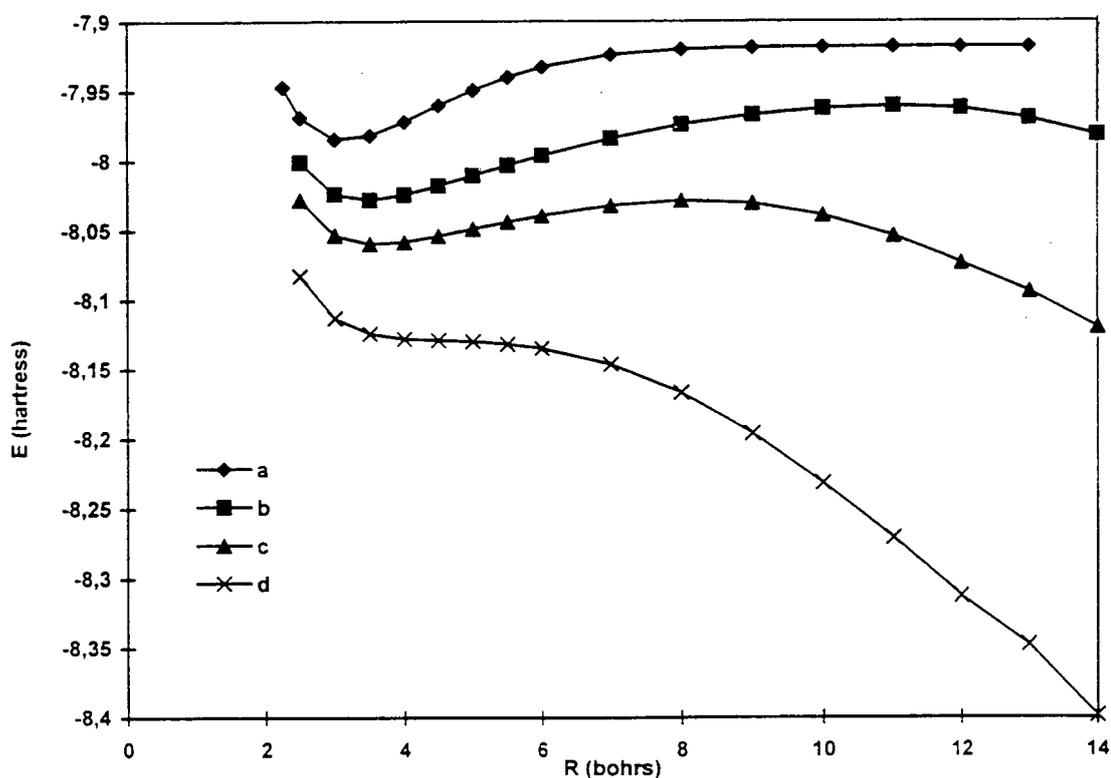


Fig. 4.6 - Curvas de energia eletrônica do estado fundamental da molécula LiH num campo elétrico E uniforme (em unidades atômicas). (a) $E = 0,01 u.a.$; (b) $E = 0,02 u.a.$; (c) $E = 0,03 u.a.$; e (d) $E = 0,05 u.a.$

Na tabela (4.4) estão listados os respectivos valores da energia eletrônica com campo elétrico externo para diferentes distâncias internucleares.

Tabela 4.4. Energia eletrônica para a molécula LiH com campo elétrico externo.

$R(\text{bohrs})$	$E = 0.01 \text{ au.}$	$E = 0.02 \text{ au.}$	$E = 0.03 \text{ au.}$	$E = 0.05 \text{ au.}$
2.50	-7.989505	-8.001027	-8.028101	-8.082770
3.00	-8.006560	-8.023987	-8.053573	-8.113160
3.50	-8.003505	-8.027934	-8.059811	-8.124286
4.00	-7.992142	-8.024447	-8.058499	-8.128030
4.50	-7.978017	-8.018053	-8.054288	-8.129298
5.00	-7.963950	-8.010699	-8.049182	-8.130262
5.50	-7.951445	-8.003286	-8.044098	-8.131975
6.00	-7.941247	-7.996237	-8.039467	-8.135023
6.50	-7.933539	-7.989742	-8.035508	-8.139807
7.00		-7.983883	-8.032360	-8.146635
7.50	-7.924407	-7.978683	-8.030150	-8.155710
8.00	-7.922024	-7.974141	-8.029026	-8.167090
8.50	-7.920516	-7.970242	-8.029176	-8.180654
9.00	-7.919580	-7.966970	-8.030814	-8.196137
9.50	-7.919005	-7.964314	-8.034134	-8.213206
10.00	-7.918657	-7.962278	-8.039225	-8.231535
10.50	-7.918447	-7.960898	-8.046012	-8.250842
11.00	-7.918322	-7.960267	-8.054272	-8.270906
11.50	-7.918248	-7.960561	-8.063708	-8.291562
12.00	-7.918204	-7.962050	-8.074041	-8.312689
13.00	-7.918164	-7.969224	-8.094606	-8.347584
14.00	-7.918150	-7.981517	-8.120623	-8.398431

Os expoentes dos orbitais em função do campo elétrico externo são mostrados na figura (4.7) para $R = 3,00$ bohrs. Pode-se ver que também há uma redução dos expoentes dos STO quando o campo elétrico externo aumenta. Portanto o campo elétrico externo causa um alongamento dos orbitais atômicos que é proporcional a intensidade deste campo.

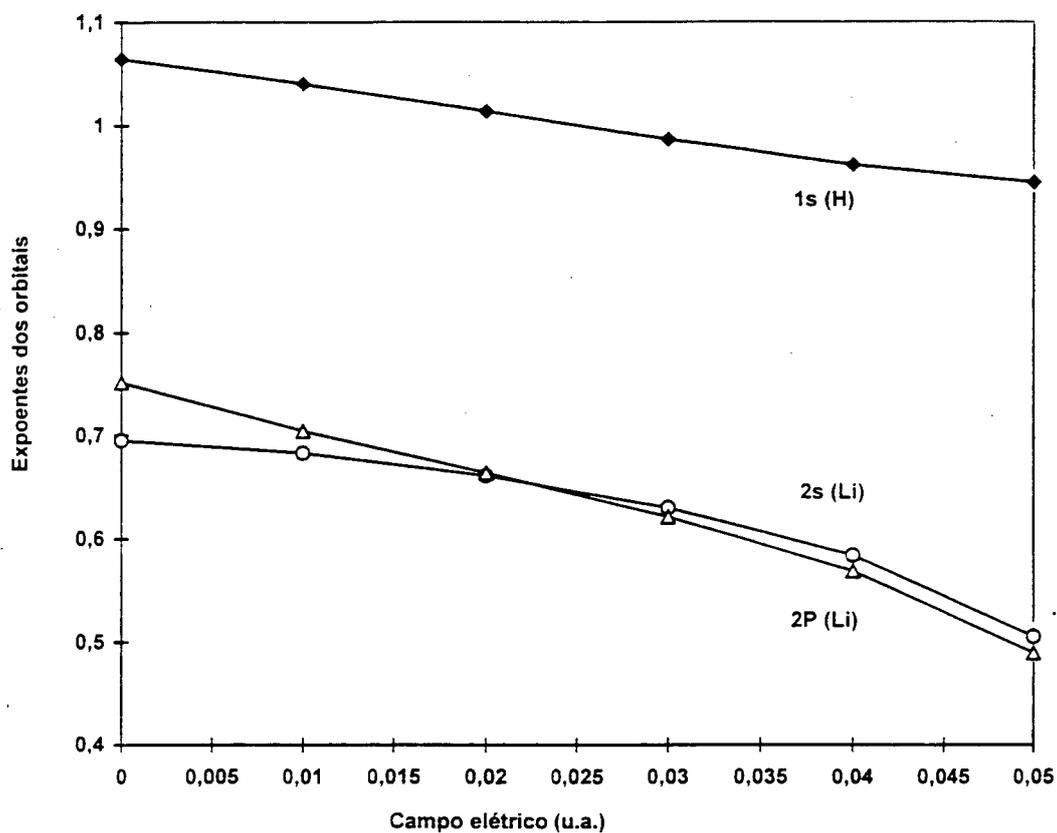


Fig. 4.7 - Expoentes dos orbitais em função do campo elétrico externo, para $R=3.00$ bohrs.

A figura (4.8) mostra as curvas obtidas para o momento de dipolo da molécula LiH num campo elétrico externo uniforme. Se observa que o dipolo não se anula quando a dissociação ocorre com campo elétrico externo uniforme e para valores mais altos do campo elétrico, $E = 0,03$ u.a. e $E = 0,05$ u.a., ocorre dissociação iônica do tipo $Li^+ + H^-$.

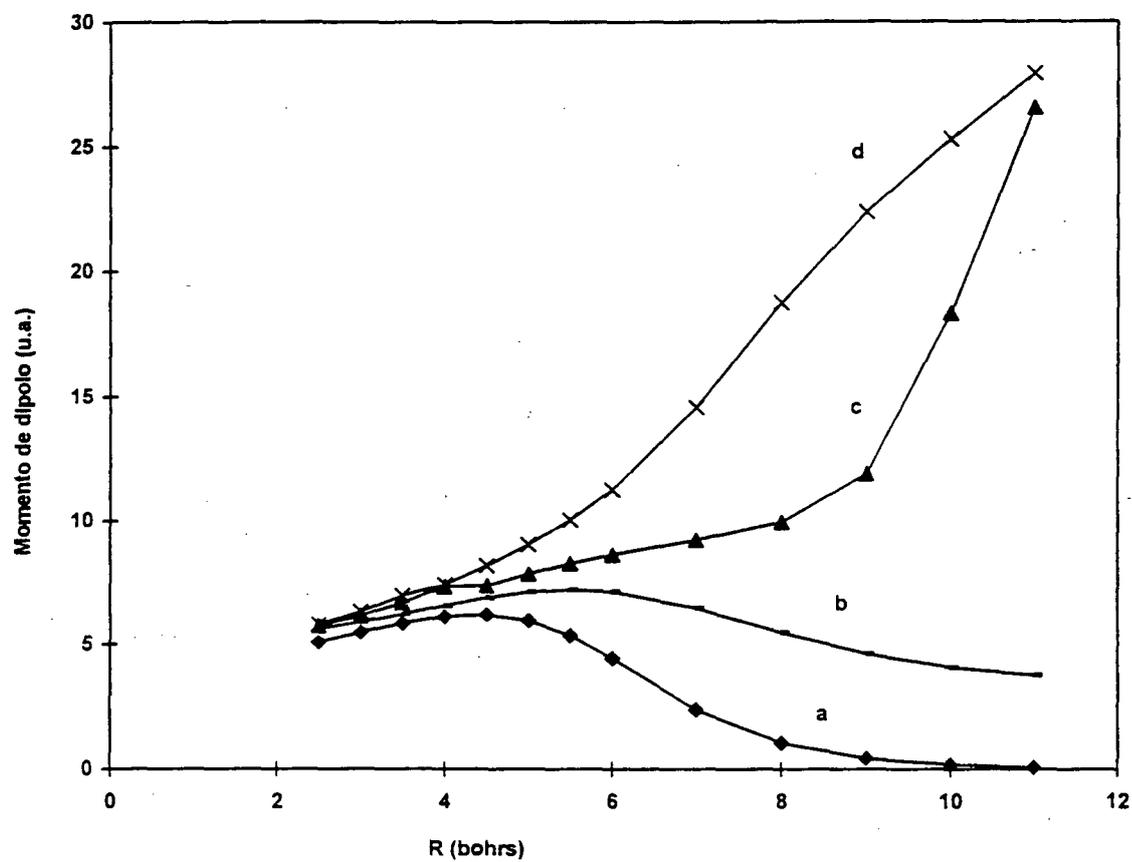


Fig. 4.8 - Momento de dipolo da molécula LiH num campo elétrico E uniforme
(a) $E = 0.0$ u.a.; (b) $E = 0.02$ u.a.; (c) $E = 0.03$ u.a.; (d) $E = 0.05$ u.a.

5. Resultados para o íon BeH^+ .

O íon hidreto de berílio, BeH^+ , contrariamente à molécula LiH que também tem quatro elétrons, não tem sido muito estudado teoricamente ou experimentalmente. Do ponto de vista teórico, o estado fundamental $X^1\Sigma^+$ tem sido investigado em detalhes e alguns trabalhos sobre o estado $A^1\Sigma^+$ foram divulgados recentemente[50-58]. Trabalhos experimentais foram realizados por Koontz[59] e Watson e Humphreys[60]. A figura (5.1) mostra as curvas de energia eletrônica para o estado $X^1\Sigma^+$ do íon hidreto de berílio BeH^+ , para um conjunto fixo de expoentes dos orbitais e para o conjunto ótimo de expoentes, que são calculados com uma base do tipo singlete. Próximo ao ponto de equilíbrio as duas curvas coincidem, pois o conjunto fixo de expoentes usado consiste dos expoentes ótimos calculados para $R = 2,537$ bohrs. A diferença entre as duas curvas torna-se mais evidente para valores de R maiores do que 4 bohrs. Nestes cálculos de energia eletrônica se obtém uma distância internuclear de equilíbrio $R_e = 2,537$ bohrs, que está próxima do resultado experimental $R_e = 2,479$ bohrs. A energia eletrônica em R_e é $E = -14.8466$ hartrees. Este valor é quase o limite de Hartree-Fock obtido por Machado e Ornellas [58] $E = -14,8540$ hartrees, onde eles usaram uma grande base de orbitais gaussianos: (13s9p4d1f)/[9s7p4d1f] para o Be e (8s2p2d)/[5s2p2d] para o H, resultando 87 funções gaussianas contraídas. Há uma pequena diferença entre estes valores, e a base deste trabalho usa somente 4 orbitais σ , indicando que este método fornece bons resultados para a energia eletrônica. Nosso valor está também acima do melhor valor para o íon BeH^+ obtido por Machado e Ornellas [58], $E = -14,9371$ hartrees, num cálculo de interação de configurações (CI) com uma grande base de orbitais gaussianos. O erro na energia de dissociação é de quase 30 %. Isto ocorre quando os resultados para a energia eletrônica estão próximos do limite de Hartree-Fock. A energia de dissociação obtida neste trabalho é $0,088 a.u.$ e a experimental [58] é $0,12 a.u.$.

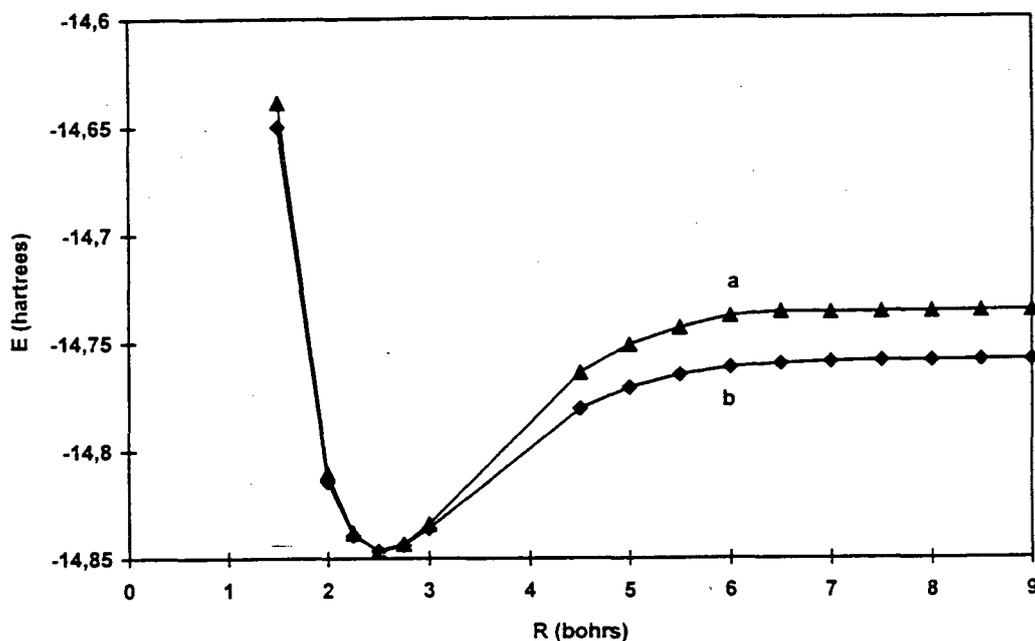


Fig. 5.1 - Curva de energia eletrônica para o estado $X^1\Sigma^+$ do íon BeH^+ . Resultados (a) com expoentes fixos e (b) com expoentes otimizados.

Os expoentes dos orbitais, em função da separação nuclear, são mostrados na figura (5.2) para os orbitais atômicos $2s$ e $2p$ do berílio e $1s$ do hidrogênio. O expoente do orbital atômico $1s$ do berílio permanece praticamente constante, desde que ele não faz parte da ligação química neste trabalho. Nesta figura se percebe que ocorre uma suave diminuição dos expoentes no processo de dissociação.

Tabela 5.1. Energia eletrônica (em hartrees) para o íon BeH^+ .

$R(\text{bohrs})$	$E(\text{exp. fixos})$	$E(\text{exp. ótimos})$
1.50000000	-14.6383218161	-14.6497010406
1.75000000		-14.7585260120
2.00000000	-14.8102880719	-14.8142615916
2.25000000	-14.8381297388	-14.8392332631
2.50000000	-14.8465053816	-14.8465215839
2.75000000	-14.8433710793	-14.8438926308
3.00000000	-14.8338806985	-14.8360390448
3.50000000	-14.8079638552	
4.00000000	-14.7830590190	
4.50000000	-14.7639012910	-14.7805539864
4.70000000		-14.7760902796
5.00000000	-14.7509949220	-14.7707845797
5.50000000	-14.7432168572	-14.7649333788
6.00000000	-14.7379123588	-14.7616935657
6.50000000	-14.7359457580	-14.7600074915
7.00000000	-14.7362857124	-14.7591600849
7.50000000	-14.7361296433	-14.7586817565
8.00000000	-14.7359016298	-14.7585558554
8.50000000	-14.7357704944	-14.7584631846
9.00000000	-14.7356932817	-14.7583829314

Ocorre, portanto, um pequeno alongamento dos orbitais atômicos com o aumento da separação nuclear semelhante ao observado para a molécula LiH . Isto significa que há um pequeno alargamento da nuvem eletrônica a medida que ocorre a dissociação. Para o orbital $2p$ observamos um maior alongamento, indicando uma maior participação na ligação para valores grandes de R .

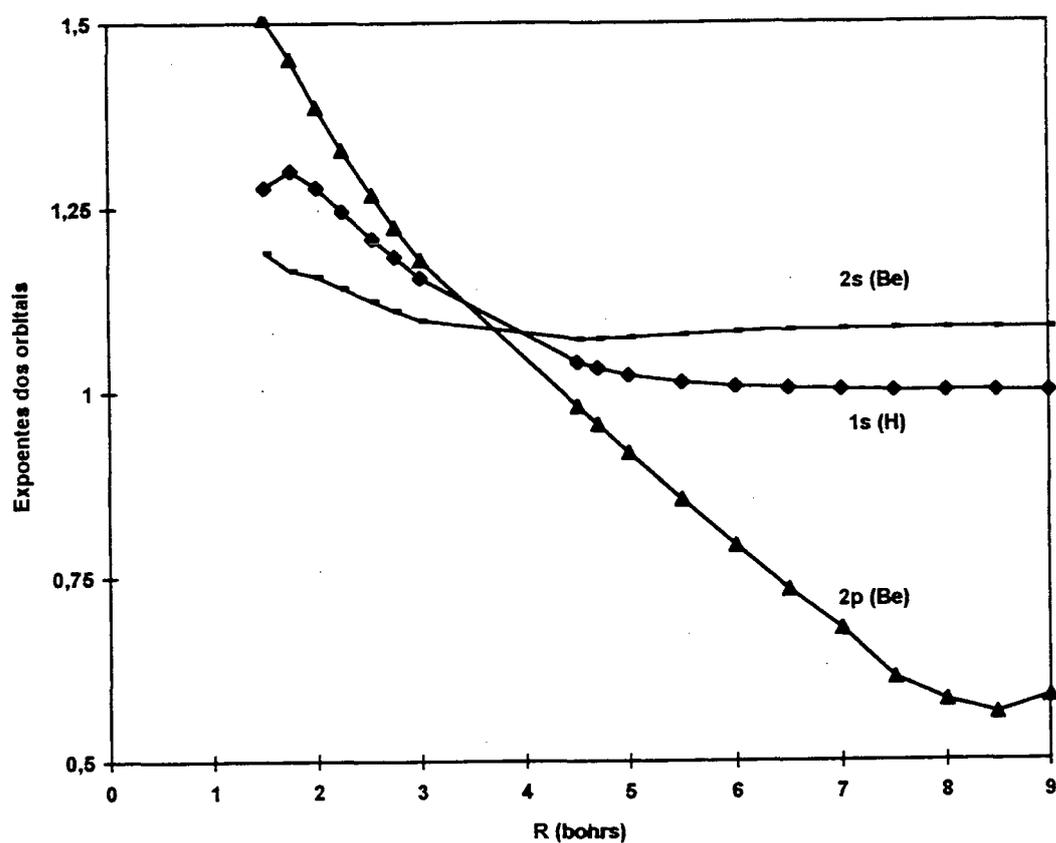


Fig. 5.2 - Expoentes dos orbitais em função da distância internuclear.

O momento de dipolo independe da origem do sistema de coordenadas para sistemas neutros. Para o íon hidreto de berílio o resultado depende da origem escolhida. O momento de dipolo calculado em várias distâncias internucleares é mostrado na figura (5.3), com a origem no átomo de Be, analogamente aos cálculos realizados na molécula LiH. Para valores grandes de R o momento de dipolo se anula, como esperado para a dissociação do tipo $Be^+ + H$.

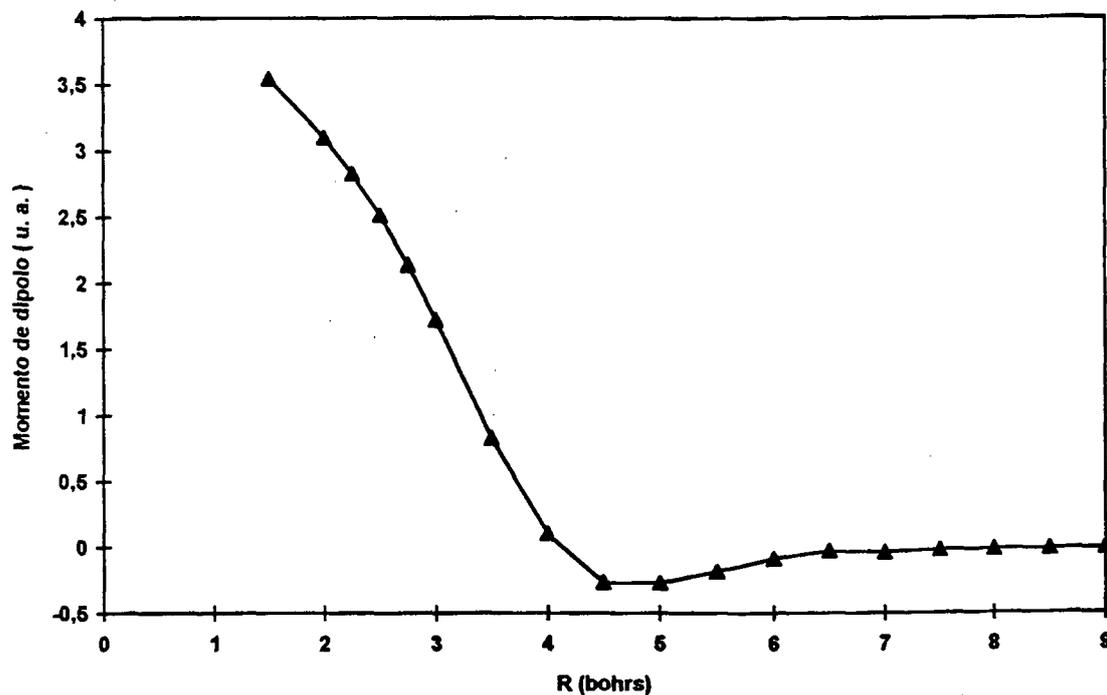


Fig. 5.3 - Momento de dipolo do íon BeH^+ com origem no átomo de Be.

Com a origem do sistema de coordenadas no centro de massa, o momento de dipolo do íon BeH^+ é igual a:

$$\mu_e(R) = -e \sum_{i=1}^4 r_i \cos \theta_i + eR \frac{m_{Be}}{m_H + m_{Be}}$$

onde m_H é a massa atômica de hidrogênio e m_{Be} é a massa atômica do berílio, R é a separação nuclear, r_i é a distância do elétron i ao núcleo do Berílio e θ_i é o ângulo entre o

eixo internuclear e o vetor posição do elétron i em relação ao núcleo de Berílio. A figura (5.4) compara o momento de dipolo obtido neste trabalho com o calculado por Machado e Ornellas [58], considerando a origem do sistema de coordenadas no centro de massa. Os resultados concordam muito bem e em $R = 2,5$ bohrs nós obtivemos $-1.2366 u.a.$ para o momento de dipolo enquanto que Machado e Ornellas obtiveram $-1.1640 u.a.$. Nota-se que este trabalho, com uma base mínima de orbitais atômicos, tem pequenos desvios de outros cálculos mais precisos para o momento de dipolo. Os resultados também são mostrados na tabela (5.2).

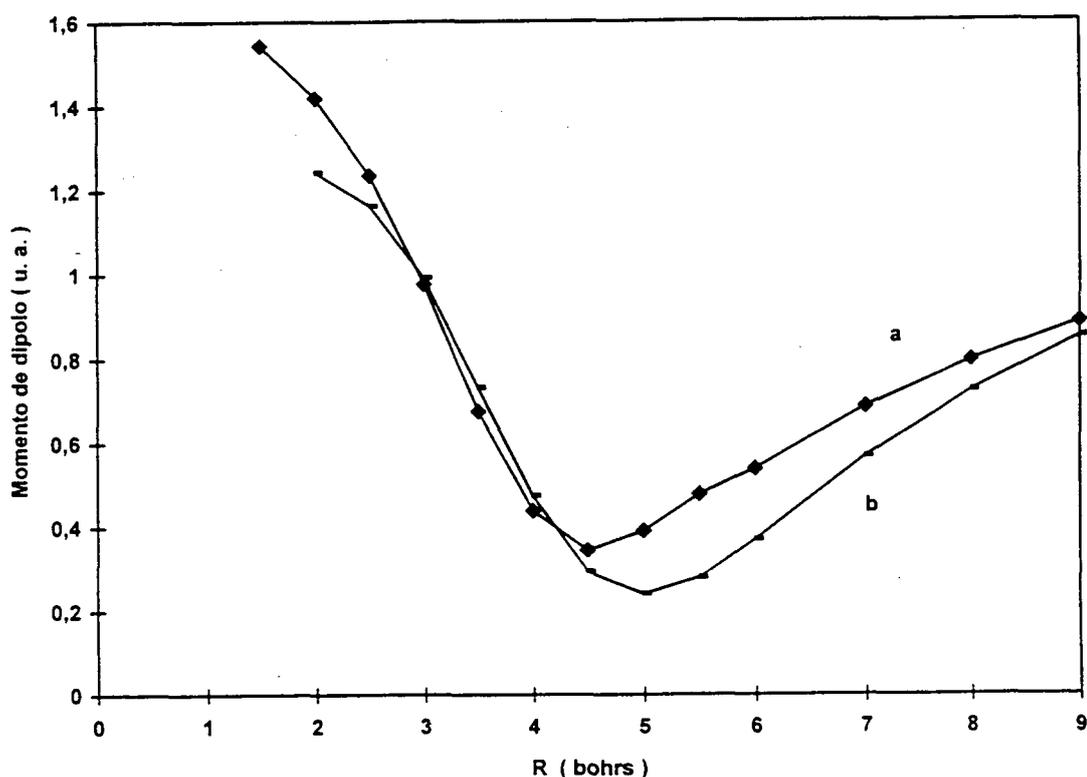


Fig. 5.4 - Momento de dipolo do íon BeH^+ com origem no centro de massa.
(a) Obtido neste trabalho e (b) calculado por Machado e Ornellas.

Tabela 5.2 O momento de dipolo (em u.a.) para o íon BeH^+ .

$R(\text{bohrs})$	$-\mu$ (ref. 58)	$-\mu$ (Deste trab.)
1.50		1.5439
1.60	1.2658	
1.80	1.2577	
2.00	1.2439	1.4189
2.20	1.2209	
2.40	1.1868	
2.50	1.1640	1.2366
2.60	1.1374	
2.80	1.0726	
3.00	0.9914	0.9766
3.20	0.8954	
3.50	0.7315	0.6748
4.00	0.4751	0.4397
4.50	0.2957	0.3453
5.00	0.2415	0.3916
5.50	0.2809	0.4785
6.00	0.3712	0.5385
6.50		0.5840
7.00	0.5675	0.6851
7.50		0.7423
8.00	0.7232	0.7943
8.50		0.8351
9.00	0.8506	0.8857
10.00	0.9685	

A figura (5.5) mostra a curva de energia eletrônica do íon BeH^+ com um campo elétrico externo paralelo ao eixo molecular. A energia potencial elétrica de um sistema neutro num campo elétrico uniforme independe do ponto de referência em que o potencial elétrico seja nulo, mas para um íon o resultado depende deste ponto. As curvas abaixo foram obtidas considerando o potencial nulo sobre o átomo de Be. As curvas são semelhantes se o potencial nulo for escolhido sobre o centro de massa do íon. Em campos mais intensos, a energia potencial diminui a partir de determinado valor da separação nuclear. Essa diminuição é uma característica de dissociação iônica do tipo $\text{Be}^{++} + \text{H}^-$.

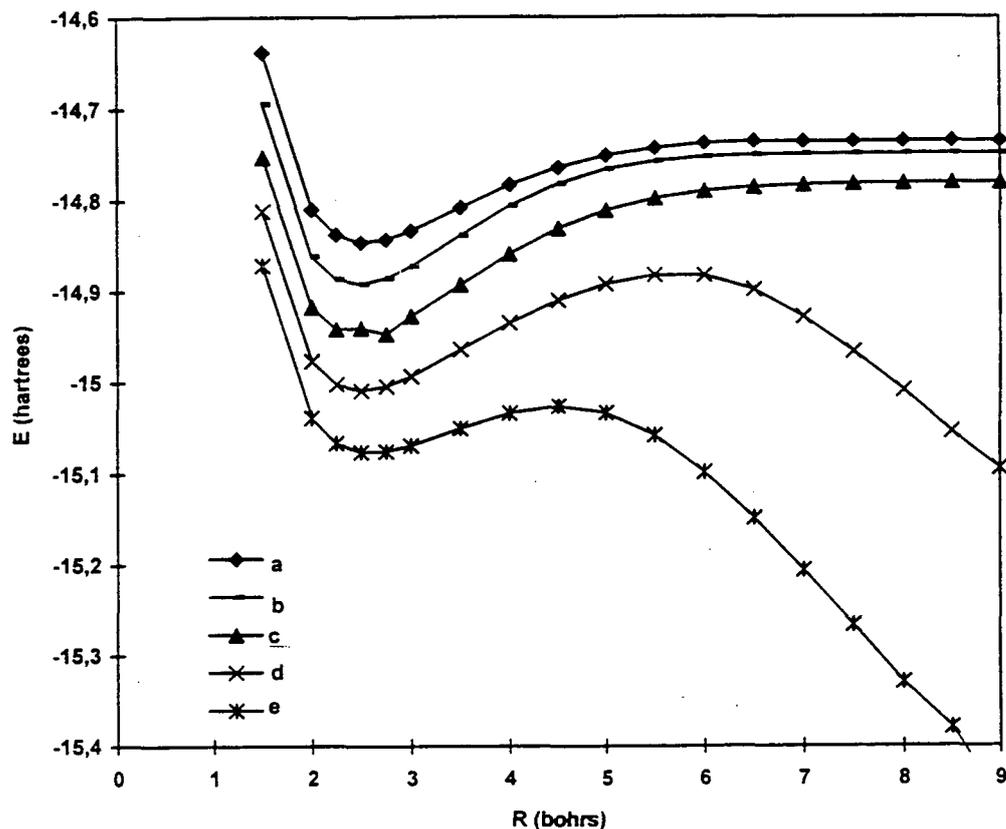


Fig. 5.5 - Curvas de energia eletrônica para o estado $X^1\Sigma^+$ do íon BeH^+ num campo elétrico E uniforme.

(a) $E = 0.00$ u.a.; (b) $E = 0.04$ u.a.; (c) $E = 0.08$ u.a.; (d) $E = 0.12$ u.a.; (e) $E = 0.16$ u.a..

Os expoentes dos orbitais em função do campo elétrico externo são mostrados na figura (5.6) para $R = 2,50$ bohrs. Pode-se ver que há uma redução do expoente do orbital do átomo de hidrogênio quando o campo elétrico externo aumenta. Para átomos neutros se observa um resultado semelhante ao obtido na molécula LiH , ou seja, o campo elétrico externo causa um alongamento do orbital atômico que é proporcional a intensidade do campo elétrico externo. Os orbitais do íon Be^+ mostram, entretanto, um comportamento diferente, ou seja, eles se contraem com o aumento do campo externo. O efeito da carga nuclear do íon berílio Be^+ deve predominar sobre o campo elétrico externo.

Os expoentes ótimos também foram calculados considerando que o potencial associado ao campo elétrico uniforme é nulo no centro de massa do sistema. Estes expoentes são iguais aos calculados escolhendo-se o potencial nulo no átomo de Be. Este resultado é esperado pois como os expoentes descrevem o comportamento físico da nuvem eletrônica, eles devem ser independentes do ponto de referência em que o potencial é nulo, embora as curvas de energia potencial dependam do mesmo.

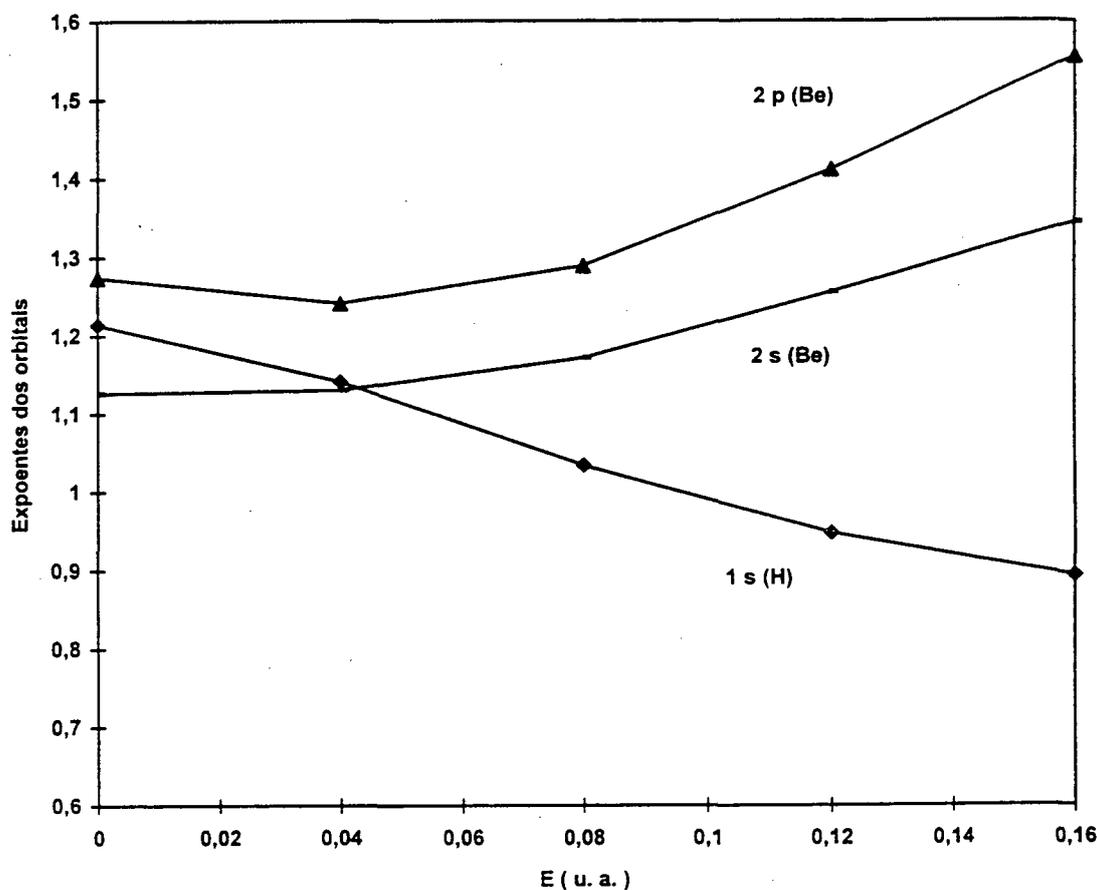


Fig. 5.6 - Expoentes dos orbitais em função do campo elétrico, em $R = 2.5$ bohrs.

A figura (5.7) mostra as curvas obtidas para o momento de dipolo do íon BeH^+ num campo elétrico externo uniforme, considerando a origem do sistema de coordenadas no átomo de Be. Para valores altos do campo elétrico, $E = 0,12$ u.a. e $E = 0,16$ u.a., se observa claramente que ocorre dissociação do tipo $\text{Be}^{++} + \text{H}^-$.

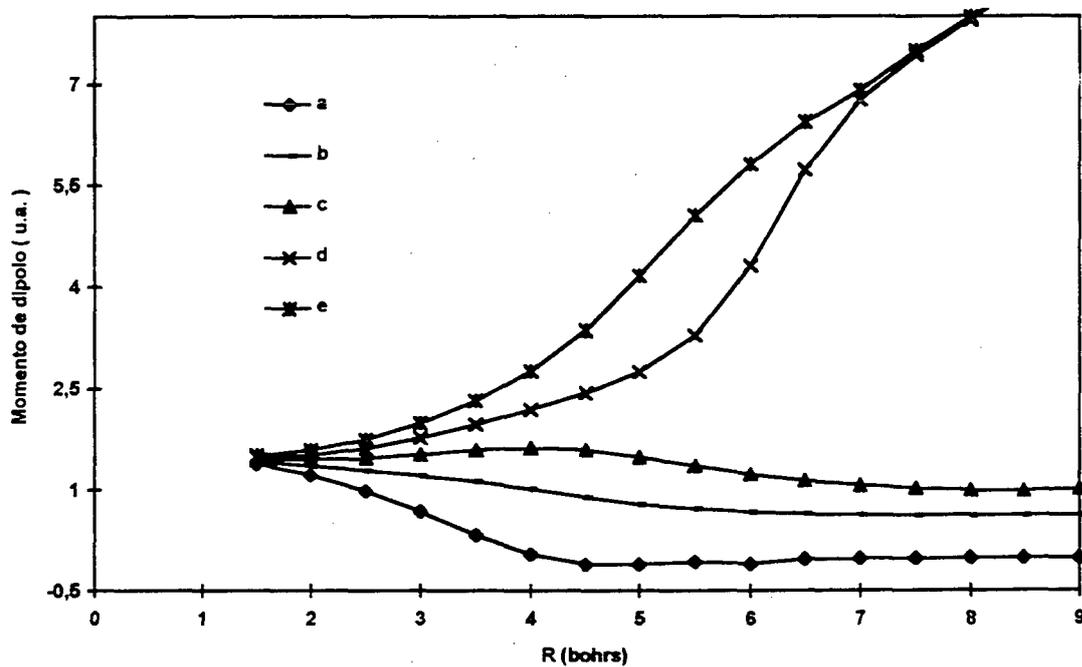


Fig. 5.7 - Momento de dipolo do íon BeH^+ num campo elétrico E uniforme.

(a) $E = 0.00$ u.a.; (b) $E = 0.04$ u.a.; (c) $E = 0.08$ u.a.; (d) $E = 0.12$ u.a.; (e) $E = 0.16$ u.a..

6. Conclusão.

Os resultados obtidos para o momento de dipolo da molécula LiH e do íon BeH⁺ usando-se um conjunto mínimo de funções, na ausência de um campo externo, concordam com outros cálculos realizados usando uma base com um grande número de funções e interação de configurações.

Nos cálculos na molécula LiH e no íon BeH⁺, a otimização dos expoentes indica um efeito de alongamento radial dos orbitais atômicos quando a separação nuclear aumenta. Este efeito implica numa interação mais forte entre os átomos e num alargamento da nuvem eletrônica dos átomos quando a dissociação ocorre.

Um campo elétrico externo muito intenso modifica as características do processo de dissociação molecular pois se observa uma diminuição das curvas de energia potencial a partir de determinado valor da separação nuclear, a qual é uma característica dos processos de dissociação de íons. Sem campo externo ou em campos fracos a molécula LiH se dissocia em Li e H mas em campos intensos se dissocia em Li⁺ e H⁻. Estes resultados podem explicar a dissociação iônica da molécula LiH que é observada experimentalmente em água. As moléculas de água produzem, em colisões, campos muito intensos devido ao momento de dipolo delas. As curvas de momento de dipolo em função da separação nuclear, na presença de um campo externo, também mostram que ocorre dissociação do tipo iônica em campos muito fortes. O íon BeH⁺ tem um comportamento semelhante.

A energia eletrônica obtida neste trabalho, usando um conjunto mínimo de orbitais atômicos, praticamente coincide com o limite de Hartree-Fock. O método de otimização usado provavelmente funciona somente com um conjunto pequeno de orbitais atômicos, mas ainda é possível incluir outros orbitais atômicos (neste caso orbitais $2p_{\pi}$, $3s$, $3p$ e $3d$) na função de onda. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que é possível obter autovalores de energia abaixo do limite de Hartree-Fock usando-se uma função de onda do tipo singleto. É importante lembrar que neste método os autovalores são determinados sem usar a aproximação de Hartree e as equações de um elétron. Neste procedimento de cálculo da energia eletrônica não se deve e nem é necessário incluir na base de funções orbitais espaciais do mesmo tipo (que diferem somente nos expoentes) para evitar que

apareçam indeterminações durante a otimização dos expoentes. Além disso, este procedimento também pode ser usado com uma função de onda formada com um número pequeno de determinantes. Para moléculas grandes se é forçado a trabalhar com uma conjunto mínimo de funções. Neste caso uma das alternativas é usar os expoentes ótimos para os átomos. A outra consiste em fazer a otimização para moléculas pequenas, semelhante a realizada neste trabalho, e usar os expoentes otimizados nas ligações similares da molécula grande.

O cálculo de integrais de multicentros com orbitais de Slater é um problema bastante atual. Os STO, que são caracterizados pelo termo $\exp(-\zeta r)$, descrevem corretamente a densidade de carga perto do núcleo e também a grandes distâncias, enquanto que os orbitais do tipo gaussiano (GTO) não satisfazem estes critérios. Assim, uma pequena base de STO é suficiente para fornecer os mesmos resultados que uma grande base de GTO. Entretanto, as integrais com STO são muito mais difíceis de serem resolvidas [15, 21-26]. Neste trabalho se propôs técnicas simples para resolver integrais com STO que aparecem no estudo de moléculas diatômicas. Estes resultados podem contribuir para o desenvolvimento de novos métodos unificados de resolução de integrais de multicentros com STO, as quais são fundamentais nas investigações *ab initio* em química quântica.

Apêndice A

Programa FORTRAN para determinar as curvas de energia eletrônica da molécula LiH.

A seguir é mostrada a parte principal do programa em FORTRAN que determina a energia eletrônica da molécula LiH e os valores ótimos dos expoentes dos orbitais atômicos. As rotinas contendo integrais analíticas foram omitidas por causa do tamanho das mesmas. Nas subrotinas para as integrais de troca também são utilizadas rotinas de integração numérica.

```

implicit real*8(a-h,o-z)
double precision AX(4),GG(200),HH(200),WX(200)
common /ult / a1, a3
common /ult1/ a11, a13
common /rr/ r
external FS
open(unit=6,file='novlih3.out')
open(unit=7,file='lih33.dat')
open(unit=8,file='novlih.dat')
open(unit=9,file='con')
F = 1.D0
NY = 4
NSIG = 6
MAXFN = 999999999
IOPT = 0
read(7,*) za,zmu,z3,zb
Z1 = za
ZM1 = zmu
Z31 = z3
ax(1) = za
ax(2) = zmu
ax(3) = z3
ax(4) = zb
r = 3.117839516d0
read(8,*) a1, a3
read(8,*) a11, a13
write(9,*) 'comeca a optimizacao dos expoentes dos orbitais'
CALL ZXMIN (FS ,NY,NSIG,MAXFN,IOPT,AX,HH,GG,F,WX,IER)
WRITE(6,5) IER,AX(1),AX(2),AX(3),ax(4),f
5 FORMAT(I4,4(2X,F12.8),/4x,' E FINAL =',F12.8)

```

STOP
END

c

```

SUBROUTINE FS(NY,AX,F)
implicit real*8(a-h,o-z)
common /UNO/ca(7,7), cb(7,7), ec(7,7)
common /DUP/EXC(6,7,7,6),COL(6,6,7,7),HIB(7,7,7,7),WON(7,7,7,7)
common /SUP/OVER(1,7)
common /OUT/ZA,ZB,ZMU,Z3,R
common /OUT1/Z1,ZM1,Z31
common /as2/ a2, al2
common /ult / a1, a3
common /ult1/ al1, al3
common /rr/ rr
common /cont/ cont, cont1
DOUBLE PRECISION AX1(4),G1(250),H1(250),W1(250)
DOUBLE PRECISION AX(NY)
EXTERNAL FS1
za = ax(1)
zmu = ax(2)
z3 = ax(3)
zb = ax(4)
Z1 = za
ZM1 = zmu
Z31 = z3
r = rr
write(6,10) za,zmu,z3,zb,z1,zm1,z31,r
write(9,10) za,zmu,z3,zb,z1,zm1,z31,r
10 format(' za =',f12.9,' zmu=',f12.9,' z3 =',f12.9,
.         ' zb =',f12.9,/' z1 =',f12.9,' zm1=',f12.9,' z31=',f12.9,
.         ' R =',f12.9)
if((dabs(z1-zmu)).lt.0.01d0) then
energ = 1.d0/dabs(z1-zmu)
f = energ
write(6,*) '|z1-zmu| < 0.010d0 => energ = ',f
write(9,*) '|z1-zmu| < 0.010d0 => energ = ',f
return
endif
if((dabs(z1-zm1)).lt.0.01d0) then
energ = 1.d0/dabs(z1-zm1)
f = energ
write(6,*) '|z1-zm1| < 0.010d0 => energ = ',f
write(9,*) '|z1-zm1| < 0.010d0 => energ = ',f
return

```

```

endif
if((dabs(z1-z3)).lt.0.01d0) then
energ = 1.d0/dabs(z1-z3)
f = energ
write(6,*) '|z1-z3| < 0.010d0 => energ = ',f
write(9,*) '|z1-z3| < 0.010d0 => energ = ',f
return
endif
if((dabs(z1-z31)).lt.0.01d0) then
energ = 1.d0/dabs(z1-z31)
f = energ
write(6,*) '|z1-z31| < 0.010d0 => energ = ',f
write(9,*) '|z1-z31| < 0.010d0 => energ = ',f
return
endif
if((dabs(za-zmu)).lt.0.01d0) then
energ = 1.d0/dabs(za-zmu)
f = energ
write(6,*) '|za-zmu| < 0.010d0 => energ = ',f
write(9,*) '|za-zmu| < 0.010d0 => energ = ',f
return
endif
write(9,*) ' a1 =',a1,' a3 =',a3
write(9,*) ' al1 =',al1,' al3 =',al3
call oneel
call coul
call mono
write(9,*) 'calculando integrais hibridas '
call hibr
write(9,*) 'calculando integrais de troca '
call troc
F1 = 1.D0
NY1 = 4
NSIG1 = 10
MAXFN = 999999999
IOPT = 0
goto 5
2 continue
write(9,*) ' entre com novos valores para a1, a3, al1, al3 '
read (9,*) a1, a3, al1, al3
goto 5
3 continue
write(9,*) ' entre com novos valores para al1 e al3 '
read (9,*) al1, al3

```

```

    goto 5
4  continue
   write(9,*) ' entre com novos valores para a1 e a3 '
   read (9,*) a1, a3
5  continue
   ax1(1) = a1
   ax1(2) = a3
   AX1(3) = a11
   AX1(4) = a13
   CALL ZXMIN (FS1 ,NY1,NSIG1,MAXFN,IOPT,AX1,H1,G1,F1,W1,IER)
   WRITE(9,45)IER,r,F1
   WRITE(6,45)IER,r,F1
45 FORMAT(I4,' r =',f12.8,' E FINAL =',F14.10)
   a1 = ax1(1)
   a3 = ax1(2)
   a11 = ax1(3)
   a13 = ax1(4)
   if (cont1.gt.0.d0.and.cont.lt.0.d0) goto 4
   if (cont1.lt.0.d0.and.cont.gt.0.d0) goto 3
   if (cont1.lt.0.d0.and.cont.lt.0.d0) goto 2
   f = f1
   a = a1
   b = a2
   x = a3
   al = a11
   bl = a12
   x1 = a13
   C1 = A*A
   C2 = B*B
   C3 = X*X
   C11 = A1*A1
   C12 = B1*B1
   C13 = X1*X1
   WRITE(6,50) a,b,x,al,bl,x1
50 FORMAT(' as ',6(F12.8,1x))
   WRITE(6,55) C1,C2,C3,C11,C12,C13
55 FORMAT(' ces ',6(F12.8,1x))
   return
   end
   SUBROUTINE FS1(NY1,AX1,F1)
   implicit real*8(a-h,o-z)
   common /PAR/g, g1
   common /SUP/OVER(1,7)
   common /OUT/ZA,ZB,ZMU,Z3,R

```

```

common /OUT1/Z1,ZM1,Z31
common /as2/ a2, a12
DOUBLE PRECISION AX1(NY1)
common /cont/ cont, cont1
common /saco/ so
S = dsqrt(3.d0*ZMU**5*ZB**3)*8.d0/(ZMU+ZB)**4
S1 = dSQRT(3.d0*ZM1**5*ZB**3)*8.d0/(ZM1+ZB)**4
CS = 1.d0/dsqrt(1.d0 - S*S)
CS1 = 1.d0/dSQRT(1.d0 - S1*S1)
A1 = AX1(1)
A3 = AX1(2)
ya = za
yb = zb
ymu = zmu
y3 = z3
yr = r
call aa22 (a1,a3,ya,yb,ymu,y3,yr,delt,fn)
cont = delt
if (delt.lt.0.d0) then
energ = dabs(delt)
fl = energ
WRITE(9,2) delt,a1,a3,ENERG
return
endif
A2 = (- FN + SQRT(delt ))/2.d0
A = A1
B = A2
X = A3
G = OVER(1,4)*X +OVER(1,3)*B + cs*(OVER(1,2)- s*over(1,1))*A
A11 = AX1(3)
A13 = AX1(4)
call aa22 (a11,a13,ya,yb,ymu,y3,yr,delt1,fn1)
cont1 = delt1
if (delt1.lt.0.d0) then
energ = dabs(delt1)
fl = energ
WRITE(9,3) delt1,a11,a13,ENERG
return
endif
A12 = (- FN1 + SQRT(delt1))/2.d0
A1 = A11
B1 = A12
X1 = A13
G1 = OVER(1,4)*X1+OVER(1,3)*B1+ cs1*(OVER(1,2)-s1*over(1,1))*A1

```

```

so = subso (A,B,X,al,bl,xl)
ENERG = 3.d0/R + ( vmedio1(A,B,X,al,bl,xl)
.          + vmedio2(A,B,X,al,bl,xl) )/(1.d0 + so*so)
2 FORMAT(' delt = ',f12.6,' a = ',f14.8,' x =',f14.8,' E =',f14.8)
3 FORMAT(' deltl= ',f12.6,' al= ',f14.8,' xl=',f14.8,' E =',f14.8)
F1 = ENERG
RETURN
END
subroutine aa22 (a1,a3,za,zb,zmu,z3,r,delt,fn)
implicit real*8(a-h,o-z)
fn=(16.*sqrt(za)*sqrt(z3)*(exp(r*za)*((z3+za)**
.      2*(z3-za)**2*r**3+8.*(z3+za)*(z3-za)*r**2*z3+
.      24.*r*z3**2+24.*z3)+4.*exp(r*z3)*((z3+za)*(z3-
.      za)*r**2-6.*r*za-6.)*z3)*z3**2*za**2*a3)/(exp(
.      r*z3+r*za)*(z3+za)**4*(z3-za)**4*r**2)
ans5=24.*exp(r*zmu)*(exp(r*z3)*((za+zb)*(za-zb)
.      *r+4.*za)*zb+exp(r*za)*((za+zb)*(za-zb)*r-4.*
.      zb)*za)*(za+zmu)**4*(za-zmu)**4*zb**3
ans4=exp(r*z3)*(exp(r*zmu)*((za**2+3.*zmu**2)*(
.      za+zmu)*(za-zmu)*r+4.*za**3+20.*za*zmu**2)-exp
.      (r*za)*((za+zmu)**2*(za-zmu)**2*r**2-8.*(za+
.      zmu)*(za-zmu)*r*zmu+4.*za**2+20.*zmu**2)*za)*(
.      za+zb)**3*(za-zb)**3*(zb+zmu)**4+ans5
ans6=zmu**2*a3
ans3=16.*sqrt(zmu)*sqrt(za)*sqrt(3.)*ans4*a1*za
.      *ans6
ans7=-3.*exp(r*za+r*z3+r*zmu)*sqrt((zb+zmu)**8-
.      192.*zb**3*zmu**5)*(a1**2+a3**2)*(za+zb)**3*(za
.      -zb)**3*(za+zmu)**4*(za-zmu)**4*r+3.*exp(r*za+
.      r*z3+r*zmu)*sqrt((zb+zmu)**8-192.*zb**3*zmu**5
.      )*(za+zb)**3*(za-zb)**3*(za+zmu)**4*(za-zmu)**
.      4*r
ans2=ans3+ans7
ans1=-ans2
fm=ans1/(3.*exp(r*za+r*z3+r*zmu)*sqrt((zb+zmu)
.      **8-192.*zb**3*zmu**5)*(za+zb)**3*(za-zb)**3*(
.      za+zmu)**4*(za-zmu)**4*r)
delt = FN**2 - 4.d0*FM
return
end

```

c

```

FUNCTION subso (A,B,X,al,bl,xl)
implicit real*8(a-h,o-z)
COMMON /OUT/ZA,ZB,ZMU,Z3,R

```

```

COMMON /OUT1/Z1,ZM1,Z31
c < SN|X > = CS*<S2 - S*S1|X>
S = dsqrt(3.d0*ZMU**5*ZB**3)*8.d0/(ZMU+ZB)**4
S1 = dSQRT(3.d0*ZM1**5*ZB**3)*8.d0/(ZM1+ZB)**4
CS = 1.d0/dsqrt(1.d0 - S*S)
CS1 = 1.d0/dSQRT(1.d0 - S1*S1)
sbh = (8.*sqrt(zb)*sqrt(za)*(exp(r*zb))*((
.      za+zb)*(za-zb)*r+4.*za)*zb+exp(r*za)*((za+zb)*(z
.      -zb)*r-4.*zb)*za)*za*zb)/(exp(r*za+r*zb)*(za+zb)
.      **3*(za-zb)**3*r)
s2h = (-8.*sqrt(zmu)*sqrt(za)*sqrt(3.)*(
.      exp(r*zmu)*((za**2+3.*zmu**2)*(za+zmu)*(za-zmu)*r
.      +4.*za**3+20.*za*zmu**2)-exp(r*za)*((za+zmu)**2*(
.      za-zmu)**2*r**2-8.*(za+zmu)*(za-zmu)*r*zmu+4.*za
.      **2+20.*zmu**2)*za)*za*zmu**2)/(3.*exp(r*za+r*zmu
.      )*(za+zmu)**4*(za-zmu)**4*r)
ph = (8.*sqrt(z3)*sqrt(za)*(exp(r*za))*((
.      za+z3)**2*(za-z3)**2*r**3-8.*(za+z3)*(za-z3)*r**2
.      *z3+24.*r*z3**2+24.*z3)-4.*exp(r*z3)*((za+z3)*(za
.      -z3)*r**2+6.*r*za+6.)*z3)*za**2*z3**2)/(exp(r*za+
.      r*z3)*(za+z3)**4*(za-z3)**4*r**2)
snh = cs* (s2h - s *sbh)
subso= a*al + b*bl + x*xl + (a*xl + al*x)*snh + (b*xl + bl*x)*ph
return
end
double precision FUNCTION vmedio1 (A,B,X,al,bl,xl)
implicit real*8(a-h,o-z)
COMMON /OUT/ZA,ZB,ZMU,Z3,R
COMMON /OUT1/Z1,ZM1,Z31
common /UNO/ca(7,7), cb(7,7), ec(7,7)
common /PAR/G, gl
common /saco/ so
c < SN|X > = CS*<S2 - S*S1|X>
S = dsqrt(3.d0*ZMU**5*ZB**3)*8.d0/(ZMU+ZB)**4
S1 = dSQRT(3.d0*ZM1**5*ZB**3)*8.d0/(ZM1+ZB)**4
CS = 1.d0/dsqrt(1.d0 - S*S)
CS1 = 1.d0/dSQRT(1.d0 - S1*S1)
ans7=((gl**2-1)*x**2+g**2*xl**2-xl**2)*(ec(4,4)
.      -ca(4,4)-3*cb(4,4))
ans6=2*((gl**2-1)*a*b+g**2*al*bl-al*bl)*(ec(2,3
.      )-ca(2,3)-3*cb(2,3))*cs+2*((gl**2-1)*a*x+g**2*
.      al*xl-al*xl)*(ec(2,4)-ca(2,4)-3*cb(2,4))*cs+((
.      gl**2-1)*b**2+g**2*bl**2-bl**2)*(ec(3,3)-ca(3,
.      3)-3*cb(3,3))+2*((gl**2-1)*b*x+g**2*bl*xl-bl*

```

```

.      xl)*(ec(3,4)-ca(3,4)-3*cb(3,4))+ans7
ans5=-2*((a*s*cs+g)*(gl**2-1)*b+(s*al*cs+gl)*g
.      **2*bl-s*al*bl*cs-bl*gl)*(ec(1,3)-ca(1,3)-3*cb
.      (1,3))-2*((a*s*cs+g)*(gl**2-1)*x+(s*al*cs+gl)*
.      g**2*xl-s*al*xl*cs-xl*gl)*(ec(1,4)-ca(1,4)-3*
.      cb(1,4))+((gl**2-1)*a**2+g**2*al**2-al**2)*(ec
.      (2,2)-ca(2,2)-3*cb(2,2))*cs**2+ans6
ans4=((a*s*cs+2*g)*(gl**2-1)*a*s*cs+(s**2*al**2
.      *cs**2+2*s*al*cs*gl-2*gl**2*so**2+2*so**2+1)*g
.      **2+(2*so**2+1)*gl**2-s**2*al**2*cs**2-2*s*al*
.      cs*gl-2*so**2-2)*(ec(1,1)-ca(1,1)-3*cb(1,1))-2
.      *((a*s*cs+g)*(gl**2-1)*a+(s*al*cs+gl)*g**2*al-
.      s*al**2*cs-al*gl)*(ec(1,2)-ca(1,2)-3*cb(1,2))*
.      cs+ans5
ans3=sqrt(-gl**2+1)*sqrt(-g**2+1)*ans4
ans10=-2*(ec(2,3)-ca(2,3)-3*cb(2,3))*(a*bl+b*al
.      )*(g**2-1)*(gl**2-1)*cs*so
ans9=-2*(ec(4,4)*x*xl+ec(3,3)*b*bl+ec(2,2)*a*al
.      *cs**2-ca(4,4)*x*xl-ca(3,3)*b*bl-ca(2,2)*a*al*
.      cs**2-3*cb(4,4)*x*xl-3*cb(3,3)*b*bl-3*cb(2,2)*
.      a*al*cs**2)*(g**2-1)*(gl**2-1)*so-2*(ec(3,4)-
.      ca(3,4)-3*cb(3,4))*(b*xl+x*bl)*(g**2-1)*(gl**2
.      -1)*so-2*(ec(2,4)-ca(2,4)-3*cb(2,4))*(a*xl+x*
.      al)*(g**2-1)*(gl**2-1)*cs*so+ans10
ans8=-2*((gl**2-1)*s*al*cs+gl**3-gl)*g+(s*al*
.      cs+gl)*(gl**2-1)*a*s*cs*(ec(1,1)-ca(1,1)-3*cb
.      (1,1))*(g**2-1)*so+2*((g**3*xl-g*xl-s*x*al*cs-
.      x*gl)+(g**2-1)*a*s*xl*cs+(s*al*cs+gl)*g**2*x)*
.      (ec(1,4)-ca(1,4)-3*cb(1,4))*(gl**2-1)*so+2*((2
.      *s*al*cs+gl)*a+g*al)*(ec(1,2)-ca(1,2)-3*cb(1,2
.      ))*(g**2-1)*(gl**2-1)*cs*so+ans9
ans2=2*(((gl**2-1)*s*al*cs+gl**3-gl)*g**2-(gl
.      **2-1)*s*al*cs-gl**3+gl)*b+(g**2-1)*(gl**2-1)*
.      a*s*bl*cs+(g**2-1)*(gl**2-1)*g*bl*(ec(1,3)-ca
.      (1,3)-3*cb(1,3))*so+ans3+ans8
ans1=-ans2
vmedio1=ans1/(sqrt(-gl**2+1)*sqrt(-g**2+1)*((gl
.      **2-1)*g**2-gl**2+1))
return
end
double precision FUNCTION vmedio2 (A,B,X,al,bl,xl)
implicit real*8(a-h,o-z)
COMMON /OUT/ZA,ZB,ZMU,Z3,R
COMMON /OUT1/Z1,ZM1,Z31

```

```

common /DUP/EXC(6,7,7,6),COL(6,6,7,7),HIB(7,7,7,7),WON(7,7,7,7)
common /PAR/G, gl
common /saco/ so
c < SN|X > = CS*<S2 - S*S1|X>
S = dsqrt(3.d0*ZMU**5*ZB**3)*8.d0/(ZMU+ZB)**4
S1 = dSqrt(3.d0*ZM1**5*ZB**3)*8.d0/(ZM1+ZB)**4
CS = 1.d0/dsqrt(1.d0 - S*S)
CS1 = 1.d0/dSqrt(1.d0 - S1*S1)
ans24=2*won(2,2,2,2)*a**2*al**2*cs**4
ans23=(a**2*xl**2+6*a*x*al*xl+x**2*al**2)*exc(2,4,4,
.      2)*cs**2+(a**2*xl**2+2*a*x*al*xl+x**2*al**2)*col(2,
.      2,4,4)*cs**2-4*(a*s*xl*cs+g*xl+s*x*al*cs+x*gl)*hib(
.      4,4,4,1)*x*xl+(b**2*xl**2+6*b*x*bl*xl+x**2*bl**2)*
.      exc(3,4,4,3)+(b**2*xl**2+2*b*x*bl*xl+x**2*bl**2)*
.      col(3,3,4,4)+2*won(4,4,4,4)*x**2*xl**2+2*won(3,3,3,
.      3)*b**2*bl**2+ans24
ans22=-4*((s*al*cs+gl)*b+a*s*bl*cs+g*bl)*won(1,3,3,3
.      )*b*bl+4*(hib(4,4,4,3)*x*xl+hib(3,3,3,4)*b*bl)*(b*
.      xl+x*bl)+4*(hib(4,4,4,2)*x*xl+hib(2,2,2,4)*a*al*cs
.      **2)*(a*xl+x*al)*cs+4*(won(2,3,3,3)*b*bl+won(2,2,2,
.      3)*a*al*cs**2)*(a*bl+b*al)*cs+(a**2*bl**2+6*a*b*al*
.      bl+b**2*al**2)*won(2,3,2,3)*cs**2+(a**2*bl**2+2*a*b
.      *al*bl+b**2*al**2)*won(3,3,2,2)*cs**2+ans23
ans21=-2*((g*xl+2*s*x*al*cs+x*gl)*a*xl+a**2*s*xl**2*
.      cs+g*x*al*xl+s*x**2*al**2*cs+x**2*al*gl)*col(1,2,4,
.      4)*cs+(2*(g*xl+s*x*al*cs+x*gl)*a*s*xl*cs+2*(s*al*cs
.      +gl)*g*x*xl-(gl**2-2)*x**2+a**2*s**2*xl**2*cs**2-g
.      **2*xl**2+s**2*x**2*al**2*cs**2+2*s*x**2*al*cs*gl+2
.      *xl**2)*col(1,1,4,4)-4*((2*s*al*cs+gl)*a*g*al)*won(
.      1,2,2,2)*a*al*cs**3+ans22
ans20=(2*(g*xl+3*s*x*al*cs+3*x*gl)*a*s*xl*cs+6*(s*al
.      *cs+gl)*g*x*xl+(2*gl**2-1)*x**2+a**2*s**2*xl**2*cs
.      **2+2*g**2*xl**2+s**2*x**2*al**2*cs**2+2*s*x**2*al*
.      cs*gl-xl**2)*exc(1,4,4,1)-2*((g*xl+2*s*x*al*cs+x*gl)
.      )*a*al+(2*s*al*cs+gl)*a**2*xl+g*x*al**2)*hib(2,2,1,
.      4)*cs**2+ans21
ans19=2*((b*xl+x*bl)*a*bl+b**2*al*xl+b*x*al*bl)*hib(
.      3,3,2,4)*cs+2*((b*xl+x*bl)*a*xl+b*x*al*xl+x**2*al*
.      bl)*col(2,3,4,4)*cs-2*((3*g*xl+4*s*x*al*cs+3*x*gl)*
.      a*al+(4*s*al*cs+gl)*a**2*xl+g*x*al**2)*hib(1,2,2,4)
.      *cs**2-2*((g*xl+6*s*x*al*cs+3*x*gl)*a*xl+a**2*s*xl
.      **2*cs+3*g*x*al*xl+s*x**2*al**2*cs+x**2*al*gl)*exc(
.      2,4,4,1)*cs+ans20
ans18=-2*((b*xl+x*bl)*a*s*bl*cs+(g*xl+s*x*al*cs+x*gl

```

```

.      )*b*bl+(s*al*cs+gl)*b**2*xl+g*x*bl**2)*hib(3,3,1,4)
.      -2*((b*xl+x*bl)*a*s*xl*cs+(g*xl+s*x*al*cs+x*gl)*b*
.      xl+g*x*bl*xl+s*x**2*al*bl*cs+x**2*bl*gl)*col(1,3,4,
.      4)+2*(3*(b*xl+x*bl)*a*al+a**2*bl*xl+b*x*al**2)*hib(
.      2,3,2,4)*cs**2+2*((b*xl+x*bl)*a*al+a**2*bl*xl+b*x*
.      al**2)*hib(2,2,3,4)*cs**2+ans19
ans17=-2*((3*b*xl+x*bl)*a*s*bl*cs+3*(g*xl+s*x*al*cs+
.      x*gl)*b*bl+(s*al*cs+gl)*b**2*xl+g*x*bl**2)*hib(1,3,
.      3,4)+2*((3*b*xl+x*bl)*a*bl+b**2*al*xl+3*b*x*al*bl)*
.      hib(2,3,3,4)*cs-2*((b*xl+3*x*bl)*a*s*xl*cs+(g*xl+3*
.      s*x*al*cs+3*x*gl)*b*xl+3*g*x*bl*xl+s*x**2*al*bl*cs+
.      x**2*bl*gl)*exc(3,4,4,1)+2*((b*xl+3*x*bl)*a*xl+3*b*
.      x*al*xl+x**2*al*bl)*exc(3,4,4,2)*cs+ans18
ans16=((gl**2+1)+2*s**2*al**2*cs**2+4*s*al*cs*gl)*(
.      a*s*cs+2*g)*a*s*cs+((so**2+1)*gl**2+s**2*al**2*cs**
.      2+2*s*al*cs*gl-so**2)*g**2+s**2*al**2*cs**2+2*s*al*
.      cs*gl-gl**2*so**2+so**2+1)*won(1,1,1,1)-(((gl**2-2)
.      -4*s**2*al**2*cs**2-4*s*al*cs*gl)*a**2-2*(2*s*al*cs
.      +gl)*a*g*al+g**2*al**2-2*al**2)*won(2,2,1,1)*cs**2+
.      ans17
ans15=-2*((gl**2+1)+6*s**2*al**2*cs**2+8*s*al*cs*gl
.      )*a*g+((gl**2+1)+4*s**2*al**2*cs**2+6*s*al*cs*gl)*a
.      **2*s*cs+(s*al*cs+gl)*g**2*al+s*al**2*cs+al*gl)*won
.      (1,1,1,2)*cs+ans16
ans14=-2*((4*(s*al*cs+gl)*g*xl+(gl**2+1)*x+2*s**2*x*
.      al**2*cs**2+4*s*x*al*cs*gl)*a*s*cs+((gl**2+1)+2*s**
.      2*al**2*cs**2+4*s*al*cs*gl)*g*x+(2*a**2*s**2*cs**2+
.      g**2)*(s*al*cs+gl)*xl+s*al*xl*cs+xl*gl)*hib(1,1,1,4)
.      +(((2*gl**2-1)+8*s**2*al**2*cs**2+8*s*al*cs*gl)*a
.      **2+2*(4*s*al*cs+3*gl)*a*g*al+2*g**2*al**2-al**2)*
.      won(1,2,1,2)*cs**2+ans15
ans13=(2*((s*al*cs+gl)*b+g*bl)*a*s*bl*cs+(s**2*al**2
.      *cs**2+2*s*al*cs*gl-gl**2+2)*b**2+2*(s*al*cs+gl)*b*
.      g*bl+a**2*s**2*bl**2*cs**2-g**2*bl**2+2*bl**2)*won(
.      3,3,1,1)+ans14
ans12=(2*(3*(s*al*cs+gl)*b+g*bl)*a*s*bl*cs+(s**2*al
.      **2*cs**2+2*s*al*cs*gl+2*gl**2-1)*b**2+6*(s*al*cs+
.      gl)*b*g*bl+a**2*s**2*bl**2*cs**2+2*g**2*bl**2-bl**2
.      )*won(1,3,1,3)+ans13
ans11=2*((s*al*cs+gl)*b*xl+2*g*bl*xl+s*x*al*bl*cs+x
.      *bl*gl)*a*s*cs+((s*al*cs+gl)*g*xl-(gl**2-2)*x+s**2*
.      x*al**2*cs**2+2*s*x*al*cs*gl)*b+(s*al*cs+gl)*g*x*bl
.      +a**2*s**2*bl*xl*cs**2-g**2*bl*xl+2*bl*xl)*hib(1,1,
.      3,4)+ans12

```

```

ans10=2*((3*(s*al*cs+gl)*b*xl+2*g*bl*xl+3*s*x*al*bl*
.      cs+3*x*bl*gl)*a*s*cs+(3*(s*al*cs+gl)*g*xl+(2*gl**2-
.      1)*x+s**2*x*al**2*cs**2+2*s*x*al*cs*gl)*b+3*(s*al*
.      cs+gl)*g*x*bl+a**2*s**2*bl*xl*cs**2+2*g**2*bl*xl-bl
.      *xl)*hib(1,3,1,4)+ans11
ans9=-2*((3*(2*s*al*cs+gl)*b+g*bl)*a*bl+(s*al*cs+gl)
.      *b**2*al+a**2*s*bl**2*cs+3*b*g*al*bl)*won(2,3,1,3)*
.      cs-2*((2*s*al*cs+gl)*b+g*bl)*a*al+(2*s*al*cs+gl)*a
.      **2*bl+b*g*al**2)*won(2,2,1,3)*cs**2-2*((2*s*al*cs
.      +gl)*b+g*bl)*a*bl+(s*al*cs+gl)*b**2*al+a**2*s*bl**2
.      *cs+b*g*al*bl)*won(3,3,1,2)*cs+ans10
ans8=2*((3*s*al*cs+gl)*g*xl-(gl**2-2)*x+2*s**2*x*al
.      **2*cs**2+3*s*x*al*cs*gl)*a+(2*s*al*cs+gl)*a**2*s*
.      xl*cs+(s*al*cs+gl)*g*x*al-g**2*al*xl+2*al*xl)*hib(1
.      ,1,2,4)*cs-2*((2*s*al*cs+gl)*b*xl+2*g*bl*xl+2*s*x*
.      al*bl*cs+x*bl*gl)*a+(g*xl+2*s*x*al*cs+2*x*gl)*b*al+
.      2*a**2*s*bl*xl*cs+g*x*al*bl)*hib(1,2,3,4)*cs+ans9
ans7=-2*((4*s*al*cs+3*gl)*b+3*g*bl)*a*al+(4*s*al*cs
.      +gl)*a**2*bl+b*g*al**2)*won(1,2,2,3)*cs**2-2*((3*s
.      *al*cs+2*gl)*b*xl+g*bl*xl+3*s*x*al*bl*cs+x*bl*gl)*a
.      +(g*xl+s*x*al*cs+x*gl)*b*al+a**2*s*bl*xl*cs+2*g*x*
.      al*bl)*hib(2,3,1,4)*cs-2*((3*s*al*cs+gl)*b*xl+g*bl
.      *xl+3*s*x*al*bl*cs+2*x*bl*gl)*a+(2*g*xl+s*x*al*cs+x
.      *gl)*b*al+a**2*s*bl*xl*cs+g*x*al*bl)*hib(1,3,2,4)*
.      cs+ans8
ans6=-2*(((gl**2-2)-2*s**2*al**2*cs**2-3*s*al*cs*gl
.      )*b-(3*s*al*cs+gl)*g*bl)*a-(2*s*al*cs+gl)*a**2*s*bl
.      *cs-(s*al*cs+gl)*b*g*al+g**2*al*bl-2*al*bl)*won(1,1
.      ,2,3)*cs+2*(((5*s*al*cs+3*gl)*g*xl+(2*gl**2-1)*x+4*
.      s**2*x*al**2*cs**2+5*s*x*al*cs*gl)*a+(4*s*al*cs+3*
.      gl)*a**2*s*xl*cs+3*(s*al*cs+gl)*g*x*al+2*g**2*al*xl
.      -al*xl)*hib(1,2,1,4)*cs+ans7
ans5=-2*(((gl**2+1)+2*s**2*al**2*cs**2+4*s*al*cs*gl
.      )*b+4*(s*al*cs+gl)*g*bl)*a*s*cs+(2*a**2*s**2*cs**2+
.      g**2)*(s*al*cs+gl)*bl+(2*s**2*al**2*cs**2+4*s*al*cs
.      *gl+gl**2+1)*b*g+s*al*bl*cs+bl*gl)*won(1,1,1,3)+
.      ans6
ans4=2*(((2*gl**2-1)+4*s**2*al**2*cs**2+5*s*al*cs*
.      gl)*b+(5*s*al*cs+3*gl)*g*bl)*a+(4*s*al*cs+3*gl)*a**
.      2*s*bl*cs+3*(s*al*cs+gl)*b*g*al+2*g**2*al*bl-al*bl)
.      *won(1,3,1,2)*cs+ans5
ans3=sqrt(-gl**2+1)*sqrt(-g**2+1)*ans4
ans26=-2*(won(1,3,1,2)-2*won(1,1,2,3))*(a*bl+b*al)*
.      g**2-1)*(gl**2-1)*cs*so

```

```

ans25=-2*(hib(1,3,1,4)-2*hib(1,1,3,4))*(b*xl+x*bl)*(
.   g**2-1)*(gl**2-1)*so-2*(hib(1,2,1,4)-2*hib(1,1,2,4)
.   )*(a*xl+x*al)*(g**2-1)*(gl**2-1)*cs*so+2*(2*col(1,1
.   ,4,4)*x*xl+2*won(3,3,1,1)*b*bl+2*won(2,2,1,1)*a*al*
.   cs**2-won(1,3,1,3)*b*bl-won(1,2,1,2)*a*al*cs**2-exc
.   (1,4,4,1)*x*xl)*(g**2-1)*(gl**2-1)*so+ans26
ans2=2*won(1,1,1,1)*(((gl**2-1)*s*al*cs+gl**3-gl)*g+
.   (s*al*cs+gl)*(gl**2-1)*a*s*cs)*(g**2-1)*so+ans3+
.   ans25
ans1=-2*hib(1,1,1,4)*((g**3*xl-g*xl-s*x*al*cs-x*gl)+
.   (g**2-1)*a*s*xl*cs+(s*al*cs+gl)*g**2*x)*(gl**2-1)*
.   so-2*won(1,1,1,3)*(((gl**2-1)*s*al*cs+gl**3-gl)*g
.   **2-(gl**2-1)*s*al*cs-gl**3+gl)*b+(a*s*cs+g)*(g**2-
.   1)*(gl**2-1)*bl)*so-2*won(1,1,1,2)*((2*s*al*cs+gl)*
.   a+g*al)*(g**2-1)*(gl**2-1)*cs*so+ans2
vmedio2=ans1/(sqrt(-gl**2+1)*sqrt(-g**2+1)*((gl**2-1
.   )*g**2-gl**2+1))
return
end

```

Apêndice B

Programas para determinar as integrais híbridas, de coulomb e mononucleares

Os programas em linguagem de programação algébrica REDUCE usados para calcular as integrais híbridas, de coulomb e mononucleares são mostrados a seguir.

```

out "two.sai";
% <b|1/r12|b> := $ b(1) b(1) 1/r12 dv1
%
LINELENGTH 70$
operator h,e,g,c;
SB := (ZB**3/PI)**(1/2) * E**(-ZB*RB2)$
S2 := (ZMU**5/(3*PI))** (1/2) *RB2* E**(-ZMU*RB2)$
PB := (Z3**5/PI)**(1/2) * E**(-Z3*RB2) *RB2*COS(OB)$
sb1 := (ZB**3/PI)**(1/2) * E**(-ZB*RB1)$
pb1 := (Z3 **5/PI)**(1/2) * E**(-Z3 *RB1) *RB1*COS(OB)$
pl := (Z31**5/PI)**(1/2) * E**(-Z31*RB1) *RB1*COS(OB)$
gb1 := (ZMU**5/(3*PI))** (1/2) *RB1* E**(-ZMU*RB1)$
gl := (ZM1**5/(3*PI))** (1/2) *RB1* E**(-ZM1*RB1)$
% sa1 := (Za**3/PI)**(1/2) * E**(-Za*RB1)$
% h11 := (Z1**3/PI)**(1/2) * E**(-Z1*RB1)$
tgd := 2*pi*pl*gb1;
PROCEDURE GRAUS (POL,A,B,C);
  BEGIN SCALAR NTER,NO,DNO,D1,D2,D3;
  NO := NUM(POL);
  DNO := DEN(POL);
  NTER := length (no);
  array n (nter);
  OFF ALLFAC;
  IF NTER = 1 THEN N(1) := NO
  ELSE FOR I := 1:NTER DO WRITE N(I) := PART(NO,I);
  ON ALLFAC;
  D1 := DEG(DNO,A);
  D2 := DEG(DNO,B);
  D3 := DEG(DNO,C);
  DNO := DNO/(A**D1*B**D2*C**D3);
  FOR I := 1:NTER DO
    BEGIN SCALAR E1,E2,E3;
    E1 := DEG(N(I),A);

```

```

        E2 := DEG(N(I),B);
        E3 := DEG(N(I),C);
        N(I) := H(E1-D1,E2-D2,E3-D3)*N(I)/(A**E1*B**E2*C**E3);
        WRITE N(I) := N(I);
    END;
    POL := (FOR I := 1:NTER SUM N(I))/DNO;
    clear n;
    RETURN POL;
END;
SHOWTIME;
RES := GRAUS (tgd,cos ob,rb1,ra1);
PROCEDURE P(N,X);
    SUB(Y=0,DF(1/(Y**2-2*X*Y+1)**(1/2),Y,N))/
    (FOR I := 1:N PRODUCT I);
PROCEDURE f(j);
    BEGIN SCALAR R,S,AUX;
    R := FOR k := 0:j SUM p(k,cos Ob2)*P(k,x)*x**j*Rme**k/Rma**(k+1);
    S := INT(R,X);
    AUX := SUB(X=1,S) - SUB(X=-1,S);
    RETURN AUX;
END;
% rme (rma) = menor (maior) rb1,rb2
FOR ALL K,L,M LET h(k,l,m) = rb1**l*f(k);
res := res*rb1**2;
procedure integra (fl,w);
begin scalar no,dno,fl,NM,DNM,EXP,dw;
    factor w;
    fl := fl;
    FOR ALL X,N LET e**(X*W) = G(X*W),
        e**(X*W/N) = G(X*W/N);
    NO := NUM(FL);
    DNO := DEN(FL);
    FOR ALL X,N clear e**(X*W), e**(X*W/N);
    write dno := dno;
    FOR ALL X LET G(X) = 1/E(-X);
    DNO := DNO;
    FOR ALL X clear G(X);
    FL := NO/DNO;
    FOR ALL X LET G(X) = E(X);
    factor e;
    FL := FL;
    FOR ALL X clear G(X);
    FOR ALL X,N LET E(X)**N = E(N*X);
    FL := FL;

```

```

FOR ALL X,N clear E(X)**N;
FOR ALL X,Y LET E(X)*E(Y) = E(X+Y);
FL := FL;
FOR ALL X,Y clear E(X)*E(Y);
NM := NUM(FL)$
DNM := DEN(FL)$
dw := deg(dnm,w);
dnm := dnm/w**dw;
pn := COEFF(NM,W);
exp := length(pn)-1;
array nw(exp);
FOR I:= 0:exp DO nw(I) := coeffn(nm,w,i)/dnm;
% FOR I:= 0:exp do write nw(i) := part(pn,i+1)/dnm;
FOR I:= 0:EXP DO BEGIN;
    FOR ALL U LET E(U) = C(I-dw,-U/W); % c(i,*) => c(i-dw,*)
    NW(I) := NW(I);
    FOR ALL U CLEAR E(U);
END;
remfac e,w;
fl := FOR I := 0:exp SUM NW(I);
clear nw;
write dw := dw;
factor c;
return fl;
END;
% fl := FOR I := 0:(dw-1) SUM NW(I); % termos 1/w**n
% fl := FOR I := dw:exp SUM NW(I); % termos w**m
on factor;
let rme = rb2, rma = rb1;
aux2 := res;
clear rme,rma;
let rme = rb1, rma = rb2;
aux1 := res;
clear rme,rma;
off factor;
res1 := int(aux1, rb1);
res2 := int(aux2, rb1);
rs2 := - sub(rb1=rb2, res2)$
rs1 := sub(rb1=rb2, res1) - sub(rb1=0, res1)$
FL := rs1 + rs2;
on factor;
FL := FL;
off factor;
off exp;

```

```

%
off nat;
out "two.red";
fl := fl;
shut "two.red";
on nat;
bye;

out "rad22c.sai";
% <bb|ba> := $$ b1*b1*b2*a2*(1/r12)*dv1*dv2
%
LINELENGTH 70$
OPERATOR E,G,c;
operator sob;
operator one, bb, ci;
off echo;
hhl := ( - 4*sqrt(z1)*sqrt(za)*(((za + z1)*ra2 + 2) - 2*e**
      ra2*za + ra2*z1))*za*z1)/(e**(ra2*za + ra2*z1)*(za + z1)**3*ra2)$
SSB := (1/RB2)*(1 - EXP((-2*ZB*RB2)) * (1 + ZB*RB2))$
SSA := (1/RA2)*(1 - EXP((-2*ZA*RA2)) * (1 + ZA*RA2))$
ss2 := ( - 4*sqrt(zmu)*sqrt(zb)*((rb2**2*zmu**2 + 4*rb2*zmu +6)
      + 2*(rb2*zmu + 2)*zb*rb2 + zb**2*rb2**2)
      - 6*e**(zb*rb2 + rb2*zmu))*zb*zmu**2)/
      (e**(zb*rb2 + rb2*zmu)*sqrt(3)*(zb + zmu)**4*rb2)$
spb := ( - 4*sqrt(z3)*sqrt(zb)*((zb**2*rb2**2 + 2*zb*rb2**2*
      z3 + 2*zb*rb2 + rb2**2*z3**2 + 2*rb2*z3 + 4)*(
      zb*rb2 + rb2*z3 + 2) - 8*e**(zb*rb2 + rb2*z3))
      *cos(ob)*zb*z3**2)/(e**(zb*rb2 + rb2*z3)*(zb + z3)
      **5*rb2**2)$
pp := (e**(2*rb2*z3)*(9*cos(ob)**2 + 2*rb2**2*z3**2 - 3) -
      (2*rb2**5*z3**5 + 6*rb2**4*z3**4 + 12*rb2**3*z3**3
      + 18*rb2**2*z3**2 + 18*rb2*z3 + 9)*cos(ob)**2 +
      rb2**3*z3**3 + 4*rb2**2*z3**2 + 6*rb2*z3 + 3)/(2*e**
      (2*rb2*z3)*rb2**3*z3**2)$
s2p := ( - 4*sqrt(z3)*sqrt(zmu)*(((zmu + z3)**4*rb2**4 + 6*(
      zmu + z3)**3*rb2**3 + 20*(zmu + z3)**2*rb2
      **2 + 40*(zmu + z3)*rb2 + 40) - 40*e**(rb2*zmu
      + rb2*z3))*cos(ob)*zmu**2*z3**2)/(e**(rb2*
      zmu + rb2*z3)*sqrt(3)*(zmu + z3)**6*rb2**2)$
s2s2 := (6*e**(2*rb2*zmu) - 2*rb2**3*zmu**3 - 6*rb2**2*zmu**2
      - 9*rb2*zmu - 6)/(6*e**(2*rb2*zmu)*rb2)$

```

```

ss2l := ( - 4*sqrt(zml)*sqrt(zb)*((rb2**2*zml**2 + 4*rb2*zml +6)
+ 2*(rb2*zml + 2)*zb*rb2 + zb**2*rb2**2)
- 6*e**(zb*rb2 + rb2*zml))*zb*zml**2)/
(e**(zb*rb2 + rb2*zml)*sqrt(3)*(zb + zml)**4*rb2)$
spl := ( - 4*sqrt(z3l)*sqrt(zb)*((zb**2*rb2**2 + 2*zb*rb2**2*
z3l + 2*zb*rb2 + rb2**2*z3l**2 + 2*rb2*z3l + 4)*(
zb*rb2 + rb2*z3l + 2) - 8*e**(zb*rb2 + rb2*z3l))
*cos(ob)*zb*z3l**2)/(e**(zb*rb2 + rb2*z3l)*(zb + z3l)
**5*rb2**2)$
ppl1 := ( - 4*sqrt(z3l)*sqrt(z3)*(((z3 + z3l)**5*rb2**5 + 6*(
z3 + z3l)**4*rb2**4 + 24*(z3 + z3l)**3*rb2
**3 + 72*(z3 + z3l)**2*rb2**2 + 144*(z3 + z3l)
*rb2 + 144)*cos(ob)**2 - 8*e**((z3 + z3l)*rb2
)*((z3 + z3l)**2*rb2**2 + 18*cos(ob)**2 - 6)
- 2*(z3 + z3l)**3*rb2**3 - 16*(z3 + z3l)**2*rb2**
2 - 48*(z3 + z3l)*rb2 - 48)*z3**2*z3l**2)/(e**(
rb2*z3 + rb2*z3l)*(z3 + z3l)**7*rb2**3)$
s2s2l1 := ( - 4*sqrt(zml)*sqrt(zmu)*((zmu + zml)**3*rb2**3 + 6*
(zmu + zml)**2*rb2**2 + 18*(zmu + zml)*rb2 - 24*e
**((zmu + zml)*rb2) + 24)*zmu**2*zml**2)/(3*e**(
rb2*zmu + rb2*zml)*(zmu + zml)**5*rb2)$
ps2l1 := ( - 4*sqrt(zml)*sqrt(z3)*sqrt(3)*((z3 + zml)**4*rb2**
4 + 6*(z3 + zml)**3*rb2**3 + 20*(z3 + zml)**2*rb2
**2 + 40*(z3 + zml)*rb2 - 40*e**((z3 + zml)*rb2)
+ 40)*cos(ob)*z3**2*zml**2)/(3*e**(rb2*z3 + rb2*
zml)*(z3 + zml)**6*rb2**2)$
s2pl1 := ( - 4*sqrt(z3l)*sqrt(zmu)*sqrt(3)*((zmu + z3l)**4*rb2
**4 + 6*(zmu + z3l)**3*rb2**3 + 20*(zmu + z3l)**2
*rb2**2 + 40*(zmu + z3l)*rb2 - 40*e**((zmu + z3l)
*rb2) + 40)*cos(ob)*zmu**2*z3l**2)/(3*e**(rb2
*zmu + rb2*z3l)*(zmu + z3l)**6*rb2**2)$
on echo;
%
icont := 0;
for jn := 4:4 do begin;
  for kn := 4:4 do begin;
    for ln := 1:3 do begin;
      icont := icont + 1;
      bb(icont) := sob(jn,kn,4,ln);
    end;
  end;
end;
in input;
faux := bb(mn);

```

```

for all x,y,z,w let sob(x,y,z,w) = ci(z,w);
res := faux;
for all x,y,z,w clear sob(x,y,z,w);
for all x,y,z,w let sob(x,y,z,w) = one(x,y);
oneel := faux;
for all x,y,z,w clear sob(x,y,z,w);
one(4,4) := ssa$
one(1,1) := ssb$
one(1,2) := ss2$
one(1,3) := spb$
one(2,2) := s2s2$
one(2,3) := s2p$
one(3,3) := pp$
one(2,5) := s2s2l1$
one(2,6) := s2pl1$
one(3,5) := ps2l1$
one(3,6) := ppl1$
one(1,5) := ss2l1$
one(1,6) := spl$
one(4,7) := hhl$
oneel := oneel;
clear one;
procedure trans(fun,ec,n,o)$
begin;
  for all x let
    ec(n,x) = ec(o,x),
    ec(x,n) = ec(x,o);
  fun := fun;
  for all x clear ec(n,x), ec(x,n);
  return fun;
end;
res := trans(res,ci,1,sb);
res := trans(res,ci,2,s2);
res := trans(res,ci,3,pb);
res := trans(res,ci,4,sa);
res := trans(res,ci,5,s2l);
res := trans(res,ci,6,pl);
res := trans(res,ci,7,hl);
on evallhseqp;
WRITE (faux = res);
off evallhseqp;
for all x,y let ci(x,y) = x*y;
write res := res;
for all x,y clear ci(x,y);

```

```

let SA = (ZA**3/PI)**(1/2) * E**(-ZA*RA2),
    SB = (ZB**3/PI)**(1/2) * E**(-ZB*RB2),
    S2 = (ZMU**5/(3*PI))**(1/2) * RB2 * E**(-ZMU*RB2),
    S2L = (ZM1**5/(3*PI))**(1/2) * RB2 * E**(-ZM1*RB2),
    PB = ( Z3**5/PI)**(1/2) * E**(- Z3*RB2) * RB2 * COS(OB),
    PL = (Z31**5/PI)**(1/2) * E**(-Z31*RB2) * RB2 * COS(OB),
    hL = (Z1**3/PI)**(1/2) * E**(-Z1*RA2);
RES := RES;
clear sa, sb, s2, s2L, pb, pL, hL;
f := oneel*res;
LET COS OB = (RA2**2 - A)/B;
F := F$
DRA2 := DF(COS OB, RA2);
clear cos ob;
FL := INT(F*DRA2, RA2)$
FL := - 2*PI*FL*RB2*RB2$
ARRAY iq(3), jq(3);
IQ(1):= SUB(RA2=RB2+R,FL)$ % Rb2 de 0 a inf
IQ(3):= SUB(RA2=R-RB2,FL)$ % Rb2 de 0 a R
IQ(2):= SUB(RA2=RB2-R,FL)$ % Rb2 de R a inf
let A = RB2*RB2 + R*R,
    B = -2*RB2*R;
FOR I:= 1:3 DO IQ(I) := IQ(I);
clear a, b;
procedure integra (fl,w,mk);
begin scalar no,dno,fl,NM,DNM,EXP,dw,rp1,rp2;
    factor w;
    fl := fl;
    FOR ALL X,N LET e**(X*W) = G(X*W),
        e**(X*W/N) = G(X*W/N);
    NO := NUM(FL);
    DNO := DEN(FL);
    FOR ALL X,N clear e**(X*W), e**(X*W/N);
    dno := dno;
    FOR ALL X LET G(X) = 1/E(-X);
    DNO := DNO;
    FOR ALL X clear G(X);
    FL := NO/DNO;
    FOR ALL X LET G(X) = E(X);
    factor e;
    FL := FL;
    FOR ALL X clear G(X);
    FOR ALL X,N LET E(X)**N = E(N*X);
    FL := FL;

```

```

FOR ALL X,N clear E(X)**N;
FOR ALL X,Y LET E(X)*E(Y) = E(X+Y);
FL := FL;
FOR ALL X,Y clear E(X)*E(Y);
NM := NUM(FL)$
DNM := DEN(FL)$
dw := deg(dnm,w);
dnm := dnm/w**dw;
pn := COEFF(NM,W);
exp := length(pn)-1;
array nw(exp);
FOR I:= 0:exp do nw(i) := part(pn,i+1);
FOR I:= 0:EXP DO BEGIN;
    FOR ALL U LET E(U) = C(I-dw,-U/W);
    NW(I) := NW(I);
    FOR ALL U CLEAR E(U);
END;
remfac e;
remfac w;
rp1 := FOR I := 0:(dw-1) SUM NW(I); % termos 1/w**n
rp2 := FOR I := dw:exp SUM NW(I); % termos w**m
clear nw;
rp1 := rp1/dnm;
rp2 := rp2/dnm;
jq(mk) := rp1;
iq(mk) := rp2;
return;
END;
integra(iq(3),rb2,3)$
integra(iq(1),rb2,1)$
integra(iq(2),rb2,2)$
int1 := jq(1) - jq(3);
jnt1 := jq(1) - jq(2);
off echo;
off nat;
out "radulv.red";
on factor;
fauxl := faux;
int1 := int1;
jnt1 := jnt1;
write "end";
shut "radulv.red";
on nat;
off echo;

```

```

off nat;
out "radulz.red";
on factor;
faux := faux;
iq(1) := iq(1);
iq(2) := iq(2);
iq(3) := iq(3);
write "end";
showtime;
shut "radulz.red";
on nat;
bye;

```

```

out "rad22d.sai";
% Ei(-p) = - $ exp(-p*w)/w dw - saida de radult
%
LINELENGTH 70$
OPERATOR c, Ei;
operator sob;
off exp;
in "radulv.red";
nme := num(int1)$
dnu := den(int1);
% for all p such that p neq 0 let !!!!
for all p let c(-1,p) = ei(-r*p) - ei(-del*p),
      c(-2,p) = exp(-del*p)/del - exp(-r*p)/r - p*c(-1,p),
      c(-3,p) = ( exp(-del*p)/del**2 - exp(-r*p)/r**2 - p*c(-2,p) )/2,
      c(-4,p) = ( exp(-del*p)/del**3 - exp(-r*p)/r**3 - p*c(-3,p) )/3;
nme := nme$
for all p clear c(-1,p), c(-2,p), c(-3,p), c(-4,p);
on exp;
nme := nme/dnu$
nmr := NUM(nme)$
dmr := DEN(nme)$
ld := deg(dmr,del);
dmr := dmr/del**ld;
pn := COEFF(nmr,del)$
epn := length(pn);
nme := for i := 1:(epn-1) sum part(pn,i)*del**(i-1)/dmr$
divg := 0; % => ( Soma nd(i) )/del**ld nao diverge com del=0 !!!
if ld > 0 then

```

```

begin;
write divg := sub(del=0, nme);
for k := 1:(ld - 1) do
  begin scalar divg ;
    write divg := sub(del=0,df(nme,del,k));
    if divg neq 0 then rederr " divergencia!!!";
  end;
divg := sub(del=0, df(nme,del,ld))/(FOR I := 1:ld PRODUCT I)$
on factor;
write divg := divg;
off factor;
end;
nme := part(pn,epn)/dmr$
on factor;
for all u let ei(-u*del) = cc + log u + log del,
  ei( u*del) = cc + log(-u) + log del;
nme := nme;
for all u clear ei(-u*del), ei(u*del);
nme := sub(del=0, nme);
off factor;
nme := nme + divg;
nml := num(jnt1)$
dnl := den(jnt1);
for all p let c(-1,p) = - Ei(-r*p),
  c(-2,p) = exp(-r*p)/r - p*c(-1,p),
  c(-3,p) = (exp(-r*p)/r**2 - p*c(-2,p))/2,
  c(-4,p) = (exp(-r*p)/r**3 - p*c(-3,p))/3;
nml := nml$
for all p clear c(-1,p), c(-2,p), c(-3,p), c(-4,p);
on factor;
nml := nml/dnl;
off factor;
result1 := nme + nml;
on factor;
result1 := result1;
off factor;
array iq(3);
off exp;
off echo;
in "radulz.red";
on echo;
PROCEDURE FAT (K);
  FOR L := 1:K PRODUCT L;
PROCEDURE C1 (N,V);

```

```

    FAT(N)/V**(N+1);
PROCEDURE C2 (N,V);
    FAT(N)*e**(-V*R)*(FOR I := 0:N SUM R**I/(FAT(I)*V**(N+1-I)));
PROCEDURE C3 (N,V);
    C1(N,V) - C2(N,V);
FOR ALL U,N LET C(N,U) = C1(N,U);
IQ(1) := IQ(1)$
FOR ALL U,N CLEAR C(N,U);
FOR ALL U,N LET C(N,U) = C2(N,U);
IQ(2) := IQ(2)$
FOR ALL U,N CLEAR C(N,U);
FOR ALL U,N LET C(N,U) = C3(N,U);
IQ(3) := IQ(3)$
FOR ALL U,N CLEAR C(N,U);
%
% on exp;
result2 := IQ(1) - IQ(2) - IQ(3);
%
% on factor;
%
% resultat := resultat;
%
off echo;
ON FORT;
OUT "rad22d.f";
FORTWIDTH!* := 68$
cardno!* := 12$
off period;
c := ( faux1 = faux);
on period;
result1 := resultat1;
result2 := resultat2;
off period;
faux = resultat1 + resultat2;
WRITE "c ";
on period;
SHUT "rad22d.f";
OFF FORT;
SHOWTIME;
BYE;

```

Apêndice C

Programas para determinar as integrais de troca.

Programas em REDUCE e FORTRAN usados para calcular as integrais de troca são mostrados a seguir.

```

out "trocf.sai";
% <a1h2|1/r12|a2h1> := $$ a(1) h(2) 1/r12 a(2) h(1) dv1 dv2
% obtem resultados de Kotani, vol I, pag 16
LINELENGTH 70$
operator h,Ww,g,zz;
let h = (ZA**3/PI)**(1/2) * E**(-ZA*RA1),
    SB = (ZB**3/PI)**(1/2) * E**(-ZB*RB2),
    SB1= (ZB**3/PI)**(1/2) * E**(-ZB*RB1),
    PB = (Z3**5/PI)**(1/2) * E**(-Z3*RB2) *RB2*COS(OB2),
    PB1= (Z3**5/PI)**(1/2) * E**(-Z3*RB1) *RB1*COS(OB1),
    S2 = (ZMU**5/(3*PI))** (1/2) *RB2* E**(-ZMU*RB2),
    S21= (ZMU**5/(3*PI))** (1/2) *RB1* E**(-ZMU*RB1),
    h1 = (Z1**3/PI)**(1/2) * E**(-Z1*RA2),
    S2L= (Zw1**5/(3*PI))** (1/2) *RB2* E**(-Zw1*RB2),
    PL = (Z31**5/PI)**(1/2) * E**(-Z31*RB2) *RB2*COS(OB2),
    hL1 = (Z1**3/PI)**(1/2) * E**(-Z1*RA1),
    h2 = (ZA**3/PI)**(1/2) * E**(-ZA*RA2);
%   tgd := 4*pi**2*h*h1* ; % exc(*,4,7,*)
%   tgd := 4*pi**2*h1*h1*pb*pb1; % exc(*,7,7,*)
tgd := 4*pi**2*h*h2*pb*pb1; % exc(*,4,4,*)
clear h, sb, sb1, pb, pb1, s2, s21, h1, s21, pl, h11, h2;
let COS (OB1) = (RB1**2 + R**2 - RA1**2)/(2*RB1*R),
    COS (OB2) = (Rb2**2 + R**2 - Ra2**2)/(2*Rb2*R);
tgd := tgd;
clear cos (ob1), cos (ob2);
let rb1 = (W1 + U1)*R/2,
    ra1 = (W1 - U1)*R/2,
    rb2 = (W2 + U2)*R/2,
    ra2 = (W2 - U2)*R/2; % w = lambda, u = mu
tgd := tgd;
clear rb1,ra1,rb2,ra2;
z3 := zet;
on factor;
tgd := tgd*(w2**2 - u2**2)*(w1**2 - u1**2);

```

```

off factor;
% let z1 = (ep - nu)/r , zet = (ep + nu)/r;
let za = (ep - nu)/r , zet = (ep + nu)/r;
tgd := tgd$
on factor;
tgd := tgd;
clear za, zet;
% clear z1, zet;
tgd := tgd*exp(ep*w1 + ep*w2)*exp(nu*u1 + nu*u2);
off factor;
tgd := tgd;
% let ep = r*(zet + z1)/2, nu = r*(zet - z1)/2;
let ep = r*(zet + za)/2, nu = r*(zet - za)/2;
tgd := tgd;
PROCEDURE GRAUS (POL,A,B,C);
  BEGIN SCALAR NTER,NO,DNO,D1,D2,D3;
  NO := NUM(POL);
  DNO := DEN(POL);
  NTER := length (no);
  array n (nter);
  OFF ALLFAC;
  IF NTER = 1 THEN N(1) := NO
  ELSE FOR I := 1:NTER DO N(I) := PART(NO,I);
  ON ALLFAC;
  D1 := DEG(DNO,A);
  D2 := DEG(DNO,B);
  D3 := DEG(DNO,C);
  DNO := DNO/(A**D1*B**D2*C**D3);
  mx := 0;
  FOR I := 1:NTER DO
    BEGIN SCALAR E1,E2,E3;
    E1 := DEG(N(I),A);
    E2 := DEG(N(I),B);
    E3 := DEG(N(I),C);
    N(I) := H(E1-D1,E2-D2,E3-D3)*N(I)/(A**E1*B**E2*C**E3);
    mx := max(mx, e1-d1, e2-d2);
  END;
  POL := (FOR I := 1:NTER SUM N(I))/DNO;
  clear n;
  RETURN POL;
END;
RES := GRAUS (tgd, w1, w2, xxx)$
FOR ALL K,L,M LET h(k,l,m) = WW(k,l);
res := res$

```

```

mww := mx;
FOR ALL K,L,M clear h(k,l,m);
Nss := GRAUS (res, u1, u2, xxx)$
FOR ALL K,L,M LET h(k,l,m) = G(k)*G(l);
mgg := mx;
Nss := Nss$
FOR ALL K,L,M clear h(k,l,m);
procedure graus; 0;
for all m,n such that m > n let ww(m,n) = ww(n,m);
Nss := Nss*(2/r)*(r/2)**3*(r/2)**3;
Npp := Nss;

%
for all m, n let ww(m,n) = ww(kau,m,n);
for all x let g(x) = g(kau,x);
on factor;
rest := npp;
off echo;
ON FORT;
OUT "trocf.f";
write " implicit real*8(a-h,o-z)";
WRITE " open(unit=6,file='trocfnov.out')";
write " open(unit=9,file='con')";
write " zet = z3";
write " alp = r*(zet + za)/2.d0";
write " bet = r*(zet - za)/2.d0";
FORTWIDTH!* := 68$
cardno!* := 12$
off period$
sequen := rest;
write " WRITE(6,5) alp,bet,sequen";
write " 5 FORMAT(' alp =',F16.12,' bet =',F16.12/";
write " . ' Npp =',e22.14)";
WRITE " STOP";
WRITE " END";
SHOWTIME;
SHUT "trocf.f";
OFF FORT;
bye;

```

```

implicit real*8(a-h,o-z)
implicit integer*4(i-n)

```

```

common /zef/ za,zb,zmu,z3
open(unit=6,file='apd3.out')
c open(unit=5,file='wfor2.dat')
open(unit=9,file='con')
ZA = 1.000d0
ZB = 2.690d0
ZMU = 0.658d0
Z3 = 0.545d0
R = 3.020d0
res3 = s2hhp(r)
write(6,5) res3
5 format(' s2hhp-6 =',f18.14)
stop
end

```

```

c
double precision function s2hhp (r)
implicit real*8(a-h,o-z)
dimension ww(:, :, :), gsl(:, :, :), gml(:, :, :), aux1(:)
common /zef/ zap,zbp,zmup,z3p
common /zefet/ zs, zm
zh = zap
za = zmup
zmu = z3p
zs = r*(za + zh)/2.d0
zm = r*(zmu+ zh)/2.d0
zsl = r*(za - zh)/2.d0
zml = r*(zmu- zh)/2.d0
mtau = 6
mw = 3
mmax = mw + mtau
allocate (ww(0:mtau,0:mmax,0:mmax), stat=loca1)
allocate (gsl (0:mtau,0:mw), gml (0:mtau,0:mw), stat=loca2)
allocate (aux1(0:mtau), stat=loca3)
call subww2 (mtau, mw, mmax, ww)
do 1 kk = 0,mtau
    k = kk
    do 1 jj = 0,mw
        j = jj
        gsl(kk, jj) = gg(k,j,zsl)
1 continue
do 2 kk = 0,mtau
    k = kk
    do 2 jj = 0,mw
        j = jj

```

```

                gml(kk, jj) = gg(k,j,zml)
2 continue
  do 10 kau = 0, mtau
    tau = dfloat(kau)
    ans3=- (ww(kau,0,3)*gml(kau,1)+ww(kau,0,2)*gml(kau,
.          0)-ww(kau,0,1)*gml(kau,3)-ww(kau,0,0)*gml(kau,2))
.          *gsl(kau,3)
    ans2=(ww(kau,3,3)*gml(kau,1)+ww(kau,3,2)*gml(kau,0
.          ))*gsl(kau,0)-(ww(kau,3,1)*gsl(kau,0)+ww(kau,2,1)
.          *gsl(kau,1)-ww(kau,1,1)*gsl(kau,2))*gml(kau,3)-(
.          ww(kau,3,0)*gsl(kau,0)+ww(kau,2,0)*gsl(kau,1))*
.          gml(kau,2)+(ww(kau,2,3)*gml(kau,1)+ww(kau,2,2)*
.          gml(kau,0))*gsl(kau,1)-(ww(kau,1,3)*gml(kau,1)+ww
.          (kau,1,2)*gml(kau,0)-ww(kau,1,0)*gml(kau,2))*gsl(
.          kau,2)+ans3
    ans4=r**7*zh**3*za**2*zmu**2
    ans1=dsqrt(zmu)*dsqrt(za)*ans2*ans4
    fs2hhp=ans1/(32.d0*dsqrt(3.d0))
    aux1(kau) = (2.d0*tau+1.d0)*fs2hhp
10 continue
    res1 = 0.d0
    do 15 i = 0, mtau
      res1 = res1 + aux1(i)
      write(6,*) ' i =',i,' s2hhp =',res1
15 continue
    deallocate (ww, stat=local)
    deallocate (gsl, gml, stat=loca2)
    deallocate (aux1, stat=loca3)
    s2hhp = res1
    return
  end

```

c

```

subroutine subww2 (mtau, mw, mmax, ww)
implicit real*8(a-h,o-z)
implicit integer*4(i-n)
dimension fi(:,,:), fo(:,,:), aa(:,,:), zz(:,,:,:)
dimension si(:,,:,:), so(:,,:,:)
dimension ww(0:mtau,0:mmax,0:mmax)
dimension aq(3)
common /zefet/ zs, zm
mmax = mw + mtau
mn2t = 2*mw + 2*mtau + 1
mt = mw + mtau + 1
allocate (fi(0:mn2t,3), fo(0:mn2t,3), stat=nloc)

```

```

allocate (si(0:mt,0:mt,2), so(0:mt,0:mt,2), stat=mloc)
allocate (aa((mn2t-1),3), zz(0:mtau,0:(mmax-1),0:(mmax-1)),
&          stat=lct)
aq(1) = zs
aq(2) = zm
aq(3) = zs + zm
do 5 ii = 0,1
    i = ii
    do 5 jj = 1,3
        alp = aq(jj)
        fo(ii, jj) = f0(i,alp)
        fi(ii, jj) = f1(i,alp)
5 continue
do 10 i = 1,(mn2t-1)
    k = i
    do 10 jj = 1,3
        alp = aq(jj)
        aa(i, jj) = fa(k,alp)
10 continue
do 15 la = 1, 3
    alp = aq(la)
    fi(2,la) = fi(0,la) + (3.d0*fi(1,la) - fo(0,la))/alp
    fo(2,la) = fi(1,la) + aa(1,la)
    do 15 m = 3, mn2t
        fi(m,la) = fi(m-2,la) + (3.d0*fi(m-1,la) - fo(m-2,la)
&          + dfloat(m-2)*(fi(m-1,la) - fi(m-3,la)) )/alp
        fo(m,la) = fi(m-1,la) + aa(m-1,la)
15 continue
do 20 i = 1,2
    if(i.eq.1) qq = aq(2)
    if(i.eq.2) qq = aq(1)
    do 20 m = 0, (mt-1)
        so(m,0,i) = (dexp(-qq)*fo(m,i) - fo(m,3) )/qq
        si(m,0,i) = (dexp(-qq)*fi(m,i) - fi(m,3) )/qq
    do 20 n = 1, (mt-1)
        v = dfloat(n)
        so(m,n,i) = (v*so(m,n-1,i) + dexp(-qq)*fo(m,i)
&          - fo(m+n,3) )/qq
        si(m,n,i) = (v*si(m,n-1,i) + dexp(-qq)*fi(m,i)
&          - fi(m+n,3) )/qq
20 continue
do m = 0, mmax
do n = 0, mmax
    ww(0,m,n) = so(m,n,1) + so(n,m,2)

```

```

enddo
enddo
do m = 0, (mmax - 1)
do n = 0, (mmax - 1)
    ww(1,m,n) = si(m,n+1,1) + si(n,m+1,2)
enddo
enddo
do 30 m = 0, (mmax - 2)
do 30 n = 0, (mmax - 2)
    zz(0,m,n) = so(m,n+2,1) + so(n,m+2,2) +
&    si(m+1,n,1) + si(n+1,m,2) - 3.d0*ww(1,m+1,n+1)
30 continue
do 35 m = 0, (mmax - 3)
do 35 n = 0, (mmax - 3)
    zz(1, m, n) = 3.d0*(ww(1,m+2,n) + ww(1,m,n+2))
&    - 2.25d0*ww(0,m+1,n+1) + 3.75d0*zz(0,m+1,n+1) - ww(1,m,n)
35 continue
do 55 k = 0,1
do 55 j = 1,2
    write(6,4) k,j,fo(k,j),k,j,fi(k,j)
55 continue
do 155 i = 1, (mn2t-1)
do 155 jj = 1,2
    write(6,14) i,jj,aa(i,jj)
155 continue
2 format(' so(',i2,',',i2,') = ',f17.14,
.      ' so(',i2,',',i2,') = ',f17.14,
.      ' ww(0,',i2,',',i2,') = ',f17.14)
4 format(' fo(',i2,',',i2,') = ',f20.14,
.      ' fi(',i2,',',i2,') = ',f20.14)
14 format(' aa(',i2,',',i2,') = ',f28.14)
11 format(' ww(',i2,',',i2,',',i2,') = ',f20.14,
.      ' zz(',i2,',',i2,',',i2,') = ',f20.14)
if(mtau.le.1) return
do 50 kau = 2,mtau
tau = dfloat(kau)
do 40 m = 0,(mmax - kau)
do 40 n = 0,(mmax - kau)
    ww(kau,m,n) = ((tau - 1.d0)**2*ww(kau-2,m,n) -
&    (2.d0*tau - 1.d0)*zz(kau-2,m,n) )/tau**2
    write(6,11) kau,m,n,ww(kau,m,n),
    (kau-2),m,n,zz(kau-2,m,n)
40 continue
if(kau.eq.2) goto 50

```

```
jau = kau - 1
cau = dfloat(jau)
do 45 m = 0, (mmax - kau - 1)
do 45 n = 0, (mmax - kau - 1)
zz(jau,m,n) = (2.d0*cau+1.d0)*(ww(jau,m+2,n)
&          + ww(jau,m,n+2))
&          - (2.d0*cau - 1.d0)*ww(jau-1,m+1,n+1)
&          - (2.d0*cau + 3.d0)*ww(jau+1,m+1,n+1) + zz(jau-2,m,n)
45 continue
50 continue
return
end
```

Apêndice D

Computação algébrica.

As linguagens de manipulação algébrica tem como principal característica a possibilidade de se fazer cálculos no computador com *letras* além dos cálculos numéricos convencionais [61]. Por exemplo, a integral $I = \int 5x^2 \sin^3 x dx$ tem a seguinte solução:

$$I = (5(6 \sin^3(x) x - 9 \sin^2(x) \cos(x) x^2 + 2 \sin^2(x) \cos(x) + 36 \sin(x) x - 18 \cos(x) x^2 + 40 \cos(x) + 16))/27$$

que foi obtida usando-se o REDUCE [30].

Neste trabalho, a programação algébrica é uma ferramenta indispensável para resolver as integrais envolvendo os orbitais atômicos de Slater e, principalmente, para obter os elementos de matriz do operador hamiltoniano. A função de onda de uma molécula com mais de um elétron deve ser um determinante de Slater para satisfazer o princípio de Pauli. A programação algébrica facilita a manipulação com funções deste tipo. As regras de ortogonalidade, das partes espacial e de spin dos orbitais moleculares, e de superposição entre eles são facilmente definidas. Algumas operações realizadas com a linguagem de programação algébrica REDUCE [30], utilizada neste trabalho, são mostradas a seguir.

Uma das características do REDUCE é a facilidade para realizar cálculos com matrizes cujos elementos são operadores. O determinante de Slater da equação (3.38) é definido pelo seguinte comando:

```
operator a, b, m, l, q;
Φ := mat(( m(1)*a(1),q(1)*b(1),l(1)*a(1),l(1)*b(1) ),
          ( m(2)*a(2),q(2)*b(2),l(2)*a(2),l(2)*b(2) ),
          ( m(3)*a(3),q(3)*b(3),l(3)*a(3),l(3)*b(3) ),
          ( m(4)*a(4),q(4)*b(4),l(4)*a(4),l(4)*b(4) ));
```

onde $a(i)$ ou $b(i)$ representa o spin do elétron i , $m(i)$, $q(i)$ e $l(i)$ são orbitais moleculares espaciais ocupados pelo elétron i e mat é um operador do REDUCE que declara a matriz Φ . As regras de ortogonalidade e superposição entre estas funções são facilmente definidas com o comando de substituição:

```
for all k let
  a(k)*a(k) = 1,
  b(k)*b(k) = 1,
  a(k)*b(k) = 0,
  m(k)*m(k) = 1,
  l(k)*l(k) = 1,
  m(k)*l(k) = 0,
  q(k)*q(k) = 1,
  q(k)*l(k) = 0,
  q(k)*m(k) = so;
```

Os comandos a seguir mostram como calcular o determinante e verificar a normalização:

```
PROCEDURE FAT (K);
  FOR L := 1:K PRODUCT L;
  dt1 := det( $\Phi$ )/sqrt(fat(4))$
  dt1_2 := dt1**2;
```

O resultado para dt1_2, o quadrado da norma da função de onda, é 1.

Referências bibliográficas.

1. C. Zener and V. Guillemin, *Phys. Rev.*, 34 (1929) 999.
2. N. Rosen, *Phys. Rev.*, 38 (1931) 255.
3. J. H. Bartlett Jr, *Phys. Rev.*, 37 (1931) 507.
4. M. Kotani, A. Amemiya and T. Simose, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 20 (1938) 1.
5. M. Kotani and A. Amemiya, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 22 (1940) 1.
6. M. Kotani, E. Ishiguro, K. Hijikata, T. Nakamura and A. Amemiya, *J. Phys. Soc. Japan*, 8 (1953) 463.
7. M. P. Barnett and F. R. S. Coulson, *Phil. Transaction (London)*, 243 (1951) 221.
8. M. P. Barnett, in: *Methods in Computational Physics*, eds: B. Alder, S. Fernbach and N. Rotenberg, Vol 2, Academic Press, N. York, (1964).
9. S. O. Lundqvist and P. O. Löwdin, *Ark. für Fysik*, 3 (1950) 148.
10. C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 1445.
11. K. Ruedenberg, C. C. J. Roothaan and W. Jaunzemis, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 201.
12. F. J. Corbató, *J. Chem. Phys.*, 24 (1955) 452.
13. E. Mehler and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 2575.
14. R. E. Coffman, *Int. J. of Quant. Chem.*, 17 (1983) 207.
15. J. F. Rico, R. López and G. Ramírez, *J. Chem. Phys.*, 91 (1989) 4204.
16. J. F. Rico, R. López and G. Ramírez, *J. Chem. Phys.*, 91 (1989) 4213.
17. J. F. Rico, R. López and G. Ramírez and J. I. Fernández-Alonso, *Theor. Chim. Acta*, 85 (1993) 101.
18. J. F. Rico, R. López and G. Ramírez, *J. Chem. Phys.*, 97 (1992) 7613.
19. R. López and G. Ramírez, *Int. J. Quantum Chem.*, 49 (1994) 11.
20. H. H. H. Homeier and E. O. Steinborn, *Comput. Phys. Commun.*, 77 (1993) 135.
21. A. Bouferguene and D. Rinaldi, *Int. J. Quantum Chem.*, 50 (1994) 21.
22. A. Bouferguene, M. Fares and D. Rinaldi, *J. Chem. Phys.*, 100 (1994) 8156.
23. H. W. Jones, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 1065.
24. H. W. Jones and C. A. Wetherford, *J. of Molecular Structure (Theochem)*, 199 (1989) 233.
25. H. W. Jones, *J. Comput. Chem.*, 12 (1991) 1217.

26. H. W. Jones, *Int. J. Quantum Chem.*, 41, (1992) 749.
27. H. W. Jones, *Int. J. Quantum Chem.*, 45, (1993) 21.
28. H. W. Jones, *Int. J. Quantum Chem.*, 51, (1994) 417.
29. P. Cársky and M. Urban, *Ab Initio Calculations - Methods and Applications in Chemistry*, in: *Lectures Notes in Chemistry*, eds. G Berthier et al, Springer-Verlag, Berlin - New York (1980).
30. A. C. Hearn, *REDUCE User's Manual*, Version 3.4 RAND publication CP78, Santa Monica, CA (1991).
31. I. Fisher, *Ark. für Physik*, 5 (1952) 349.
32. A. M. Karo and A. R. Olson, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1232.
33. A. M. Karo, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1241.
34. S. L. Kahalas and R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 529.
35. F. E. Harris and H. S. Taylor, *Physica*, 30 (1964) 105.
36. K. K. Docken and J. Hinze, *J. Chem. Phys.*, 57 (1972) 4928.
37. H. Partridge and S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.*, 74 (1981) 2361.
38. L. Mendez, I. L. Cooper, A. S. Dickinson, O. M^o and A. Riera, *J. Phys. B*, 23 (1990) 2797.
39. A. Balkova, S. A. Kucharski, L. Meissner and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 95 (1991) 4311.
40. A. Boutalib and F. X. Gadea, *J. Chem. Phys.*, 97 (1992) 1144.
41. P. Fernández-Serra, Y. G. Smeyers, A. Galano and G. D. Barrio, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 287 (1993) 107.
42. M. Kotani, K. Ohmo and K. Kayama, *Quantum Mechanics of Eletronic Structure of Simple Molecules*, *Encyclopedia of Physics* 37 Springer Verlag, Berlin (1961).
43. J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, McGraw-Hill Book Company, New York (1960).
44. L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3 edition, McGraw-Hill Book, New York (1968).
45. B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Physics of Atomos and Molecules*, Longman Inc., Hong-Kong (1983).
46. C. C. J. Roothaan, *Rev of Mod. Phys.*, 23 (1951) 69.
47. J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, 1 McGraw-Hill Book Company, New York (1963).

48. J. S. Gradshteyn and J. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press (1980).
49. H. B. Schlegel, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-I*, Advances in Chemical Physics, volume LXVII, John Wiley & Sons Ltd., (1987) 249.
50. T. Moeller, *Química Inorgânica*, Editorial Reverté S. A., (1961).
51. R. E. Brown, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 2879.
52. R. D. Amos, *Molec. Phys.*, 29 (1975) 1125.
53. F. R. Ornellas, W. C. Stwalley and W. T. Zemke, *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 5311.
54. D. M. Bishop and L. M. Cheung, *J. Chem. Phys.*, 80 (1984) 4341.
55. F. R. Ornellas, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 379.
56. F. B. C. Machado and F. R. Ornellas, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 210 (1990) 259.
57. J. W. Thompson and S. Wilson, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 23 (1990) 2205.
58. F. C. B. Machado and F. R. Ornellas, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) 7237.
59. P. G. Koontz, *Phys. Rev.*, 48 (1935) 707.
60. W. W. Watson and R. F. Humphreys, *Phys. Rev.*, 52 (1937) 318.
61. V. Winkelmann and F. W. Hehl, *Computer Simulation and Computer Algebra*, Second Edition, Springer-Verlag, (1988) 83.