

2/01/80

"O MÉTODO CELULAR VARIACIONAL - IMPLANTAÇÃO DO CÓDIGO"

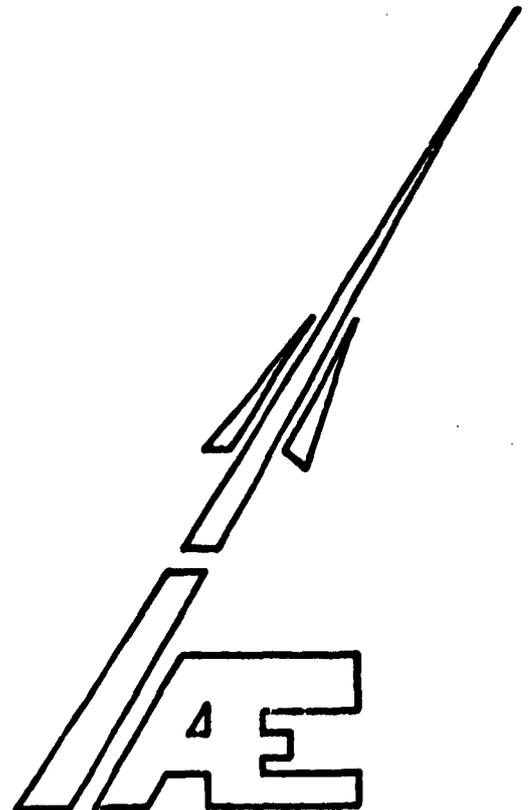
por

A. Rosato

e

M. A. P. Lima

Divisão de Estudos Avançados
Instituto de Atividades Espaciais
Centro Técnico Aeroespacial
12.200-São José dos Campos-SP
Brasil



"O MÉTODO CELULAR VARIACIONAL - IMPLANTAÇÃO DO CÓDIGO"

por

A. Rosato

e

M. A. P. Lima

RESUMO

Discute-se
O processo de determinação da curva de potencial de moléculas diatômicas pelo Método Celular Variacional, ~~é discutido~~. Analisa-se também o processo de determinação das autoenergias eletrônicas e da energia eletrostática destas moléculas. Uma explicação dos cartões de entrada e o significado dos dados de entrada são apresentados. *(autor)*

ABSTRACT

The process to determine the potential energy curve for diatomic molecules by the Variational Cellular Method is discussed. An analysis of the determination of the electronic eigenenergies and the electrostatic energy of these molecules is made. An explanation of the input data and their meaning is also presented. *(author)*

ÍNDICE

	<u>Página</u>
I - Introdução	2
II - Teoria	2
III - Escolha das Células	6
IV - Potencial de Entrada	9
V - Energia Potencial Eletrostática	10
VI - Determinação dos Autovalores	14
VII - Procedimento Geral	18
VIII - Condições de Entrada do MCV	21

"O MÉTODO CELULAR VARIACIONAL - IMPLANTAÇÃO DO CÓDIGO"

I. INTRODUÇÃO

O Método Celular Variacional, desenvolvido na Universidade de São Paulo por Ferreira e Leite⁽¹⁾, permite o cálculo de níveis de energias (orbitais) e energia potencial (energia eletrônica total mais a energia coulombiana dos núcleos) em função das distâncias internucleares de moléculas diatômicas.

A curva de potencial oferece informações importantes sobre a molécula, tais como energia de dissociação, constante elástica e energias de excitações. Além de permitir estudos sobre os estados excitados, estas curvas possibilitam uma análise sobre a capacidade de certas moléculas darem ou não origem a lasers.

II. TEORIA

No estudo das moléculas, a aproximação adiabática de Born-Oppenheimer, nos permite desacoplar o movimento dos elétrons dos íons, dando para os íons uma equação de Schrödinger em cuja Hamiltoniana consta além da energia cinética dos íons, uma energia potencial efetiva que inclui além da energia coulombiana de interação entre os núcleos, a energia dos estados estacionários dos elétrons, determinados a partir de uma dada configuração nuclear. Esta energia potencial efetiva é que pretendemos determinar utilizando o Método Celular Variacional. Este método parte da seguinte expressão variacional da energia potencial efetiva⁽²⁾

$$E[\psi_i, \psi_i^*, n, c] = \sum_i K[\psi_i, \psi_i^*] + E_x[n] + U[n-p, c] - S[p] + \int v(\rho-n) \quad (1)$$

sendo que:

- $\rho(\vec{r}) = \sum_i p_i(\vec{r}) = \sum_i \sum_{\alpha} \psi_{i\alpha}^*(\vec{r}) \psi_{i\alpha}(\vec{r})$ é a verdadeira densidade de carga eletrônica do sistema em consideração, em contraposição a $n(\vec{r})$, que é uma densidade eletrônica de carga, em geral esfericamente simétrica, assumida de início e que deve tender ao valor $\rho(\vec{r})$ quando houver convergência. O índice i indica célula e α estados da célula (vide explicação adiante)
- $p(\vec{r}) = \sum_n Z_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n)$ é a densidade de carga dos núcleos, considerados como pontuais e com carga Z_n , localizadas nos pontos \vec{r}_n
- $\sum_i K \psi_i, \psi_i^*$ é o funcional da energia cinética eletrônica que no MCV é escrito como ⁽³⁾

$$\sum_i \int_{\Omega_i} \psi_i^* (-\nabla^2) \psi_i d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{S_{ij}} (\psi_i - \psi_j) (\partial_n \psi_j^* - \partial_n \psi_i^*) dS_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{S_{ij}} (\psi_i^* + \psi_j^*) (\partial_n \psi_j + \partial_n \psi_i) dS_{ij} \quad (2)$$

onde a integral de volume é feita sobre o volume Ω_i das células e as integrais de superfície são feitas nas superfícies S_{ij} de separação das celas i com j . O operador ∂_n é um operador que realiza a derivada normal da função ao qual é aplicado, sempre dirigido para fora da superfície correspondente. É bom notar que se as funções ψ_i forem contínuas com derivadas contínuas em todo o volume, então o funcional da energia cinética se reduziria a integral de volume, que é o mais comumente usado.

$$E_x[n] = -x_{\alpha} \frac{4\beta}{3} \int n^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} = \int \bar{E}_x(n) dr \quad (3)$$

é a energia de interação do exchange ⁽⁴⁾, energia esta de natureza puramente coulombiana e que se origina da correlação dos eletrons devido a antissimetria da função de onda eletrônica. Na expressão acima, β é uma constante numérica, $n(\vec{r})$ é a densidade numérica de carga eletrônica assumida e x_{α} é uma quantidade que pode variar desde 2/3, caso em que a

- $U[n-p, c]$ é o funcional da energia eletrostática de interação entre as cargas, que naturalmente depende das densidades de cargas dos eletrons e dos núcleos e da forma do potencial coulombico $c(\vec{r})$ criado por estas cargas. No MCV a expressão variacional da energia eletrostática é tomada como⁽⁵⁾

$$U[n-p, c] = \int [n(\vec{r}) - p(\vec{r})] c(\vec{r}) d\vec{r} - \frac{1}{16\pi} \int \nabla \vec{c} \cdot \vec{c} d\vec{r} + \tag{4}$$

$$+ \frac{1}{16\pi} \sum_{S_{ij}} \int (c_i - c_j) (\partial_n c_i - \partial_n c_j) dS_{ij} + \frac{1}{8\pi} \sum_{S'_i} \int (c'_i - c_i) \partial_n c'_i$$

onde as duas primeiras integrações são feitas sobre todo o volume, a terceira integral é feita sobre a superfície de separação S_{ij} da cela i com a cela j onde c_i é o potencial coulombico na superfície S_{ij} mas pelo lado da célula i , e c_j é o potencial coulombico pelo lado da célula j . Os operadores ∂_n tem o mesmo significado que aqueles do funcional da energia cinética. A quarta integral é feita sobre a superfície S'_i da esfera inscrita na célula i , conforme explicação mais adiante. Vamos denotar a 1ª integral da equação (4) como $\int \tilde{U}(n, p) d\vec{r}$.

- $S[p]$ é a autoenergia eletrostática dos núcleos proveniente da interação de um núcleo consigo mesmo, interação esta incluída indevidamente na energia eletrostática U e que deve portanto daquela expressão ser descontada
- $\int v(\rho - n) d\vec{r}$ onde v é um multiplicador de Lagrange, portanto um parâmetro a ser ajustado de sorte que a densidade de carga verdadeira ρ seja igual a densidade de carga assumida.

A energia efetiva global, como se vê da equação (1), é função de ψ_i, ψ_i^*, n, v e c , e deve ser estacionária com respeito a variações arbitrárias destas quantidades. Examinaremos as condições que cada uma destas quantidades deve satisfazer afim de tornar $E[\psi_i, \psi_i^*, n, v, c]$ extremo

a) função de onda ψ_i .

A uma dada variação na função de onda ψ_i , da cela i , corresponde a um dado estado (não especificado), se tem a seguinte variação

$$\delta E = \delta \left[\sum_i \int \psi_i^* \psi_i + \int v \rho d\vec{r} \right] \quad (5)$$

Para manter a normalização da função de onda, isto é,

$$\sum_i \int \psi_i^* \psi_i d\vec{r} = 1 \quad (6)$$

se introduz o multiplicador de Lagrange λ e se produz a variação no funcional E' , onde

$$E' = E - \left[\lambda \sum_i \int \psi_i^* \psi_i - \lambda \right] \quad (7)$$

Para ser estacionário $\delta E'$ deve ser igual a zero e a função de onda ψ_i para que isto aconteça deve satisfazer separadamente as seguintes condições:

$$i) \quad (-\nabla^2 + v) \psi_i = \lambda_i \psi_i \quad e \quad (8)$$

$$ii) \quad \begin{cases} \psi_i = \psi_j & \text{na interface } S_{ij} \\ \partial_n \psi_i = - \partial_n \psi_j & \text{na interface } S_{ij} \end{cases} \quad (9)$$

A condição i quer dizer que a função de onda que torna mínima a parte da energia global dependente de ψ_i , deve ser solução da equação de Schrodinger para o multiplicador de Lagrange v , que funciona como energia potencial, e com autoenergias λ_i . As melhores soluções ψ_i são aquelas contínuas com derivadas contínuas nas superfícies de separação das celas, como atestam as condições, isto é,

b) Uma variação arbitrária em v nos leva a conclusão que a energia global E' é estacionária quando

$$n = \rho \quad (10)$$

c) A energia global será extremo com respeito a variações arbitrárias em n se

$$\frac{\delta \bar{E}_x}{\delta n} + \frac{\delta \bar{U}}{\delta n} - v = 0 \quad (11)$$

onde tanto \bar{E}_x quanto \bar{U} são os integrandos da energia de exchange e da energia eletrostática na integral destas expressões calculadas no volume total do sistema. É fácil ver pela expressão (4) que

$$\frac{\delta \bar{U}}{\delta n} = c \quad (12)$$

isto é, $\delta \bar{U} / \delta n$ é o potencial coulombiano

d) Com respeito a variações em $c(\vec{r})$, a energia global será extremo se

$$\frac{\delta E}{\delta c} = \frac{\delta U}{\delta c} = 0 \quad (13)$$

III. ESCOLHA DAS CELAS

A região do espaço que envolve a molécula diatômica apresenta as seguintes características no que diz respeito a distribuição de carga eletrônica:

nas proximidades do núcleo a distribuição de carga é esfericamente simétrica e portanto há uma simetria esférica nas redondezas de cada núcleo da molécula diatômica; nas regiões bastante afastadas da molécula é de se esperar que haja uma distribuição esférica de carga, distribuição esta com centro no "centro de gravidade" da molécula; nas regiões intermediárias não há unanimidade na escolha da simetria conveniente. O método do espalhamento múltiplo, por exemplo, considera nesta região um potencial constante, enquanto que o MCV considera nesta região a densidade de carga constante.

Sendo as regiões intermediárias do átomo, no caso, seus elétrons de valência, os que mais sofrem a influência do outro átomo na formação da molécula diatômica é de se esperar que estes elétrons na molécula tenham comportamento bastante diferente do seu comportamento no átomo original. Enquanto os elétrons do caroço que são aqueles localizados nas proximidades do núcleo, mantêm suas características atômicas originais por estarem fortemente ligados, os elétrons de valência perdem muito das suas características atômicas e para eles a interação com o núcleo vizinho é crucial.

O problema matemático da molécula consiste em se resolver a equação de Schrodinger, que é uma equação diferencial de segunda ordem, com condições de contorno pré fixadas. A intuição física nos leva a considerar a solução desta equação nas três regiões distintas mencionadas antes: região próxima aos núcleos dos átomos da molécula, a região intermediária, e as regiões afastadas. Levando em conta este fato o Método Celular divide a região do espaço que envolve a molécula em células de sorte que cada átomo da molécula fica envolvido por uma célula. A forma desta célula em princípio pode ser qualquer, mas geralmente os cálculos são feitos para células esféricas, não necessariamente centradas nos átomos respectivos e de raios convenientes. A célula que envolve o átomo contém a região esfericamente simétrica que é a região próxima ao núcleo e a região intermediária e por isto ela sendo esférica seu centro não coincide com o átomo. Para aproveitar a região esfericamente simétrica próximas ao núcleo, se traça dentro de cada célula uma esfera inscrita centrada no átomo e de raio proporcional ao tamanho do átomo. Com isto, cada célula contém uma região esfericamente simétrica que é a região interna a esfera inscrita, e uma região não esfericamente simétrica que é a região limitada pela esfera inscrita e a célula. As células que envolvem os átomos da molécula certamente não são disjuntas, havendo portanto uma região de sobreposição das células. No Método Celular a sobreposição dos efeitos atômicos dos átomos constituintes da molécula é levada em conta considerando que existe um plano de separação entre as células, plano este perpendicular ao eixo da molécula e localizado entre os núcleos. Com isto as células adquirem a forma de duas calotas esféricas, conforme figura 1, calotas estas iguais se a molécula for homonuclear e sendo heteronuclear a posição do plano entre os núcleos vai depender do tamanho dos átomos.

A região afastada da molécula é uma região esfericamente simétrica e para levar em conta esta simetria, uma terceira célula, esférica com

centro localizado no centro da molécula é traçada de sorte que ela envolva as duas calotas e tangencie as outras duas células nos pontos de intersecção com o eixo da molécula.

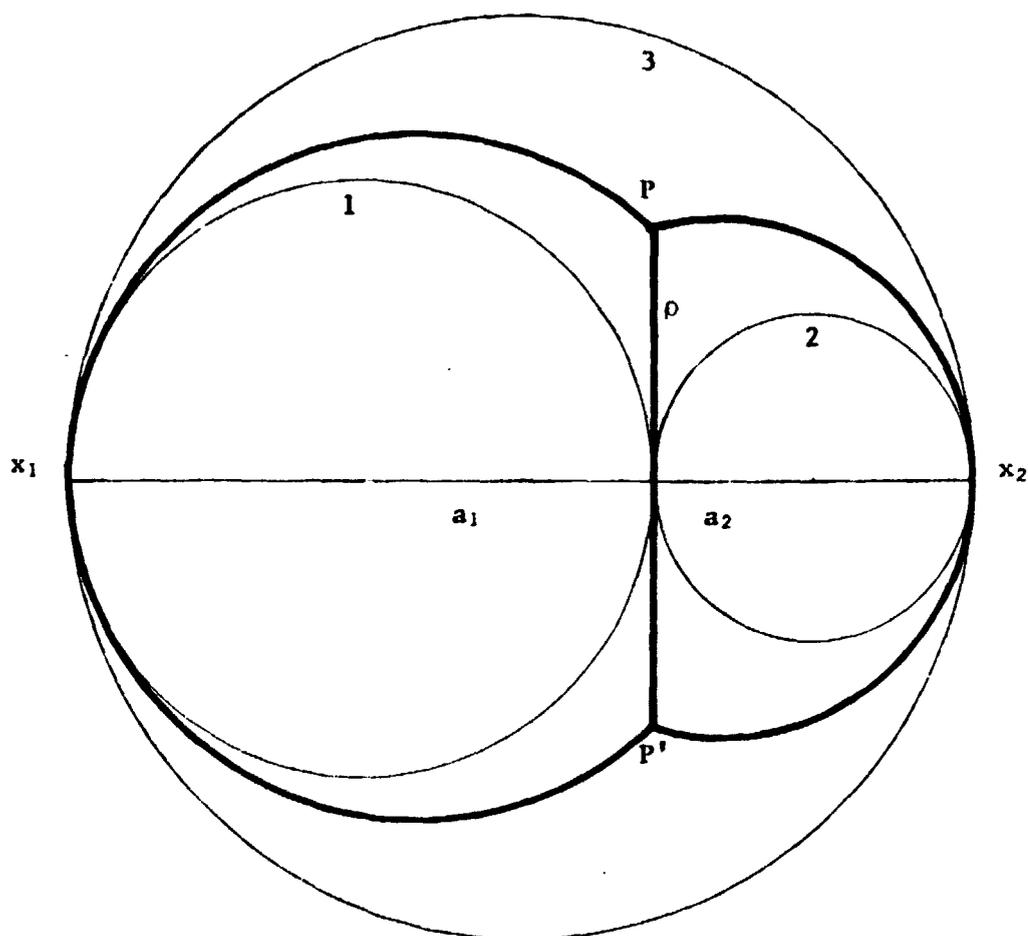


FIGURA 1

Nas células da figura acima (em linhas fortes), PP' é o plano de separação das células 1 e 2, a_1 e a_2 são as distâncias do centro da esfera inscrita 1 e 2 ao plano de separação PP' , as posições X_1 e X_2 são iguais a $2a_1$ e $2a_2$, respectivamente e ρ é a posição do ponto P.

IV. POTENCIAL DE ENTRADA

O objetivo principal do Método Celular Variacional é obter valores numéricos para o funcional da energia dado por equação (1) onde ψ, n, v e c são tais que este funcional seja um extremo. O problema se apresenta numa forma tal que a única maneira de resolvê-lo é se utilizar do processo de autoconsistência. Afinal é necessário conhecer ρ para conhecer E e para conhecer ρ , isto é, ψ , necessita-se saber a distribuição de carga ρ . Em problemas deste tipo inicia-se com uma densidade de carga n , que certamente não é a verdadeira densidade de carga ρ , determina-se a partir daí a energia potencial, por meio da equação de Poisson. Uma vez obtida a energia potencial a função de onda é obtida resolvendo-se a equação de Schrödinger correspondente. Esta função de onda nos permite determinar uma densidade de carga que é comparada a densidade de carga inicial. Sendo diferentes, que normalmente os são, uma nova densidade de carga, contendo uma certa fração da densidade de carga original e uma fração conveniente da densidade de carga resultante, é assumida. Neste estágio se diz que se realizou a primeira iteração. O processo deve continuar, iteração após iteração até que as densidades de carga de entrada e de saída difiram por um valor dentro da convergência desejada.

No MCV a densidade de carga de entrada é tomada como sendo da forma exponencial⁽⁶⁾

$$n(r) = \frac{N_1 \delta_1^2}{4\pi} \frac{e^{-\delta_1 r}}{r} + \frac{N_2 \delta_2^2}{4\pi} \frac{e^{-\delta_2 r}}{r} \quad (14)$$

Dos 4 parâmetros que entram nesta densidade de carga esfericamente simétrica $N_1 N_2 \delta_1$ e δ_2 , 2 deles, N_1 e N_2 , estão relacionados por $N_1 + N_2 = Z$, onde Z é a carga total negativa do átomo, devido às condições de contorno de o potencial oriundo da equação (14) é obrigado a satisfazer no limite quando $r \rightarrow 0$. Os outros 2 parâmetros são obtidos impondo a condição de extremo ao funcional de Thomas-Fermi, sendo que o potencial oriundo da equação (14) é tomado como sendo a função universal de Thomas-Fermi. O 4º parâmetro, que é δ_2 , por envolver região de interesse físico, isto é, a região de localização das cargas de valência, é escolhido de forma que o funcional da energia total do átomo, ao invés do funcional de Thomas-Fermi, é um extremo. Este é o único parâmetro de entrada da densidade de carga e cujos valores se encontram tabelados para os diversos átomos na ref. 6.

V. ENERGIA POTENCIAL ELETROSTÁTICA

O funcional da energia eletrostática U que aparece na equação (1) depende da densidade de carga que se assume e da forma do potencial coulombiano criado pelas cargas elétricas $c(\vec{r})$. Sua expressão geral é tomada como equação (4) em analogia ao funcional da energia cinética, equação 2. É possível manipular a equação (4) e obter, após usar o teorema de Green a seguinte forma para o funcional U .

$$U[n-p, c] = \int [(n-p) + \frac{1}{16\pi} \nabla c^2] c d\vec{r} + \frac{1}{16\pi} \sum_i \int_{S'_i} ds'_i [(c'_i - c_i) \partial_n c'_i - c_i (\partial_n c_i + \partial_n c'_i)] - \frac{1}{16\pi} \sum_{(ij)} \int_{S_{ij}} ds_{ij} (c_i \partial_n c_j + c_j \partial_n c_i) \tag{15}$$

onde a primeira soma é feita sobre as superfícies das esferas inscritas S'_i e $c'_i(\vec{r})$ é a função energia potencial coulombica dentro da esfera inscrita i e $c_i(\vec{r})$ é esta mesma função mas na região entre a esfera inscrita i e a cela i . A segunda soma é feita sobre os pares (ij) , ou seja, sobre a superfície de separação das celas i e j . A expressão (4) da energia eletrostática nos diz que U é extremo com relação a $c(\vec{r})$, ou seja, U satisfaz equação (13), se a função $c(\vec{r})$ for solução da equação de Poisson.

$$\nabla^2 c = - 8\pi(n-p) \tag{16}$$

e for contínua com derivadas contínuas em todo o espaço físico. Quando $c(\vec{r})$ satisfizer a equação de Poisson a integral de volume na equação (15) fica simplificada e podemos escrevê-la como

$$U = \frac{1}{2} \int (n-p) c(\vec{r}) d\vec{r} + \text{termos de superfície} \tag{16}$$

onde os termos de superfície são os termos das somas na equação (15).

Sendo solução da equação de Poisson, $c(\vec{r})$ pode ser escrito como

$$c(\vec{r}) = 2 \int \frac{[n(\vec{r}') - p(\vec{r}')] d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \tag{17}$$

onde a integral de volume é feita no espaço todo. O espaço no MCV é dividido em esferas inscritas e células, conforme figura 1. Então devemos calcular a integral (17) para estas várias regiões, começando pela esfera inscrita i , que suporemos ter raio R_i e densidade de carga $q_i = n_i \cdot p_i$. O potencial num ponto distante r do centro da esfera é

$$c'_i(\vec{r}) = 2 \int \frac{q_i(r')}{r} d\vec{r}' \begin{cases} = 8\pi \int_0^{R_i} \frac{r'^2 q_i(r')}{r} dr' & \text{se } r > R_i \\ 0 & \\ = 8\pi \int_0^r \frac{r'^2 q_i(r')}{r} dr' + 8\pi \int_r^{R_i} r' q_i(r') dr' & \text{se } r < R_i \end{cases} \quad (18)$$

Portanto, na esfera inscrita ($r < R_i$), a energia potencial c que satisfaz a equação de Poisson é da forma

$$c'_i(\vec{r}) = A'_r - 8\pi \int_0^r r' q_i(r') dr' + \frac{8\pi}{r} \int_0^r r'^2 q_i(r') dr' \quad (19)$$

onde a segunda integral da equação (18') foi desdobrada, e aquela correspondente a integral de 0 até R_i , por depender essencialmente das características da esfera i , foi denominada de A'_i .

A célula externa é a região esférica do espaço desde o infinito até os contornos das células, conforme figura 1 e desdobrando a primeira integral da equação (18') e considerando o limite de $R_i \rightarrow \infty$ e sendo $n_0(r)$ a densidade de carga nesta região (necessariamente na esfera externa não existem cargas positivas, o que faz com que $p(\vec{r}) = 0$, obtemos

$$c'_0 = \lim_{R \rightarrow \infty} \left[8\pi \int_0^R \frac{r'^2 q(r')}{r} dr' - 8\pi \int_r^R \frac{r' n_0(r')}{r} dr' + 8\pi \int_r^R r' n_0(r') dr' \right] \quad (20)$$

e daí a energia potencial coulombiana num ponto da esfera externa, devido a densidade de carga $n_0(\vec{r})$ é

$$c'_0(\vec{r}) = 8\pi \int_r^\infty r' n_0(r') dr' - \frac{8\pi}{r} \int_r^\infty r'^2 n_0(r') dr' \quad (21)$$

sendo que a primeira integral é nula devido a neutralidade da carga total.

Nas regiões localizadas entre as esferas inscritas e as células, as regiões intermediárias mencionadas anteriormente, a densidade de carga, consistindo somente de cargas negativas, é tomada como independente da posição, isto é, $n_i(\vec{r}) = \bar{n}_i$. Nestas regiões, a equação de Poisson pode ser resolvida facilmente, nos dando

$$c_i(r) = -\frac{4\pi}{3} \bar{n}_i r - \frac{A_{i,1}}{r} + A_{i,0} \quad (22)$$

Quaisquer que sejam os valores das constantes $A_{i,1}, A_{i,0}, A_{i,1}$, o potencial dado pelas equações 19, 21 e 22 satisfaz a equação de Poisson e portanto já cumpre uma parte dos requisitos para tornar U, e portanto E da equação 1, um extremo. A outra parte se refere a continuidade de $c(r)$ e suas derivadas. Para tal, as constantes $A_{i,1}, A_{i,0}$ e $A_{i,1}$ poderão ser ajustadas na superfície de separação de sorte que este requisito também seja cumprido pela função $c(\vec{r})$.

No caso de uma molécula diatômica, representada esquematicamente na figura 1, temos 3 células e portanto uma geometria da forma da figura 2, onde 1, 2 e 3 indicam as células.

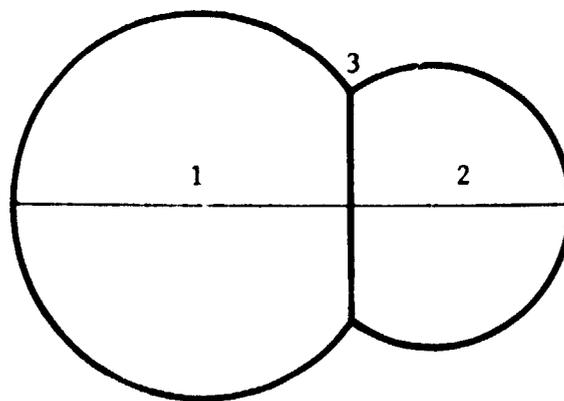


FIGURA 2

Células da molécula diatômica

Neste caso teremos 6 valores de A para serem determinados sendo que 4 deles, $A_{1,0}, A_{1,1}, A_{2,0}$ e $A_{2,1}$ correspondem a expressão (22) e 2 deles, A_1^i e A_2^i correspondem ao potencial nas células inscritas. Os 4 valores de A, mencionados acima, são determinados no MCV, substituindo a equação (22) na expressão (16). Com isto a dependência de U com c passa a ser uma dependência de U com $A_{i,n}$, para $i = 1, 2$, e $n = 0, 1$. Para U ser extremo com respeito a escolha da função c, a equação (13) nos diz que $\frac{\delta U}{\delta c} = 0$, e que no caso se transforma em

$$\frac{\delta U}{\delta A_{i,n}} = 0 \quad n = 0,1 \quad (23)$$

ou seja, num conjunto de 2 equações nas 4 incógnitas $A_{1,0}$, $A_{2,0}$, $A_{1,1}$, e $A_{2,1}$. Pode-se mostrar que as equações obtidas não são independentes e que a equação correspondente a $n = 0$, isto é, $\delta U / \delta A_{i,0} = 0$, pode ser eliminada. Com isto os coeficientes $A_{i,0}$ poderão ser fixados a vontade e o restante dos coeficientes poderão ser obtidos em termos destes parâmetros livres. Uma maneira de fixar um valor conveniente para estes parâmetros livres é impor a continuidade do potencial dado por equação (22) com o potencial da célula externa, dado por equação (21). Uma vez obtido os valores $A_{i,n}$ univocamente desta forma, impõe-se a continuidade do potencial ao se cruzar as esferas inscritas, isto é, a continuidade das equações (22) e (19) para $r = R_i$, e se obtêm os A_i' .

Desta maneira, a expressão do potencial coulombiano $c(\vec{r})$ nas diversas regiões das celas é obtido. Este potencial satisfaz todos os requisitos para que a energia eletrostática U na equação (1) seja um extremo, condições estas que são: continuidade ao se cruzar as diferentes regiões do espaço físico e a satisfação da equação de Poisson.

VI. DETERMINAÇÃO DOS AUTOVALORES

A dependência do funcional da energia global do sistema físico de interesse com respeito a função de onda aparece em dois termos somente da equação (1), no primeiro e no último. A função de onda que torna estes termos um extremo, e portanto a energia E, um extremo, é aquela que satisfaz equações 8 e 9, isto é, as mesmas funções que satisfazem a equação de Schrödinger e que são contínuas com derivadas contínuas ao se cruzar as celas, são também aquelas que tornam o funcional da energia um extremo. Portanto, resolver a equação de Schrödinger equivale a procurar a função de onda ψ_i que torna o funcional especificado na equação (5) ou equação (7) um extremo.

Substituindo na equação (7) a parte do funcional E que depende da função de onda e que são o funcional da energia cinética dado por equação (2) e pelo termo $\int v \rho d\vec{r}$, e denominando este funcional resultante de Λ , obtemos

$$\begin{aligned} \Lambda = & \sum_i \int_{\Omega_i} \psi_i^* (-\nabla^2 + v) \psi_i d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{S_{ij}} f(\psi_i - \psi_j) (\partial_n \psi_j^* - \partial_n \psi_i^*) dS_{ij} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{S_{ij}} f(\psi_i^* + \psi_j^*) (\partial_n \psi_j + \partial_n \psi_i) dS_{ij} - \lambda \sum_i \int \psi_i^* \psi_i d\vec{r} + \lambda \end{aligned} \quad (23)$$

onde a constante λ que aparece isoladamente na equação (23) pode ser ignorada porque estaremos interessados em variações no funcional Λ .

Denominando de

$$\begin{aligned} Q = & \sum_i \int_{\Omega_i} \psi_i^* (-\nabla^2 + v) \psi_i d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{S_{ij}} f(\psi_i - \psi_j) (\partial_n \psi_j^* - \partial_n \psi_i^*) dS_{ij} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{S_{ij}} f(\psi_i^* + \psi_j^*) (\partial_n \psi_j + \partial_n \psi_i) \end{aligned} \quad (24)$$

e

$$N = \sum_i \int \psi_i^* \psi_i d\vec{r} \quad (25)$$

então

$$\Lambda = Q - \lambda N \quad (26)$$

Do cálculo variacional⁽⁸⁾ se sabe que:

a) Os valores estacionários do funcional Λ da equação (26), isto é, os valores de Λ quando ψ_i e λ são tais que $\delta\Lambda = 0$, são todos nulos;

b) Os valores estacionários do funcional

$$\epsilon = \frac{Q}{N} \quad (27)$$

onde Q e N são definidos acima coincide com os valores de λ que tornam da equação (26) um extremo, o mesmo acontecendo para a função de onda.

Nestas condições, resolver a equação de Schrödinger é equivalente a procurar a função de onda que torna o funcional ϵ da equação (27) um extremo. Substituindo os valores de N e Q , obtemos

$$\epsilon \sum_i \int \psi_i^* \psi_i d\vec{r} = \sum_i \int_{\Omega_i} \psi_i^* (-\nabla^2 + v) \psi_i d\vec{r} + \text{termos de superfície} \quad (27')$$

onde os termos de superfície são as somas que aparecem na equação (24)

É comum neste tipo de problema expandir a função de onda ψ_i em termos de um conjunto completo que contenha a simetria do problema, e estabelecer que a função de onda desejada é aquela cujos coeficientes da expansão transformam ϵ da equação (27) num extremo. A representação adequada no MCV, desde que a densidade de carga é esfericamente simétrica, é a representação dos harmônicos esféricos e portanto se assume que na cela i a função de onda é

$$\psi_i = \sum_{\lambda} A_{i\lambda} f_{i\lambda}(r) \quad (28)$$

onde

$$f_{i\lambda}(r) = R_e^{\epsilon\theta}(r) \psi_{\lambda}(\vec{r}) \quad (29)$$

onde o índice λ é o duplo índice l e m do harmônico esférico $Y_\lambda(\vec{r})$ e $R_e^{\epsilon_0}(\vec{r})$ é a solução radial da equação de Schrodinger para a energia ϵ_0 e que é regular na origem. Sem especificar a condição de contorno na superfície das células, o valor ϵ_0 da energia pode em princípio tomar qualquer valor.

Antes de proceder a substituição da equação (28) em (27) é conveniente reescrever equação (24) numa forma mais conveniente, isto é,

$$Q = \sum_i \int_{\Omega_i} \psi_i^* (-\nabla^2 + v) \psi_i d\vec{r} + \sum_{i,j} (1 - \delta_{ij}) \int dS_{ij} (\psi_i \partial_n \psi_j^* + \psi_i^* \partial_n \psi_j) \quad (30)$$

onde os índices i e j correm sobre todas as superfícies do problema e onde foi utilizada a expressão

$$\sum_{S_{ij}} \int dS_{ij} (\psi_i^* \partial_n \psi_i - \psi_i \partial_n \psi_i^*) = 0 \quad (31)$$

que implica numa conservação de corrente. Com isto, equação (27) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \epsilon \sum_i \int_{\Omega_i} \psi_i^* \psi_i d\vec{r} = \sum_i \int_{\Omega_i} \psi_i^* (-\nabla^2 + v) \psi_i d\vec{r} + \sum_{i,j} (1 - \delta_{ij}) \int dS_{ij} (\psi_i \partial_n \psi_j^* + \\ + \psi_i^* \partial_n \psi_j) \end{aligned} \quad (32)$$

Levando em conta a expressão da função de onda ψ_i dada por equação (28) vem

$$\begin{aligned} \epsilon \sum_{i\lambda} \sum_{j\lambda'} A_{i\lambda}^* A_{j\lambda'} \int f_{i\lambda}^* f_{j\lambda'} d\vec{r} = \sum_{i\lambda} \sum_{j\lambda'} A_{i\lambda}^* A_{j\lambda'} \int_{\Omega_i} f_{i\lambda}^* (-\nabla^2 + v) f_{j\lambda'} d\vec{r} + \\ + \sum_{i\lambda} \sum_{j\lambda'} A_{i\lambda}^* H_{i\lambda, j\lambda'} A_{j\lambda'} \end{aligned} \quad (33)$$

onde a matriz $H_{i\lambda, j\lambda'}$ é dada por

$$H_{i\lambda, j\lambda'} = (1 - \delta_{ij}) \int dS_{ij} (f_{j\lambda'} \partial_n f_{i\lambda}^* + f_{i\lambda}^* \partial_n f_{j\lambda'}) \quad (34)$$

A função de onda ψ_i que torna o funcional ϵ na equação (27) ou (33) um extremo é aquela cujos coeficientes $A_{i\lambda}$ são tais que $\partial\epsilon/\partial A_{i\lambda}^* = 0$ para toda cela i e para todo o λ . Esta condição nos leva a partir da equação (33) a expressão

$$\epsilon \sum_{j\lambda'} A_{j\lambda'} \int f_{i\lambda}^* f_{j\lambda'} = \sum_{j\lambda'} A_{j\lambda'} \int f_{i\lambda}^* (-\nabla^2 + v) f_{j\lambda'} d\vec{r} + \sum_{j\lambda'} H_{i\lambda, j\lambda'} A_{j\lambda'} = 0 \quad (35)$$

Os valores de $A_{i\lambda}$ que dão a função de onda desejada são as soluções do sistema de equações lineares

$$\sum_{j\lambda'} \left[\int f_{i\lambda}^* (-\nabla^2 + v) f_{j\lambda'} d\vec{r} + H_{i\lambda, j\lambda'} - \epsilon \int f_{i\lambda}^* f_{j\lambda'} d\vec{r} A_{j\lambda'} \right] = 0 \quad (36)$$

O sistema de equações (36) só tem solução diferente da trivial se o determinante da matriz dos coeficientes $A_{j\lambda'}$ for nulo, isto é,

$$\det \left| \int f_{i\lambda}^* (-\nabla^2 + v - \epsilon) f_{j\lambda'} d\vec{r} + H_{i\lambda, j\lambda'} \right| = 0 \quad (37)$$

A matriz acima pode ser simplificada, utilizando-se da arbitrariedade do parâmetro ϵ_0 da função de onda radial $R_e^{\epsilon_0}(\vec{r})$, e fixando este valor como sendo o valor procurado ϵ que satisfaz a equação (37). Com isto a equação secular se reduz a

$$\sum_{j\lambda'} H_{i\lambda, j\lambda'} A_{j\lambda'} = 0 \quad (36')$$

A desvantagem deste procedimento é que as próprias funções escolhidas para representar as funções de onda solução do problema dependem implicitamente da energia ϵ , que é uma das incógnitas do problema. O que se faz nesta situação é seguir a sugestão de Slater⁽⁹⁾ e levantar uma curva do determinante

$$\det |H_{i\lambda, j\lambda'}| = 0 \quad (37)$$

em função da energia ϵ e determinar os valores de ϵ para os quais a curva corta o eixo da energia. Estes pontos correspondentes ao anulamento do determinante são os valores procurados da energia, e são os autovalores procurados. À guisa de esclarecimento é útil observar que no MCV os autovalores são procurados pesquisando-se os zeros, não do $\det |H|$, mas os zeros do $(\text{tr} H^{-1})^{-1}$, isto é, os zeros do inverso do traço do inverso do matriz H da equação (34) pois quando $(\text{tr} H^{-1})^{-1} = 0$ necessariamente $\text{det} H = 0$.

VII - PROCEDIMENTO GERAL

O processo de determinação da energia global E , na equação 1, para uma dada molécula diatômica, é feito, seguindo os seguintes passos:

a) Assume-se uma densidade de carga de partida.

Para cada átomo da molécula diatômica uma densidade de carga $n(\vec{r})$ da forma da equação (14) é assumida. Devem ser fornecidos os parâmetros δ_2 e carga eletrônica Z de cada átomo da molécula. A partir daí o programa gera uma densidade de carga esfericamente simétrica dentro de cada esfera inscrita, tomando uma média esférica da soma das densidades da forma da equação (14). Na região entre as esferas inscritas e as células a densidade de carga é constante.

b) Determina-se a contribuição do termo do exchange.

Na equação (3) o parâmetro α do termo do exchange deve ser fornecido para cada átomo da molécula. Os valores de α variam de átomo para átomo e vão desde o valor $\alpha = 2/3$, até $\alpha = 1$, sendo seus valores tabelados⁽¹⁰⁾. Tendo já a densidade de carga $n(r)$ então a equação (3) nos fornece $E_x(n)$ que é a contribuição da energia do exchange à energia global E na equação (1).

c) Calcula-se o potencial coulombiano $c(\vec{r})$.

Uma vez estabelecida uma densidade de carga $n(\vec{r})$, o potencial coulombiano $c(\vec{r})$ é obtido através das equações (19), (21) e (22), que são soluções da equação de Poisson. As constantes A 's são determinadas de uma maneira unívoca e com isto se obtém $c(\vec{r})$ para todos os pontos do espaço.

d) Obtém-se a energia eletrostática.

A energia eletrostática do problema, que é o termo $U - S$ na equação 1, é imediatamente determinada uma vez conhecida a densidade de carga e o potencial coulombiano em todos os pontos, conforme se nota através da equação (15) ou equação (16)

e) Calcula-se o potencial v , ou o potencial de um elétron.

Uma vez obtido o potencial coulombiano $c(\vec{r})$ em todos os pontos e a energia do exchange, o potencial de um elétron $v(\vec{r})$ é imediatamente determinado a partir da equação (11), utilizando-se o resultado da equação (12).

f) Monta-se a matriz $H_{i\lambda, j\lambda'}$.

Com o potencial $v(\vec{r})$ as funções de onda $R_\ell^\epsilon(\vec{r})$ são determinadas a partir da solução da equação de onda radial

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + v_i(\vec{r}) - \epsilon \right) p_{i\ell}(\vec{r}) = 0 \quad (38)$$

onde $rR_\ell^\epsilon = p_\ell(\vec{r})$. Tal equação é resolvida numericamente pelo método de Numerov numa rede de pontos previamente determinados sobre as celas. Com as funções de onda radiais se pode construir as funções básicas $f_{i\lambda}(\vec{r})$ para expansão da função de onda do problema, conforme equação (28). Para cada cela i , os valores de ℓ e m , isto é, de λ , devem ser fornecidos, assim como deve ser fornecido a componente do momento angular total ao longo do eixo da molécula, que é um dos números quânticos que caracteriza o estado ψ_i da molécula na cela i . Os valores de ℓ e m não devem necessariamente ser grandes, visto que com ℓ da ordem de 3 ou 4 se obtém na maioria dos casos uma boa representação da função de onda. Na verdade, no MCV a representação da função de onda na equação (28), é feita somente pela soma sobre os valores de ℓ , indo desde $\ell = 0$ até o valor fornecido. Esta soma em cada cela determina a dimensão da matriz $H_{i\lambda, j\lambda'}$, conforme equação (34). É de se notar que esta matriz, não apresenta elementos ao longo da diagonal e que fora da diagonal o número de termos está essencialmente ligado aos graus de liberdade das celas, isto é, ao número de termos na expansão (28). Em seguida a matriz é invertida, é calculado o traço da matriz inversa e o inverso do traço da matriz inversa é determinado para uma série de valores de ϵ na equação (38). Para cada valor de ϵ , começando com um valor inicial $\epsilon_{\text{inicial}}$, que deverá ser fornecido pelo usuário, até um valor final ϵ_{final} , valor este que também deverá ser fornecido, em passos $\Delta\epsilon$ também fornecido, a matriz $H_{i\lambda, j\lambda'}$ é montada e o inverso do traço da matriz inversa é calculado e seu valor é verificado se é nulo ou não. O valor de ϵ para o qual o inverso do traço do inverso da matriz é nulo e corresponde a uma derivada decrescente em relação a ϵ , é um autovalor procurado. Este autovalor obtido é o autovalor do estado molecular, estado este caracterizado

pelo único número quântico molecular utilizado que é a componente do momento angular total ao longo do eixo da molécula. Entretanto qualquer confusão na caracterização do verdadeiro nível molecular é sanada por uma escolha criteriosa dos valores $\epsilon_{\text{inicial}}$ e ϵ_{final} , isto é, do intervalo em que se procura o nível molecular. Uma vez determinado o autovalor, o procedimento usual seria voltar na equação (36), substituir o autovalor em contrado e obter os coeficientes $A_{i\lambda}$ da expansão e daí sair com a função de onda do estado. O MCV, entretanto, não segue este caminho, mas procede no sentido de obter não $A_{i\lambda}$ mas sim os produtos $A_{i\lambda}^* A_{j\lambda}$, produtos estes que são proporcionais ao inverso da matriz, $H_{i\lambda, j\lambda}^{-1}$, para os valores de ϵ próximos aos autovalores. O mesmo critério é seguido na busca dos outros níveis de energia da molécula.

g) Determina-se a energia global da molécula.

Neste estágio dos cálculos tem-se todos os elementos para se calcular a energia global da molécula correspondente a densidade de carga assumida logo no início, no item a). Deve-se observar que a verdadeira função de onda do problema é contínua com derivadas contínuas e portanto a parte do funcional da energia cinética que contém os termos de superfície são nulos e agrupando os termos do operador $-\nabla^2$ da energia cinética com o termo $\int \rho d\vec{r}$ da equação (1), se obtém

$$E = \sum_i \epsilon_i + E_x + U-S - \int \rho d\vec{r} \quad (1')$$

Na expressão (1') todos os termos já foram calculados a partir densidade de carga inicial e a soma sobre ϵ_i é a soma sobre todos os autovalores da molécula. O valor obtido para a energia dos estados moleculares e o valor resultante da energia global E da equação (1'), neste estágio dos cálculos, se diz ser estes valores destas quantidades na primeira iteração.

h) Usa-se autoconsistência.

A partir do item f, quando se obtém o produto dos coeficientes $A_{i\lambda}^* A_{j\lambda}$, ou como é usual quando se obtém a função de onda, é imediato obter-se a densidade de carga correspondente, isto é,

$$\rho = \sum_i \psi_i^* \psi_i = \sum_i n_i \psi_i^* \psi_i$$

ocupados qualquer

onde n_i é a ocupação dos estados. De posse desta densidade de carga, volta-se ao ítem a acima e com ela inicia-se todo o ciclo novamente. O processo continua, iteração após iteração até que uma convergência aceitável se ja atingida.

VIII. CARTÕES DE ENTRADA DO MCV

Este setor tem por finalidade facilitar o usuário do método celular variacional na operação do programa computacional.

Antes de apresentar a ordem e o significado dos cartões de entrada é necessário lembrar que o método variacional é iterativo, e portanto é conveniente desenvolver critérios de convergência para os resultados obtidos (diferenças entre energias globais, potenciais e de autovalores de duas iterações consecutivas). Um critério realista pode ser definido sobre a energia global do sistema diatômico em função da distância dos núcleos, mas obviamente, não podendo abandonar a convergência no potencial e autovalores. O critério utilizado normalmente subdivide-se em 3 ítems:

a) Convergência da energia global do sistema pelo menos na ordem duplamente inferior à grandeza a ser calculada (Energia de ionização).

b) Convergência nos autovalores de energia (orbitais moleculares) em ordem inferior a do item a.

c) Convergência no potencial até respeitar itens anteriores.

CARTÃO 1 FORMAT (I3, 5F10.7, 3F5.1, 4I3)

Lê NPON, A(1), A(2), C(1), C(2), RO, Z(1), Z(2), Z(3), NUMPOT, ITEFIM,
NSUPER

- NPON: número de pontos de integração sobre as superfícies das células e do disco descritos no Capítulo III.

- A(1), A(2), C(1), C(2), RO - parâmetros que definem a geometria das células, conforme Figura 1.
- Z(1), Z(2), Z(3) - Z(1) e Z(2) são respectivamente os números atômicos dos átomos das celas 1 e 2, e Z(3) (normalmente tomado como maior entre Z(1) e Z(2)) serve apenas para definir a rede de pontos na região 3.
- NUMPOT - define o valor da 1ª iteração que será realizada.
- ITEFIM - define o valor da última iteração que será realizada.

Ex: Suponhamos que queiramos efetuar 5 iterações autoconsistentes a partir da 7ª iteração. Assim, efetuaremos as iterações 7, 8, 9, 10, 11. Obviamente, deve-se ter no arquivo os potenciais das iterações anteriores à sétima. Neste caso, fazemos

NUMPOT = 7
ITEFIM = 11

- NSUPER - número de pontos de integração sobre as superfícies das esferas inscritas das regiões 1, 2, e 3 para o cálculo do funcional de energia eletrostática.

CARTÃO 2 Variável de controle "KONT" (FORMAT (A4))

Nesta etapa a variável KONT pode ser: "TFER", "ANTE", "CARO", " ".
Caracterizaremos pelos índices a, b, c, d (Exemplo: 2a1, 2a2, 2a3 ..., 2b1, 2b2, 2b3 ...) os conjuntos de cartões que devem ser lidos a partir da leitura da variável KONT.

CARTÃO 2a KONT = TFER

KONT igual a TFER significa que o potencial inicial será construído de acordo com a teoria desenvolvida no Capítulo IV. Desta forma, é necessário fornecer os parâmetros que determinam o potencial de entrada.

CARTÃO 2a1 FORMAT (4F8.4)

Lê ZN(1), DEL(2.1), ZN(2), DEL(2.2)

- ZN(1) e ZN(2) - quantidade de carga eletrônica correspondente a cada átomo da molécula.

- DEL(2.1) e D(2.2) são parâmetros que definem as densidades eletrônicas atômicas para cada centro de integração da molécula diatômica. (Veja Ca pítulo IV).

CARTÃO 2a2

Lê novamente a variável KONT.

Neste estágio KONT pode assumir os valores "FIM", "CARO", " " " .

- "FIM" - a execução do programa é finalizada após gravar em disco o po tencial de partida.
- "CARO" - a corrida está programada para gerar um caroço eletrônico em cada átomo - onde se supõe que os eletrons envolvidos não participem da ligação molecular (são mantidas as características atômicas).
- " " - o programa segue normalmente a fim de realizar a primeira ite ração.

CARTÃO 2b KONT = ANTE

Esta opção significa que o programa construirá o potencial de partida via interpolação de um potencial arquivado.

Ex: Potencial de partida para molécula de FLUORINE (F₂) com distância in ternuclear 2.68 u.a. à partir do potencial convergido da distância 7.5 u.a.

Para adaptar o potencial antigo arquivado para a nova rede o programa lê informações geométricas da rede antiga.

CARTÃO 2b1 FORMAT (3(2I4, E15.7))

Lê (KNORM (K), KFIM (K), HINI (K), K = 1,3)

- KNORM (K) - Índice da rede de pontos que a faz coincidir com as superfí cies esféricas inscritas nas celas 1 e 2.
- 442 - KNORM (3) - Índice da rede de pontos que a faz coincidir com a su perfície da esfera externa (região 3).
- KFIM (1), KFIM (2), 442 - KFIM (3) - número de pontos da rede dentro das células 1, 2 e 3.

- HINI (1), HINI (2), HINI (3) - passo que define a rede de pontos das células 1, 2 e 3.

CARTÃO 2b2

Lê novamente a variável KONT (informações idênticas às do item 2a2).

CARTÃO 2c KONT = "CARO"

A corrida está preparada para gerar um caroço eletrônico em cada átomo a partir de um potencial obtido pelas iterações anteriores.

CARTÃO 2d KONT = " "

O programa segue normalmente a fim de realizar a iteração de número NUMPOT (as NUMPOT-1 iterações encontram-se arquivadas no disco).

Nesta etapa os próximos cartões que se seguem coincidem para todas as opções da variável KONT (excepcionalmente quando KONT = FIM).

CARTÃO 3 FORMAT (6F8.4, 2I3)

Lê ONICID, ALFEXC(1), ALFEXC(2), ALFEXC(3), FAÇÃO, PEVIA, MDF, MUFTIN

- ONICID - ionicidade da molécula
- ALFEXC(1), ALFEXC(2), ALFEXC(3) - são os fatores alfas do potencial de exchange para cada uma das células.
- PACAO e PEVIA - são fatores de mistura dos potenciais das duas últimas iterações (entrada e saída de cada uma delas) para criar o potencial de entrada de uma nova iteração.
- MDF - se for maior do que quatro aciona subrotina que escolhe automaticamente os fatores de mistura de potenciais (variáveis FRACAO e PREVIA). Caso contrário, a mistura será realizada de acordo com as variáveis PACAO e PEVIA.
- MUFTIN - se for diferente de zero a densidade de carga é feita igualmente mulffin - tin nas três regiões não esfericamente simétricas. Caso contrário, as regiões mencionadas terão diferentes densidades mulffin - tin.

CARTÃO 4 FORMAT (2I3)

Lê NUMORB, INSCREV

- NUMORB - número de estados (ou grupo de estados).
Devemos entender por estado ou grupo de estados como sendo o conjunto de orbitais (eventualmente apenas um orbital) descrito pelos três próximos cartões.
- INSCREV - se for diferente de zero o potencial inicial de cada iteração será impresso na listagem

CARTÃO 5 FORMAT (5I3)

Lê MAG, MAX(1), MAX(2), MAX(3), IPAR

- MAG = $m + 1$, onde m é valor absoluto da projeção do momento angular sobre o eixo internuclear. É bom lembrar que valores de $|m| = 0, 1, 2 \dots$ correspondem respectivamente a orbitais moleculares $\sigma, \pi, \delta \dots$
- MAX(IC) = $\ell_{\text{MAX(IC)}} + 1$, onde $\ell_{\text{MAX(IC)}}$ corresponde à harmônica esférica de maior momento angular da expansão da função de onda na célula IC (1, 2 ou 3).
- IPAR - se IPAR for número do intervalo $10 < \text{IPAR} < 39$ significa que a solução da equação de Schrodinger far-se-á levando-se em conta que o estado mantém as características atômicas. Podemos subdividir este intervalo como se segue:
De 10 até 19 refere-se a cela 1
De 20 até 29 refere-se a cela 2
De 30 até 39 refere-se a moléculas homonucleares

Por exemplo: IPAR = 21 significa que a função atômica possui apenas um zero e se encontra centrada na célula 2.

- IPAR = -1, 0, 1 significa que a solução da equação de Schrodinger será feita via método celular.
- IPAR = 0 significa que o orbital em questão será calculado para uma molécula de átomos diferentes.

- IPAR = ± 1 significa que a função de onda que caracteriza o estado a ser calculado possui simetria de inversão espacial (+ 1 é a simetria g e - 1 é a simetria u).

CARTÃO 6 FORMAT (3F11.4)

Lê EINI, EFIM, EPAS

EINI e EFIM - definem o intervalo de energia o qual se supõe pertencer o nível de energia do orbital procurado.

EPAS - passo da rede de energias

CARTÃO 7 FORMAT (I3, F10.7)

Lê NUMNINV, OCUPAC

NUMNINV - é o número de orbitais que devem ser encontrados no intervalo de energia descrito pelo cartão 6.

OCUPAC - é a ocupação eletrônica do orbital em questão.

O conjunto de cartões 5, 6 e 7 devem aparecer tantas vezes quanto for o valor da variável NUMORB.

REFERÊNCIAS

- (1) L.G. FERREIRA and JOSÉ R. LEITE, Phys. Rev. A, 18, 335, 1978.
- (2) L.G. FERREIRA and JOSÉ R. LEITE, Phys. Rev. A, 20, 689, 1979.
- (3) H. SCHOSSER and P.M. MARCUS, Phys. Rev. 131, 2529 (1963).
- (4) W. KOHN and L.J. SHAM, Phys. Rev. 140, A1133 (1964)
- (5) L.G. FERREIRA, Manual e Programas, S. Paulo, Agosto 1979, cap.IV, pag. 10.
- (6) MARCO A.P. LIMA and LUIZ G. FERREIRA, Phys. Rev. A, 22, 343, 1980.
- (7) Vide ref. (5), cap. IV, pag. 26.
- (8) E.C. KEMBLE, "The Fundamental Principles of Quantum Mechanics", McGraw Hill, 1937, p. 130.
- (9) SLATER J.C., Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- (10) SLATER J.C., "The Self Consistent Field for Molecules and Solids", McGraw Hill (1974).

