

ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO

NILDO LOIOLA DIAS

TESE SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO
DE FÍSICA, COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA - 1932

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

D533e Dias, Nildo Loiola.

Estudo da estabilidade dos orbitais naturais de transição / Nildo Loiola Dias. – 1982.

81 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1982.

Orientação: Prof. Dr. Orville Wayne Day Junior.

1. Ondas de Spin. 2. Elétrons. I. Título.

CDD 530

"ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS ORBITAIS NATURAIS DE
TRANSIÇÃO"

D
530
D533e

N. Cham.: D 530 D533e
Autor: Dias, Nildo Loiola
Título: Estudo da estabilidade dos



606820 Ac. 15291

BCF

Nildo Loiola Dias

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para
a obtenção do Grau de Mestre em Física.

Comissão Julgadora:

~~Orville Wayne Day Junior~~ (UFC)

~~Sylvio Roberto Accioly Canuto~~ (UFPE)

~~Julio Auto Neto~~ (UFC)

Aprovada em, 18 de Março de 1982.

UFC/BU/BCF 02/06/1997



R606820 rais de transicao.

C349780

530 D533e

À minha esposa Enah e minhas filhas Nilena e Priscila.

A G R A D E C I M E N T O S

- Ao Professor Orville Wayne Day Junior pelas suas valiosas sugestões, críticas, orientação e incentivo na execução deste trabalho;

- Ao Professor Joaquim Haroldo Ponte, Chefe do Departamento de Física;

- Aos colegas Euclimar e Maurício pela valiosa ajuda nos programas do computador;

- Ao Núcleo de Processamento de Dados da Universidade Federal do Ceará;

- A Srta. Fátima, pelo excelente trabalho de datilografia;

- A minha esposa Enah, pelo apoio, incentivo e compreensão;

Esta tese foi financiada, em parte, pelo Conselho Nacional de Pesquisas - CNPq e Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP.

A B S T R A C T

Various wavefunctions for the 4-electron systems, Li^- , Be and B^+ are obtained. For each one of these wavefunctions the F operator is determined. The eigenfunctions of this operator, one-particle functions called Natural Transition Orbitals, represent the occupied orbitals of the electrons. These orbitals are obtained for each operator F . A comparative study is then made of the stability of the Natural Transition Orbitals of s -type in relation to the corresponding Natural Spin Orbitals (eigenfunctions of the first-order density matrix) from the corresponding wavefunctions.

R E S U M O

Construímos várias funções de onda para os sistemas de 4 elétrons: Li^- , Be e B^+ . Para cada uma dessas funções de onda determinamos o operador F cujas autofunções, funções de uma partícula chamadas de Orbitais Naturais de Transição, representam os orbitais de ocupação dos elétrons. Usamos cada operador F para obtermos os Orbitais Naturais de Transição. Fazemos então, um estudo comparativo da estabilidade dos Orbitais Naturais de Transição do tipo s em relação aos correspondentes Orbitais Spin Naturais (autofunções da matriz densidade de primeira ordem) obtidos com as mesmas funções de onda.

I N D I C E

	página
Agradecimentos	i
Abstract	ii
Resumo	iii
INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 1 - MATRIZ DENSIDADE	03
1.1. Definição	03
1.2. Propriedades	05
1.3. Orbitais Spin Naturais	07
CAPÍTULO 2 - MÉTODOS DE CAMPO AUTOCONSISTENTE	09
2.1. As Equações de Hartree-Fock (HF).....	09
2.2. As Equações de Hartree-Fock em Termos da Matriz Densidade	14
2.3. O Método de Campo Autoconsistente para Multiconfiguração (MC-SCF).....	16
CAPÍTULO 3 - O OPERADOR F	21
3.1. Derivação do Operador F	21
3.2. Redução do Operador F ao operador de HF.....	28
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E CONCLUSÕES	32
4.1. Computação e Resultados	32
4.2. Discussão e Conclusões	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

LISTA DE FIGURAS

FIGURAS		Página
1	Orbitais tipos de Li^{-1}	38
2	Orbitais tipos de Li^{-2}	39
3	Orbitais tipos de Li^{-3}	40
4	Orbitais tipos de $Be1$	41
5	Orbitais tipos de $Be2$	42
6	Orbitais tipos de $Be3$	43
7	Orbitais tipos de $Be4$ (NSO)	44
8	Orbitais tipos de $Be4$ (NT0)	45
9	Orbitais tipos de $Be5$ (NSO)	46
10	Orbitais tipos de $Be5$ (NT0)	47
11	Orbitais tipos de B^{+1}	48
12	Orbitais tipos de B^{+2}	49
13	Orbitais tipos de B^{+3}	50

LISTA DE TABELAS

TABELA		Página
1	Funções de Onda	51
2	Parâmetros STO de Sabelli e Hünze	53
3	Parâmetros STO de Watson	54
4	Coefficientes dos Orbitais da Base para Li (Li^{-1} , Li^{-2} e Li^{-3}); Be (Be_1 , Be_2 e Be_3) e B^+ (B^{+1} , B^{+2} e B^{+3})	55
5	Coefficientes dos Orbitais da Base para Be_4	58
6	Coefficiente dos Orbitais da Base para Be_5	59
7	Funções de Onda Li^{-1} , Be_1 e B^{+1}	60
8	Funções de Onda Li^{-2} , Be_2 e B^{+2}	61
9	Funções de Onda Li^{-3} , Be_3 e B^{+3}	63
10	Função de Onda Be_4	70
11	Função de Onda Be_5	73
12	Produtos Escalares entre os Orbitais tipo s para o íon Li^{-}	77
13	Produtos Escalares entre os Orbitais tipo s para o Be	78
14	Produtos Escalares entre os Orbitais tipo s para o íon B^+ .	79

I N T R O D U Ç Ã O

A aplicação de métodos autoconsistentes ao movimento de elétrons nos átomos, já era tentada por volta de 1920 com base na velha mecânica quântica. Hartree, (HARTREE, 1928) usando a mecânica quântica nas relações de causa-efeito, desenvolveu uma teoria de campo autoconsistente para átomos.

A teoria de campo autoconsistente intuitivamente desenvolvida por Hartree, em sua origem, foi simultaneamente derivada de maneira formal por Slater, (SLATER, 1928) e Gaunt (GAUNT, 1928).

Mais tarde, percebeu-se que a função de onda formada por um produto simples de funções de uma partícula utilizada na derivação das equações de Hartree não estava correta, pois não levava em conta o fato de que os elétrons são partículas indistinguíveis. A aplicação de uma função de onda anti-simétrica ao problema de N elétrons foi feita independentemente por Slater (SLATER, 1929; 1930) e Fock, (FOCK, 1930) e levou ao desenvolvimento do método conhecido como método de campo autoconsistente Hartree-Fock.

O método de campo autoconsistente de Hartree-Fock é uma aproximação para a determinação de funções de onda e energias de sistemas atômicos. Tal método é também usado na teoria molecular e na teoria do Estado Sólido. Além de fornecer grandezas físicas que dependam da densidade com boa aproximação, os autovalores e autofunções do operador Hartree-Fock podem ser associados às energias de ionização e aos orbitais de ocupação dos elétrons. Entretanto, o método Hartree-Fock não leva em conta a correlação.

Para incluir-se a correlação faz-se uso do método de

campo autoconsistente para multiconfigurações que determina uma função de onda de boa qualidade. - Todavia, não podemos interpretar tal função de onda de uma maneira simples como HF.

Com o Operador F (MATOS, 1981), temos as energias de ionização, os orbitais de ocupação e recuperamos em parte ou na totalidade (dependendo da função de onda), a energia de correlação não levada em conta por Hartree-Fock.

Neste trabalho utilizamos 11 funções de onda que incluem diferentes quantidades de energia de correlação. Para cada função de onda calculamos o operador F e obtemos suas autofunções, os Orbitais Naturais de Transição (NTO). Fazemos então um estudo comparativo da estabilidade de tais orbitais (somente do tipo s) em relação aos correspondentes Orbitais Spin Naturais (LOWDIN, 1955) obtidos com as mesmas funções de onda.

CAPÍTULO 1

MATRIZ DENSIDADE

A matriz densidade, que foi introduzida originalmente em Física Estatística, tem sido utilizada em problemas mecânico-quânticos de N -elétrons tais como: átomos, moléculas e cristais.

Muitas grandezas físicas desses sistemas podem ser calculadas com a introdução de algumas matrizes de baixa ordem, sem se fazer referência às funções de onda dos mesmos. Por exemplo, a energia de um sistema de partículas que interagem duas a duas é completamente determinada pela matriz densidade de segunda ordem.

Neste Capítulo fazemos uma apresentação breve da teoria das matrizes de densidade: daremos a definição, citaremos algumas de suas propriedades mais importantes e introduziremos o conceito de orbital natural.

1.1. Definição

Define-se, para um sistema de N partículas idênticas caracterizado pela função de onda normalizada ψ , uma série de matrizes densidade de várias ordens:

e uma outra dentro de um volume dv_2 em torno do ponto x_2 com as partículas restantes tendo posições e spin arbitrários, etc.

1.2 - Propriedades

i) As matrizes densidade são hermitianas

$$\begin{aligned} \Gamma^{(p)}(x|x') &= \binom{N}{p} \int \psi(xy) \psi^*(x'y) dy \\ &= \left[\binom{N}{p} \int \psi(x'y) \psi^*(xy) dy \right]^* = \Gamma^{(p)*}(x'|x) \quad (1-2) \end{aligned}$$

x denota o conjunto x_1, \dots, x_p e y denota o conjunto x_{p+1}, \dots, x_N , de coordenadas das partículas.

ii) Traço finito:

$$\begin{aligned} \text{tr} \Gamma^{(p)}(x|x) &= \int \Gamma^{(p)}(x|x) dx \\ &= \binom{N}{p} \int \psi(xy) \psi^*(xy) dx dy \\ &= \binom{N}{p} \langle \psi | \psi \rangle \\ &= \binom{N}{p} \end{aligned}$$

iii) O produto:

$$\int f^*(x) T^{(p)}(x|x') f(x') dx' dx$$

é não negativo, pois:

$$\begin{aligned} \int f^*(x) T^{(p)}(x|x') f(x') dx' dx &= \\ &= \binom{N}{p} \int f^*(x) \psi(x,y) \psi^*(x',y) f(x') dx' dx dy \end{aligned}$$

fazendo

$$v(y) = \int f^*(x) \psi(x,y) dx$$

temos :

$$\begin{aligned} \int f^*(x) T^{(p)}(x|x') f(x') dx' dx &= \\ &= \binom{N}{p} \langle v(y) | v(y) \rangle \geq 0 \end{aligned}$$

(1-3)

iv) Relação entre a matriz de ordem $p-1$ e a matriz de ordem p :

$$T^{(p-1)}(x'_1, x'_2, \dots, x'_{p-1} | x_1, x_2, \dots, x_{p-1}) =$$

$$= \frac{\gamma}{N+1-\gamma} \int T^{(p)}(x'_1, x'_2, \dots, x'_{p-1}, x_p | x_1, x_2, \dots, x_{p-1}, x_p) dI_p$$

(1-4)

1.3 - Orbitais Spin Naturais

Os orbitais spin naturais, (Natural Spin Orbitals; NSO) (LÖWDIN, 1955), são definidos como sendo as autofunções de um operador integral cujo núcleo é a matriz densidade de primeira ordem, ou seja:

$$\int \gamma(x, x') \phi_i(x') dx' = n_i \phi_i(x)$$

(1-5)

ϕ_i é o i -ésimo NSO e n_i é o respectivo número de ocupação.

Os números de ocupação satisfazem a relação $0 < n_i < 1$ e de acordo com a propriedade i):

$$\sum_i n_i = N$$

Os orbitais spin naturais são de grande importância devido serem os orbitais que fornecem uma expansão de configurações de mais rápida convergência. Por configuração queremos dizer uma combinação linear de determinantes do tipo:

$$\Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (1-6)$$

chamado de determinante de Slater. A combinação linear destes determinantes deve ser simetricamente adaptada, isto é, deve possuir as simetrias do estado descrito pela função de onda, tais como: L^2 , L_z , S^2 , S_z .

CAPÍTULO 2

MÉTODOS DE CAMPO AUTOCONSISTENTE

Neste Capítulo fazemos um resumo do método de campo autoconsistente de Hartree-Fock e do método de campo autoconsistente para multiconfigurações.

O método de Hartree-Fock tem sido utilizado com sucesso em muitas áreas da mecânica quântica tais como: Física Atômica, Física Molecular e Estado-Sólido.

Na aproximação Hartree-Fock o movimento de cada elétron é descrito como sendo feito na presença de um potencial médio criado pelos $(N-1)$ elétrons restantes. Tal aproximação negligencia a repulsão instantânea entre pares de elétrons. A contribuição para a energia total devida a repulsão instantânea dos elétrons é chamada de energia de correlação.

Para incluir-se a correlação, faz-se uso do método de campo autoconsistente para multiconfigurações que determina uma função de onda de boa qualidade formada por uma soma de determinantes de Slater.

2.1. As Equações de Hartree-Fock (HF)

Para um sistema atômico com N elétrons, o hamiltoniano, não relativístico em unidades atômicas é dado por:

$$H = \sum_{i=1}^N h(x_i) + \sum_{j>i} \sum_{i=1}^N V(x_i, x_j) \quad (2-1)$$

onde

$$h(x_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (2-2)$$

e

$$V(x_i, x_j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (2-3)$$

Z é o número atômico, r_i é a distância do elétron i ao núcleo e r_{ij} é a distância entre o elétron i e o elétron j .

A energia do sistema é dada por:

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2-4)$$

Para o estado fundamental esta energia é calculada fazendo-se uso do método variacional.

O sucesso do método variacional depende principalmente da escolha da função de onda ψ , usada como aproximação inicial. Hartree propôs uma função de onda aproximada, formada por um produto de funções de uma partícula, (HARTREE, 1928),

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \Psi_1(x_1) \Psi_2(x_2) \dots \Psi_N(x_N) \quad (2-5)$$

A escolha da função de onda feita por Hartree, não levou em conta o fato de que os elétrons são partículas indistinguíveis que obedecem à estatística de Fermi-Dirac. A função de onda ψ deve ser anti-simétrica, isto é,

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, x_N) \quad (2-6)$$

A função de onda anti-simétrica mais simples foi originalmente sugerida por Heisenberg, (HEISENBERG, 1926), e Dirac, (DIRAC, 1926), e aplicada ao problema de N elétrons por Slater, (SLATER, 1929, 1930) e Fock, (FOCK, 1930). Tal função pode ser escrita na forma de um determinante:

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2-7)$$

chamado determinante de Slater onde

$$\phi_i(x) = \Psi_i(x) \begin{cases} \alpha \\ \text{ou} \\ \beta \end{cases}$$

são os chamados orbitais-spin; x representa as coordenadas de espaço e α ou β as de spin. O fator $(N!)^{-1/2}$ normaliza ψ quando os orbitais-spin formam um conjunto ortonormal:

$$\int \phi_i^*(x) \phi_j(x) dx = \delta_{ij} \quad (2-8)$$

Usando o hamiltoniano (2-1) e a função de onda (2-7); a energia (2-4) será dada por:

$$E = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{j>i} \sum_{i=1}^N (U_{ij} - K_{ij}) \quad (2-9)$$

onde

$$H_i = \langle \phi_i(x') | h(x') | \phi_i(x') \rangle \quad (2-10)$$

$$U_{ij} = \langle \phi_i(x') \phi_j(x'') | v(x'x'') | \phi_i(x') \phi_j(x'') \rangle \quad (2-11)$$

e

$$K_{ij} = \langle \phi_j(x'') \phi_i(x') | v(x'x'') | \phi_i(x'') \phi_j(x') \rangle \quad (2-12)$$

As integrais (2-10), (2-11) e (2-12) representam, respectivamente, os valores médios dos operadores de um elétron do Hamiltoniano, as integrais de Coulomb e as integrais de troca devido a anti-simetria da função de onda, equação (2-7).

A solução variacional da equação de Schrödinger,

$$H\Psi = E\Psi \quad (2-13)$$

com a energia escrita em (2-9) (veja por exemplo (BLINDEP, 1965)) resulta:

$$F^{HF} \phi_i(x) = \epsilon_i \phi_i(x) \quad ; \quad i = 1 \dots N \quad (2-14)$$

onde

$$F^{HF} = h(x) + \sum_{j>i} \int \phi_j^*(x') V(xx') \phi_j(x') dx' - \sum_{j>i} \int \phi_j(x') V(xx') P_{ij} \phi_j(x') dx' \quad (2-15)$$

que é conhecido como o operador de Hartree-Fock. P_{ij} é o operador que permuta o orbital i pelo orbital j .

As equações (2-14) são resolvidas por aproximações sucessivas. Toma-se como partida um conjunto de N orbitais-spin ϕ_i e calcula-se a soma:

$$\sum_{j>i} \int \phi_j^*(x') V(xx') \phi_j(x') dx' - \sum_{j>i} \int \phi_j^*(x') V(xx') P_{ij} \phi_j(x') dx' \quad (2-16)$$

Substituindo-se (2-16) em (2-14) obtêm-se um conjunto de N equações, agora independentes, com o qual determina-se as funções ϕ_i em primeira aproximação. Com estas funções ϕ_i , determinadas em primeira aproximação, calcula-se novamente a soma (2-16) que usada em (2-14) fornece um novo conjunto de funções ϕ_i em segunda aproximação.

Se o processo convergir, continua-se até obter-se um potencial autoconsistente com as funções ϕ_i .

Cada autovalor ϵ_i de (2-14) é interpretado como a energia do elétron no estado i . A soma de todos os ϵ_i não representa a energia total do sistema, porque na soma conta-se uma vez as energias cinéticas e de interação com o núcleo e duas vezes a energia das interações mútuas. Para obter-se a energia total soma-se mais uma vez as energias cinéticas e de interação com o núcleo e divide-se por 2.

$$E = \frac{1}{2} \sum_i (\epsilon_i + H_i) \quad (2-17)$$

2.2 - As Equações de Hartree-Fock em Termos da Matriz Densidade

Substituindo-se o hamiltoniano, equação (2-1) na expressão para a energia (2-4) obtêm-se:

$$E = \sum_{i=1}^N \int \Psi^*(x_1 \dots x_N) h(x_i) \Psi(x_1 \dots x_N) dx_1 \dots dx_N + \\ + \sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^N \int \Psi^*(x_1 \dots x_N) V(x_i x_j) \Psi(x_1 \dots x_N) dx_1 \dots dx_N \quad (2-18)$$

que, com a introdução da função delta de Dirac, pode ser escrita da seguinte maneira,

$$E = \int dx'_1 dx_1 \delta(x_1 - x'_1) h(x_1) N \int \Psi^*(x'_1 \dots x_N) \Psi(x_1 \dots x_N) dx_2 \dots dx_N + \\ + \int dx_1 dx_2 V(x_1 x_2) \binom{N}{2} \int \Psi^*(x_1 \dots x_N) \Psi(x_1 \dots x_N) dx_3 \dots dx_N$$

(2-19)

usando-se as matrizes densidade de primeira e segunda ordem (1-1) na equação acima vem:

$$E = \int dx'_1 dx_1 \delta(x_1 - x'_1) h(x_1) \rho(x_1 | x'_1) + \int dx_1 dx_2 V(x_1 x_2) T(x_1 x_2 | x_1 x_2)$$

(2-20)

Para um cálculo Hartree-Fock as matrizes densidade de primeira e segunda ordem podem ser escritas como:

$$\rho(x_1 | x'_1) = \rho(x_1 | x_1) = \sum_{i=1}^N \psi_i(x_1) \psi_i^*(x'_1)$$

(2-21)

e

$$T(x_1 x_2 | x_1 x_2) = \frac{1}{2} \left\{ \rho(x_1 | x_1) \rho(x_2 | x_2) - \rho(x_1 | x_2) \rho(x_2 | x_1) \right\}$$

(2-22)

que substituindo-se na equação (2-20), dá:

$$E = \int dx'_1 dx_1 \delta(x_1 - x'_1) h(x_1) \rho(x_1 | x'_1) + \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 V(x_1, x_2) x$$

$$x \left\{ \rho(x_1 | x_1) \rho(x_2 | x_2) - \rho(x_1 | x_2) \rho(x_2 | x_1) \right\}$$

(2-23)

A aplicação do método variacional a equação (2-23), respeitando-se o vínculo (2-8) leva às equações de Hartree-Fock;

$$\int F^{HF}(xx') \varphi_i(x') dx' = \epsilon_i \varphi_i(x)$$

(2-24)

onde

$$\int F^{HF}(xx') \varphi_i(x') dx' = h(x) \varphi_i(x) + \left(\int \frac{\rho(x'') dx''}{|x-x''|} \right) \varphi_i(x) - \int \frac{\rho(xx') \varphi_i(x') dx'}{|x-x'|}$$

(2-25)

com

$$\rho(x') \equiv \rho(x' | x') \quad \text{e} \quad V(xx') = \frac{1}{|x-x'|}$$

2.3 O Método de Campo Autoconsistente Para Multiconfigurações (MC-SCF)

A diferença entre a energia exata não relativística e

a energia calculada por HF, para um átomo, é chamada de energia de correlação.

A energia total de um átomo, calculada pelo método HF, apresenta erro em torno de 1 a 5% da energia experimental. Entretanto, muitas propriedades dos átomos, moléculas e cristais exigem um conhecimento da energia total com maior precisão, pois envolvem energias, muitas vezes, da ordem de 0,1% da energia total.

Para se determinar uma função de onda de boa qualidade que inclua a correlação, faz-se uso do método de campo autoconsistente para multiconfigurações.

No método MC-SCF a função de onda total de um estado K é escrita como uma combinação linear de determinantes de Slater:

$$\Psi_K = \sum_I C_{IK} \Phi_I \quad (2-26)$$

onde os determinantes Φ_I são construídos usando-se como base um conjunto de m orbitais-spin,

$$\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_m\} \quad \text{com} \quad m > N \quad (2-27)$$

que pode ser escolhido, sem perda de generalidade, ortonormal; (HINZE, 1973):

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2-28)$$

Com os m orbitais-spin da base, pode-se construir $M = \binom{m}{N}$ determinantes Φ_I linearmente independentes que, devido a ortonormalidade dos orbitais φ_i (2-27), são mutuamente ortogonais:

$$\langle \Phi_I | \Phi_J \rangle = \delta_{IJ} \quad (2-29)$$

No caso particular $m = N$ o número de determinantes se reduz a $M = 1$ e neste caso o método MC-SCF se reduz ao método HF.

Em geral, não é desejável um número muito grande m , de orbitais da base, nem a utilização de todos os M determinantes de Slater, o que levaria a um trabalho computacional excessivo. A idéia do método MC-SCF é conseguir equações para a determinação dos melhores orbitais a serem usados em uma expansão restrita de (2-26). Os melhores orbitais seriam aqueles que dariam o menor autovalor E_k para um estado k numa expansão restrita.

Para um estado particular $\psi_k = \psi$, a energia (2-4) pode ser escrita como:

$$E = \int dx_1 dx_1' \delta(x_1 - x_1') h(x_1) \delta(x_1 | x_1') + \int V(x_1, x_2) T(x_1, x_2 | x_1, x_2) dx_1 dx_2 \quad (2-30)$$

onde

$$\delta(x_1 | x_1') = \sum_{i,j} \varphi_i(x_1) \delta_{ij} \varphi_j^*(x_1') \quad (2-31)$$

é a matriz densidade de primeira ordem, com

$$\gamma_{ij} = \int \psi_i^*(x') \delta(x'|x'') \psi_j(x'') dx' dx'' \quad (2-32)$$

e

$$\Gamma(x_1 x_2 | x_1 x_2) = \sum_{ijkl} \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) \Gamma_{ijkl} \psi_k^*(x_1) \psi_l^*(x_2) \quad (2-33)$$

é a matriz densidade de segunda ordem, com

$$\Gamma_{ijkl} = \int \psi_i^*(x'') \psi_j^*(x''') \Gamma(x'' x''' | x'' x''') \psi_k(x'') \psi_l(x''') dx'' dx''' dx'' dx''' \quad (2-34)$$

Substituindo-se (2-31) e (2-33) em (2-30) vem:

$$E = \int dx_1 dx_1' \delta(x_1 - x_1') h(x_1) \sum_{ij} \psi_i(x_1) \gamma_{ij} \psi_j^*(x_1') + \\ + \int v(x_1 x_2) \sum_{ijkl} \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) \Gamma_{ijkl} \psi_k^*(x_1) \psi_l^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2-35)$$

A aplicação do método variacional com a utilização dos multiplicadores de Lagrange à equação (2-35), respeitando o vínculo (2-28) leva a um operador semelhante ao de Hartree-Fock (ver por exemplo (HINZE, 1973)):

$$\int F^{MC-SCF}(x|x'') \psi_j(x'') dx'' = \sum_i \frac{E_i}{f_i} \psi_i(x) \quad (2-36)$$

onde

$$F^{MC-SCF}(x|x'') = h(x) \delta(x|x'') + 2 \int dx' V(x|x') \Gamma(x|x', x''|x')$$

(2-37)

O OPERADOR F

No método de campo autoconsistente para multiconfigurações (MC-SCF), obtemos uma função de onda que nos dá uma energia total para o sistema melhor do que a obtida em um cálculo HF, pois inclui a correlação. Entretanto, não podemos associar aos multiplicadores de Lagrange ϵ_{ji} , na equação (2-36), às energias de ionização.

Neste Capítulo determinaremos um operador semelhante ao de Hartree-Fock, no aspecto de que seus autovalores possam ser associados com as energias de ionização, e que suas autofunções representem os orbitais de ocupação.

Tal operador, dependendo da função de onda, recupera em parte ou na totalidade a energia de correlação não levada em conta por Hartree-Fock.

3.1 - Derivação do Operador F

Podemos separar o hamiltoniano equação (2-1) como segue:

$$H_N(x_1 \dots x_N) = h(x_1) + \sum_{j=2}^N V(x_1, x_j) + \sum_{i=2}^N h(x_i) + \sum_{i=2}^N \sum_{j>i} V(x_i, x_j)$$

(3-1)

onde o primeiro termo representa o hamiltoniano de uma partícula, os dois últimos termos representam o hamiltoniano de N-1 partículas e o segundo termo representa a interação entre uma partícula e as outras N-1 partículas.

A equação (3-1) acima pode ser escrita como:

$$H_N(x_1, y) = h(x_1) + \sum_{j=2}^N V(x_1, x_j) + H_{N-1}(y) \quad (3-2)$$

onde

$$H_{N-1}(y) = \sum_{i=2}^N h(x_i) + \sum_{i=2}^N \sum_{j>i} V(x_i, x_j) \quad (3-3)$$

em que y representa o conjunto das coordenadas das N-1 partículas:

$$y = x_2, x_3, \dots, x_N \quad (3-4)$$

Consideremos $\psi(x_1, y)$ uma função de onda anti-simétrica, autofunção de H_N ;

$$H_N \psi(x_1, y) = E^N \psi(x_1, y) \quad (3-5)$$

e um conjunto de funções $\phi_i(y)$, autofunções de H_{N-1} ;

$$\langle \phi_i(y) | H_{N-1} | \phi_j(y) \rangle = E_j^{N-1} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (3-6)$$

com

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3-7)$$

Podemos expandir a função de onda $\psi(x_1, y)$ em termos de funções de uma partícula φ_i e das funções de $N-1$ partículas Φ_i , como segue:

$$\Psi(x_1, y) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^{\infty} \varphi_i(x_1) \Phi_i(y) \quad (3-8)$$

As funções φ_i formam um conjunto completo de funções de uma partícula não sendo necessariamente ortonormalizadas:

$$\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle \neq 1 \quad ; \quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \neq \delta_{ij} \quad (3-9)$$

Multiplicando a equação (3-5) por $\langle \Phi_l(y) |$, vem:

$$\langle \Phi_l(y) | H_N | \Psi(x_1, y) \rangle = E^N \langle \Phi_l(y) | \Psi(x_1, y) \rangle \quad (3-10)$$

Usando $\psi(x_1, y)$ equação (3-8) e substituindo o operador H_N equação (3-2), temos:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_l(y) | (h(x_1) + \sum_{j=2}^N v(x_1, x_j) + H_{N-1}(y)) N^{-\frac{1}{2}} \sum_i |\Phi_i(y)\rangle \varphi_i(x_1) = \\ = E \langle \Phi_l(y) | N^{-\frac{1}{2}} \sum_i |\Phi_i(y)\rangle \varphi_i(x_1) \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} h(x_1) \sum_l \delta_{il} \varphi_i(x_1) + \sum_{j=2}^N \int \Phi_l^*(x_2, y') v(x_1, x_j) \Phi_i(x_2, y') dx_2 dy' \varphi_i(x_1) + \\ + \sum_i \delta_{il} E_i^{N-1} \varphi_i(x_1) = E^N \sum_l \delta_{il} \varphi_i(x_1) \end{aligned}$$

(3-11)

onde $y' = x_3, x_4, \dots, x_n$.

Podemos reescrever a equação (3-11) acima, como segue:

$$(E^N - E_\ell^{N-1}) \Psi_\ell(x_1) = h(x_1) \Psi_\ell(x_1) + \sum_i \Psi_i(x_1) \int_{j=2}^N \int \Phi_\ell^*(x_2, y') \times \\ \times V(x_1, x_j) \Phi_i(x_2, y') dx_2 dy'$$

ou ainda

$$(E^N - E_\ell^{N-1}) \Psi_\ell(x_1) = h(x_1) \Psi_\ell(x_1) + (N-1) \int \int \Phi_\ell(x_2, y') V(x_1, x_2) \times \\ \times \Phi_i(x_2, y') dx_2 dy' \Psi_i(x_1) \quad (3-12)$$

Identificaremos agora o segundo termo do lado direito da equação (3-12) em função das matrizes densidade. Para tanto faremos uso da base recíproca φ^i à base direta φ_i .

Podemos expandir os Ψ_i em termos de seu conjunto recíproco φ^i , e vice-versa:

$$|\varphi_m\rangle = \sum_n |\varphi^n\rangle S_{nm} ; |\varphi^l\rangle = \sum_k |\varphi_k\rangle S^{kl} \quad (3-13)$$

onde

$$\langle \varphi^m | \varphi_\ell \rangle = \delta_{m\ell}, \quad \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = S_{mn} \text{ e } \langle \varphi^k | \varphi^l \rangle = S^{kl} \quad (3-14)$$

Multiplicando-se a matriz densidade de segunda ordem, equação (1-1), por $\varphi^l(x_1')$ e integrando em x_1' vem:

$$\begin{aligned} & \int \Gamma(x_1, x_2 | x_1', x_2') \varphi^l(x_1') dx_1' = \\ & = \left(\frac{N-1}{2} \right) \sum_{m,m} \varphi_m(x_1) \int \varphi_m^*(x_1') \varphi^l(x_1') dx_1' \int \Phi_m(x_2, y') \Phi_m^*(x_2', y') dy' \end{aligned} \quad (3-15)$$

pela condição definida na equação (3-14) podemos escrever a equação (3-15) como segue:

$$\int \Gamma(x_1, x_2 | x_1', x_2') \varphi^l(x_1') dx_1' = \left(\frac{N-1}{2} \right) \sum_m \int \Phi_m(x_2, y') \Phi_m^*(x_2', y') dy' \varphi_m(x_1) \quad (3-16)$$

Multiplicando-se a equação (3-16) por $2V(x_1, x_2)$, fazendo $x_1' = x_2$ e integrando em x_2 teremos:

$$\begin{aligned} & 2 \int V(x_1, x_2) \Gamma(x_1, x_2 | x_1', x_2') \varphi^l(x_1') dx_1' dx_2 = \\ & = (N-1) \sum_m \int \Phi_m(x_2, y') V(x_1, x_2) \Phi_m^*(x_2, y') dx_2 dy' \varphi_m(x_1) \end{aligned} \quad (3-17)$$

Para eliminar $\varphi^l(x_1')$ na equação (3-17) faremos o seguinte: substituímos a função de onda, equação (3-8), na equação da matriz densidade de primeira ordem (1-1):

$$\gamma(x_1 | x_1') = N \int N^{-\frac{1}{2}} \sum_m \psi_m(x_1) \phi_m(y) N^{-\frac{1}{2}} \sum_m \psi_m^*(x_1') \phi_m^*(y) dy$$

Pela condição definida na equação (3-7) vem:

$$\gamma(x_1 | x_1') = \sum_m \psi_m(x_1) \psi_m^*(x_1') \tag{3-18}$$

Analogamente à equação (3-18) podemos escrever a inversa de $\gamma(x_1, x_1')$ como:

$$\gamma^{-1}(x_1 | x_1') = \sum_m \psi_m^m(x_1) \psi_m^{m*}(x_1') \tag{3-19}$$

pois

$$\begin{aligned} \int \gamma(x_1 | x_1') \gamma^{-1}(x_1' | x_1'') dx_1' &= \int \sum_m \psi_m(x_1) \psi_m^*(x_1') \sum_m \psi_m^m(x_1') \psi_m^{m*}(x_1'') dx_1' \\ &= \sum_{m,n} \psi_m(x_1) \delta_{mn} \psi_n^{m*}(x_1'') \end{aligned}$$

Verificaremos agora que γ^{-1} , equação (3-19), é de fato a inversa de γ no espaço dos ψ :

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | \gamma \gamma^{-1} | \psi_j \rangle &= \sum_{m,n} \int \psi_i^*(x_1) \psi_m(x_1) \delta_{mn} \psi_n^m(x_1') \psi_j(x_1') dx_1 dx_1' \\ &= \sum_{m,n} \int \psi_i^*(x_1) \psi_m(x_1) \delta_{mn} \delta_{mj} dx_1 \\ &= \sum_m \int \psi_i^*(x_1) \psi_m(x_1) \delta_{mj} dx_1 \\ &= \int \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) dx_1 \end{aligned}$$

Podemos então escrever $\varphi^l(x_1'')$ como:

$$\varphi^l(x_1'') = \int \delta^{-1}(x_1'' | x_1') \varphi_l^l(x_1') dx_1' \quad (3-20)$$

Substituindo a equação (3-20) na equação (3-17) vem:

$$\begin{aligned} 2 \int V(x_1, x_2) T(x_1, x_2 | x_1'', x_2) \delta^{-1}(x_1'' | x_1') \varphi_l^l(x_1') dx_1' dx_1'' dx_2 = \\ = (N-1) \sum_m \int \Phi_m(x_2, y') V(x_1, x_2) \Phi_l^*(x_2, y') dx_2 dy' \varphi_m^l(x_1) \end{aligned} \quad (3-21)$$

Temos então a identificação na equação (3-21) do segundo termo do lado direito da equação (3-11) em função das matrizes densidade. Podemos escrever a equação (3-11) como segue:

$$\begin{aligned} h(x_1) \varphi_l^l(x_1) + 2 \int V(x_1, x_2) T(x_1, x_2 | x_1'', x_2) \delta^{-1}(x_1'' | x_1') \varphi_l^l(x_1') dx_1' dx_1'' dx_2 = \\ = (E^N - E_l^{N-1}) \varphi_l^l(x_1) \end{aligned} \quad (3-22)$$

Usando a função delta de Dirac reescreveremos:

$$\begin{aligned} \int \left\{ \delta(x_1 - x_1') h(x_1') + 2 \int V(x_1, x_2) T(x_1, x_2 | x_1'', x_2) \delta^{-1}(x_1'' | x_1') dx_1'' dx_2 \right\} \times \\ \times \varphi_l^l(x_1') dx_1' = (E^N - E_l^{N-1}) \varphi_l^l(x_1) \end{aligned}$$

ou seja:

$$\int F(x_1, x_1') \varphi_l^l(x_1') dx_1' = E_l \varphi_l^l(x_1) \quad (3-23)$$

onde

$$F(x_1, x_1') = \delta(x_1 - x_1') h(x_1') + 2 \int v(x_1, x_2) \Gamma(x_1, x_2 | x_1', x_2') \delta(x_1' | x_1') dx_2' dx_2 \quad (3-24)$$

e

$$E_\ell = (E^N - E_\ell^{N-1}) \quad (3-25)$$

O operador F , equação (3-24), seleciona as funções de uma partícula ψ_i , os orbitais naturais de transição, que são necessárias para expandir a função de onda de N partículas em termos de funções de onda de $N-1$ partículas e seus autovalores ϵ_ℓ representam as energias de ionização.

Matos, (MATOS, 1981), mostrou que a matriz N , formada pelos elementos $n_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle$, é não diagonal implicando que os orbitais ψ não são ortonormalizados e conseqüentemente o operador F é não hermitiano. Mostrou ainda que,

$$n_\ell = n_{\ell\ell} = \langle \psi_\ell | \psi_\ell \rangle \quad (3-26)$$

representa o número de ocupação e satisfaz a relação $0 \leq n_\ell \leq 1$.

3.2 - Redução do Operador F ao operador de HF

Para um cálculo Hartree-Fock as matrizes densidade de primeira e segunda ordem podem ser escritas como:

$$\gamma(x_1|x_1') = \rho(x_1|x_1') = \sum_{i=1}^N \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1') \quad (3-27)$$

com

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3-28)$$

e

$$T(x_1 x_2 | x_1 x_2) = \frac{1}{2} \{ \rho(x_1|x_1) \rho(x_2|x_2) - \rho(x_1|x_2) \rho(x_2|x_1) \} \quad (3-29)$$

A inversa de $\rho(x_1/x_2)$ é neste caso a própria matriz $\rho(x_1/x_2)$, isto é:

$$\rho^{-1}(x_1|x_2) = \rho(x_1|x_2)$$

pois

$$\int \rho(x_1|x_2) \rho^{-1}(x_2|x_3) dx_2 = \sum_{i,j} \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_2) \psi_j(x_2) \psi_j^*(x_3)$$

que pela condição, equação (3-28), nos dá:

$$\begin{aligned} \int \rho(x_1|x_2) \rho^{-1}(x_2|x_3) dx_2 &= \sum_i \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_3) \\ &= \rho(x_1|x_3) \end{aligned}$$

ou seja, $\rho(x_1/x_2)$ é o operador unitário para o espaço dos orbitais de HF;

$$\int \rho(x_1|x_2) \psi_i(x_2) dx_2 = \psi_i(x_1)$$

A equação geral (3-22) é escrita para o caso Hartree-Fock, como:

$$h(x_1)\psi_\ell(x_1) + 2 \int V(x_1, x_2) \Gamma(x_1, x_2 | x_1'', x_2'') \rho^{-1}(x_1'' | x_1') \psi_\ell(x_1') dx_1 dx_1'' dx_2 = \\ = (E^N - E_\ell^{N-1}) \psi_\ell(x_1) \quad (3-30)$$

Substituindo a equação (3-29) na equação (3-30) vem:

$$h(x_1)\psi_\ell(x_1) + \int V(x_1, x_2) [\rho(x_1 | x_1'') \rho(x_2 | x_2') \rho^{-1}(x_1'' | x_1') \psi_\ell(x_1') - \\ - \rho(x_1 | x_2) \rho(x_2 | x_1'') \rho^{-1}(x_1'' | x_1') \psi_\ell(x_1')] dx_1 dx_1'' dx_2 = (E^N - E_\ell^{N-1}) \psi_\ell(x_1)$$

Integrando em x_1'' vem:

$$h(x_1)\psi_\ell(x_1) + \int V(x_1, x_2) \rho(x_1 | x_1') \rho(x_2 | x_2') \psi_\ell(x_1') dx_1' dx_2 - \\ - \int V(x_1, x_2) \rho(x_1 | x_2) \rho(x_2 | x_1') \psi_\ell(x_1') dx_1' dx_2 = (E^N - E_\ell^{N-1}) \psi_\ell(x_1)$$

Integrando em x_1' temos:

$$h(x_1)\psi_\ell(x_1) + \int V(x_1, x_2) \rho(x_2 | x_2') \psi_\ell(x_1) dx_2 - \\ - \int V(x_1, x_2) \rho(x_1 | x_2) \psi_\ell(x_2) dx_2 = (E^N - E_\ell^{N-1}) \psi_\ell(x_1)$$

Usando a função delta de Dirac e fazendo uma mudança nos índices, obtemos:

$$\int \left[h(x') \delta(x-x') \psi_0(x') + \delta(x-x') \int V(x,x'') \rho(x''|x'') dx'' \psi_0(x') - V(x,x') \rho(x|x') \psi_0(x') \right] dx' = E_0 \psi_0(x) \quad (3-31)$$

ou seja

$$F \equiv F^{HF} = h(x) \delta(x-x) + \delta(x-x) \int V(x,x'') \rho(x''|x'') dx'' - V(x,x') \rho(x|x') \quad (3-32)$$

Vemos portanto que F , quando não levamos em conta a correlação, se reduz ao operador de Hartree-Fock, se tornando então hermitiano.

CAPÍTULO 4RESULTADOS E CONCLUSÕES4.1. Computação e Resultados

Neste capítulo fazemos um estudo comparativo da estabilidade dos Orbitais Naturais de Transição (NTO) do tipo s em relação aos correspondentes Orbitais Spin Naturais (NSO) obtidos com as mesmas funções de onda.

Os NSO são relativamente estáveis com o aumento da qualidade da função de onda; isto se dá porque dependem da densidade, a qual já é satisfatoriamente calculada com a aproximação Hartree-Fock. Entretanto os NSO não tem interpretação física; formam simplesmente uma base na qual a função de onda em termo de configurações converge mais rapidamente.

Os NTO, autofunções de um operador que inclui a energia cinética, energia de interação com o núcleo e interação efetiva entre os elétrons (inclusive efeitos devido a correlação entre os elétrons), representam os orbitais ocupados pelos elétrons no sentido de que são usados na expansão das funções de N partículas em produto com funções de $N-1$ partículas, equação (3-8). Os autovalores ϵ_f de tal operador, representam tanto a contribuição para a energia total como as energias de ionização.

Para obtermos os Orbitais Spin Naturais, autofunções da matriz densidade de primeira ordem equação (1-1), e os Orbitais Naturais de Transição, autofunção do operador F equação (3-24), necessitamos de funções de onda de sistemas de N partículas.

As funções de onda foram calculadas usando-se o programa CJ (BUNGE, 1966).

Utilizamos em nossos cálculos, três funções de onda para o estado fundamental do íon Li^- , as quais chamaremos por Li^-1 , Li^-2 e Li^-3 ; cinco para o estado fundamental do átomo Be: Be1, Be2, Be3, Be4 e Be5 e três para o estado fundamental do íon B^+ : B^+1 , B^+2 e B^+3 ; Tabela 1.

Para construirmos cada função de onda usamos uma base de funções ortonormais de uma partícula, com a seguinte forma:

$$\Psi_{i,l,m_l,m_s} = R_{il}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) X_{m_s}(\xi) \quad (4-1)$$

onde i, l, m_l, m_s são os números quânticos usuais. $X_{m_s}(\xi)$ é a função de spin α ou β com $m_s + \frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$ respectivamente, $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ são os esféricos harmônicos e $R_{il}(r)$ é a parte radial formada por combinações lineares de orbitais tipo Slater (STO)

$$R_{il}(r) = \sum_j S_{jl} C_{jli}$$

$$S_{jl} = N_{jl} r^{(n_j+l)} e^{-Z_{jl}r} \quad (4-2)$$

$$N_{jl} = \left[\frac{(2Z_{jl})^{2l+2n_j+3}}{(2l+2n_j+2)!} \right]^{\frac{1}{2}}$$

R-606820

com a condição de ortornormalização

$$\int_0^{\infty} R_{i\ell}(r) R_{j\ell}(r) r^2 dr = \delta_{ij} \quad (4-3)$$

Usamos uma base única para as três funções de onda Li^{-1} , Li^{-2} e Li^{-3} , outra para as funções $Be1$, $Be2$ e $Be3$, outra para as funções de onda $Be4$ e $Be5$ e uma outra para as funções de onda B^{+1} , B^{+2} e B^{+3} .

Na tabela 2 temos os parâmetros $ST0$, N_j e $Z_{j\ell}$, de Sabelli e Hinze, (SABELLI e HINZE, 1969) que usamos para as funções de onda Li^{-1} , Li^{-2} , Li^{-3} , $Be1$, $Be2$, $Be3$, B^{+1} , B^{+2} e B^{+3} e na tabela 3 temos os parâmetros $ST0$ de Watson (WATSON, 1960) para as funções de onda $Be4$ e $Be5$.

Os coeficientes dos orbitais da base para o Li^{-} , (Li^{-1} , Li^{-2} e Li^{-3}); Be , ($Be1$, $Be2$ e $Be3$); e B^{+} (B^{+1} , B^{+2} e B^{+3}), encontram-se na Tabela 4.

Embora a base para as funções de onda $Be4$ e $Be5$ seja a mesma, os coeficientes apresentados por Olympia (OLYMPIA e SMITH, 1970) e os apresentados por Bunge, (BUNGE, 1968) diferem ligeiramente. Resolvemos então utilizar os coeficientes apresentados por Olympia, tabela 5, para construirmos a base de $Be4$ e os de Bunge, tabela 6 para a base de $Be5$.

As funções de onda Li^{-1} , $Be1$ e B^{+1} , com 10 configurações cada uma, (as configurações são as de Sabelli e Hinze (SABELLI e HINZE, 1969) estão apresentados na tabela 7.

Na tabela 8 temos as funções de onda Li^{-2} , $Be2$ e B^{+2} , cada uma com 35 configurações. Nestas configurações estão incluídas

as configurações das funções Li^{-1} , $Be1$ e B^{+1} respectivamente.

Na tabela 9 temos as funções Li^{-3} , $Be3$ e B^{+3} que representam expansões das funções de onda em funções com 166 configurações (incluem as 35 configurações de Li^{-2} , $Be2$, B^{+2}).

A função de onda $Be4$ com 112 configurações, tabela 10 é basicamente a função de onda $BeG1$ de Olympia (OLYMPIA e SMITH, 1970) com 95 configurações a qual acrescentamos 17 configurações.

A função de onda $Be5$ com 199 configurações, tabela 11, é basicamente a função de onda de Bunge (BUNGE, 1968) com 180 configurações a qual acrescentamos 19 configurações.

Todas as funções tabelas 7, 8, 9, 10 e 11 estão escritas em termos dos respectivos orbitais da base.

De posse das funções de onda obtidas com o programa CJ, utilizamos o programa M2MAT (MORRISON, SMITH e LARSON, 1973), (OLYMPIA e SMITH, 1970), (DAY, SMITH e MORRISON, 1975), (MATOS, 1981) para calcular as matrizes densidade de primeira e segunda ordem e a matriz γ^{-1} . Com o programa M2MAT obtemos também os Orbitais Spin Naturais, os NSO, e a matriz $IF' = IF\gamma$.

Os Orbitais Naturais de Transição, os NTO, são obtidos multiplicando IF' por γ^{-1} e diagonalizando.

Apresentamos nas figuras de número 1 a 13 a parte radial, isto é, $P(r) = rR_{il}(r)$ versus r dos Orbitais Spin Naturais e Orbitais Naturais de Transição do tipo S obtidos.

Nas tabelas 12, 13 e 14 apresentamos os produtos escalares entre os orbitais Hartree-Fock calculados por Roothaan, (ROOTHAAN, SACHS e WEISS, 1960) e os NSO e NTO obtidos. Apresentamos também o produto entre os NTO e entre os NSO obtidos com funções de ondas distintas.

4.2. - Discussão e Conclusões

Utilizamos em nossos cálculos 11 funções de onda que incluem diferentes quantidades da energia de correlação: Tabela 1. Para cada função de onda calculamos os Orbitais Spin Naturais e os Orbitais Naturais de Transição; Figuras 1 a 13. (Somente orbitais tipo S).

Os produtos escalares entre os NSO e os correspondentes orbitais Hartree-Fock (ROOTHAAN, SACHS e WEISS, 1960) e entre estes e os correspondentes NTO estão apresentados nas tabelas 12, 13 e 14. Podemos notar que para uma mesma função de onda o produto referido é sempre maior para os NTO do que para os NSO. Notamos também que os NTO se afastam dos orbitais Hartree-Fock com o aumento da correlação (os NTO de ordem zero na correlação são Hartree-Fock (MATOS, 1981)) e que os NSO se aproximam de Hartree-Fock com o aumento da correlação (os NSO de ordem zero na correlação não são Hartree-Fock (DAVIDSON, 1972)).

Nas tabelas 12, 13 e 14 temos também os produtos escalares entre os NSO obtidos com a função de onda de menor qualidade para cada sistema, isto é, a função de onda que inclui menor percentagem da energia de correlação, e os NSO obtidos com as outras funções de onda para o mesmo sistema. Temos também os produtos correspondentes para os NTO. Podemos notar que os NSO obtidos com as funções de onda com 10 configurações (Li^{-1} , Be^1 e B^{+1}) são os mesmos obtidos com as funções de onda com 35 configurações (Li^{-2} , Be^2 e B^{+2}); isto se deu, devido a uma peculiaridade na escolha das configurações das funções de onda Li^{-2} , Be^2 e B^{+2} . Estas configurações pertencem aos mesmos grupos (BUNGE, 1968) presentes nas fun

ções de onda com 10 configurações.

Feita a ressalva acima, verificamos que o produto entre os NTO obtidos com a função de onda de menor qualidade para cada sistema e os NTO obtidos com as outras funções de onda para o mesmo sistema é, na sua quase totalidade, maior que o produto correspondente entre os NSO.

Os NSO 3s e 4s para o Be apresentam, com o aumento da qualidade da função de onda, uma inversão, isto é, o produto escalar entre o orbital 3s (NSO) obtido de Be1 e o orbital 4s (NSO) obtido de Be5 é 0,86164 e o produto entre o orbital 4s (NSO) obtido de Be1 e o orbital 3s (NSO) obtido de Be5 é 0,8455. Maior, portanto, do que os produtos $\langle 3s/3s \rangle = 0,49991$ e $\langle 4s/4s \rangle = 0,48451$ para os referidos orbitais.

Os orbitais 1s (NSO) apresentam um zero em torno de $r = 2,5$ u.a. que é fisicamente não compatível. Os orbitais 1s (NTO) não apresentam tal anomalia.

Podemos então concluir que os Orbitais Naturais de Transição, além de apresentarem interpretação física, são mais estáveis (os tipo-s) com o aumento da qualidade da função de onda que os Orbitais Spin Naturais correspondentes.

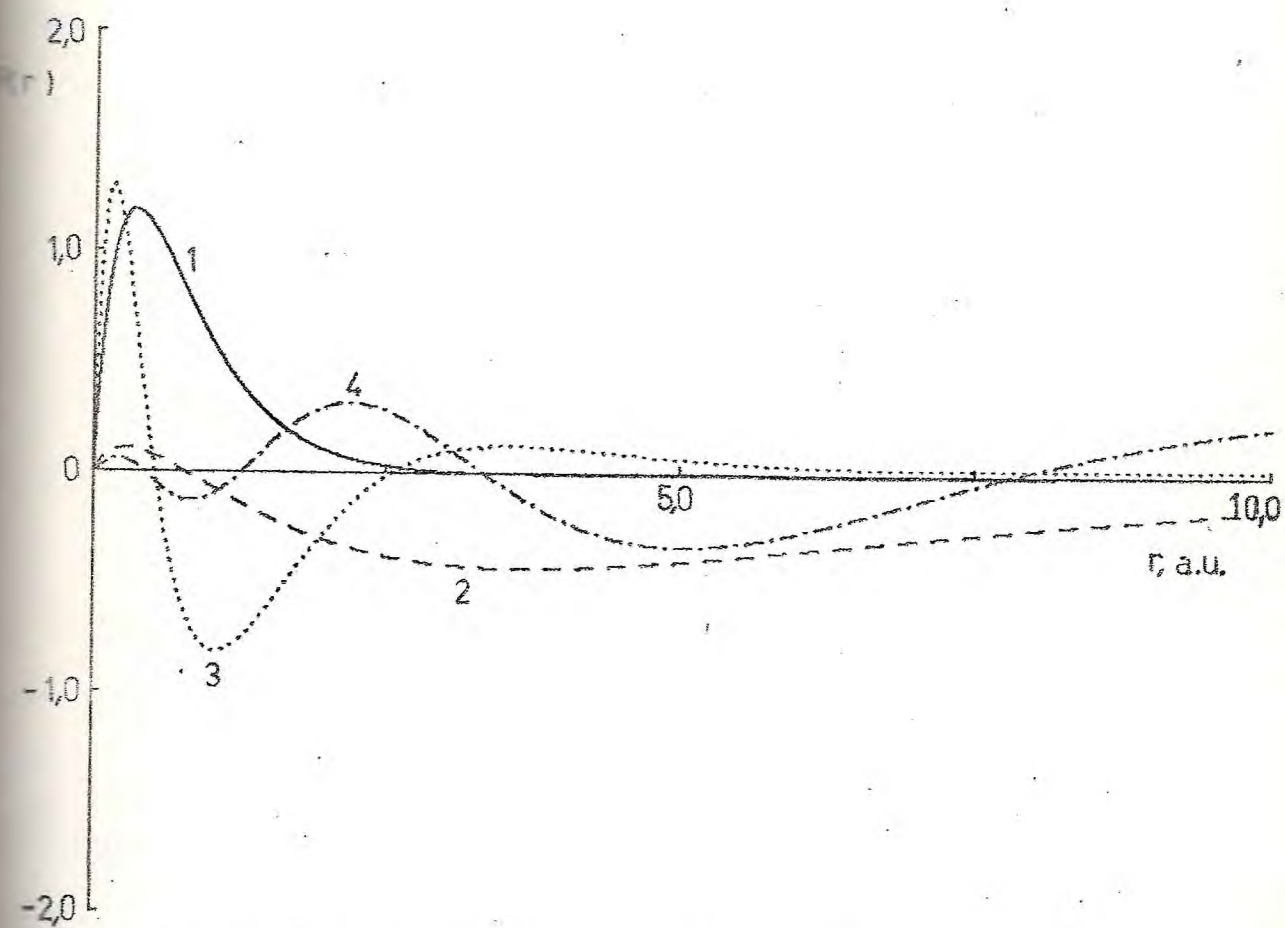
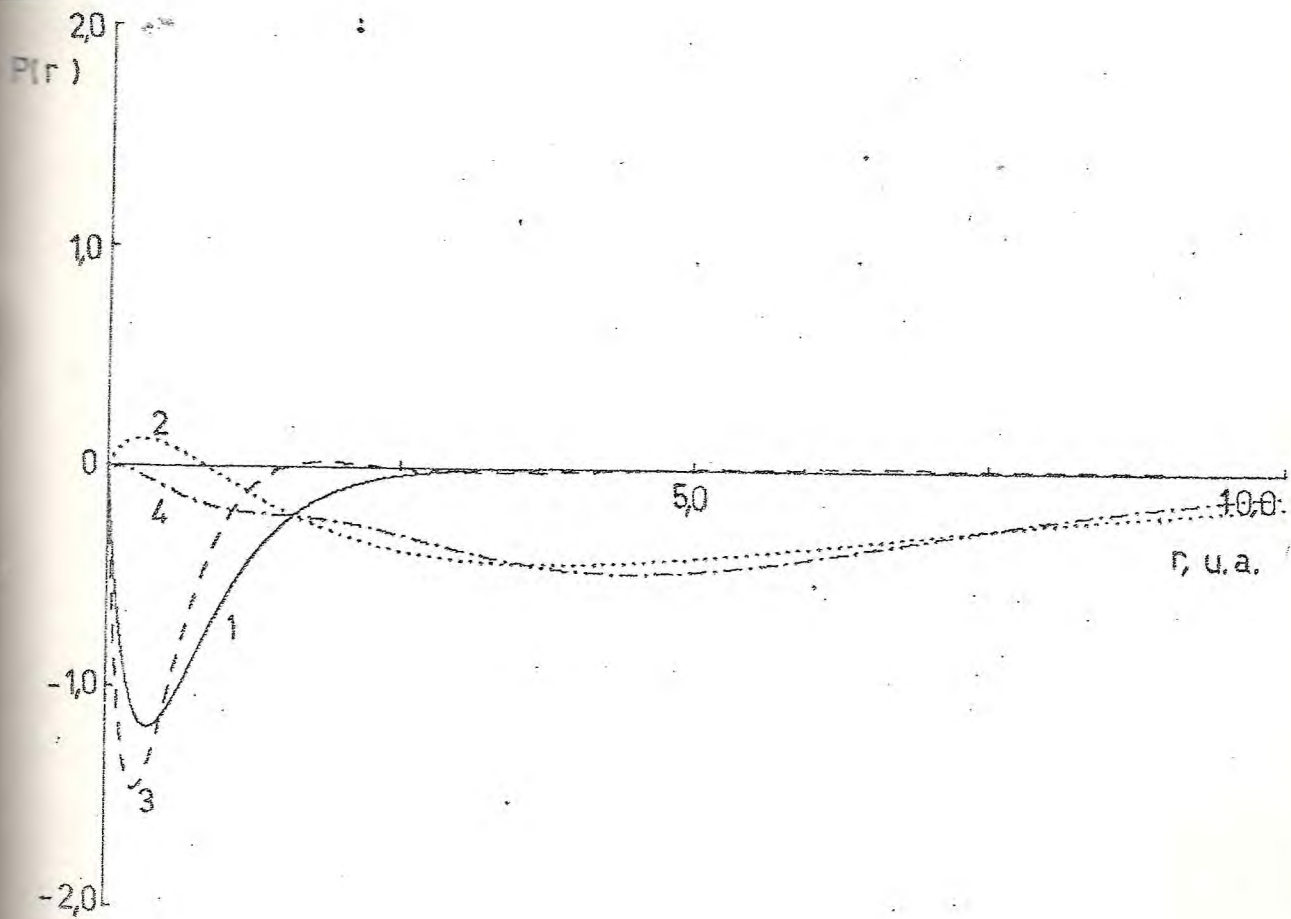


FIGURA 1 - Orbitais tipo s de Li^{-1} (gráfico superior NTO, gráfico inferior NSO).

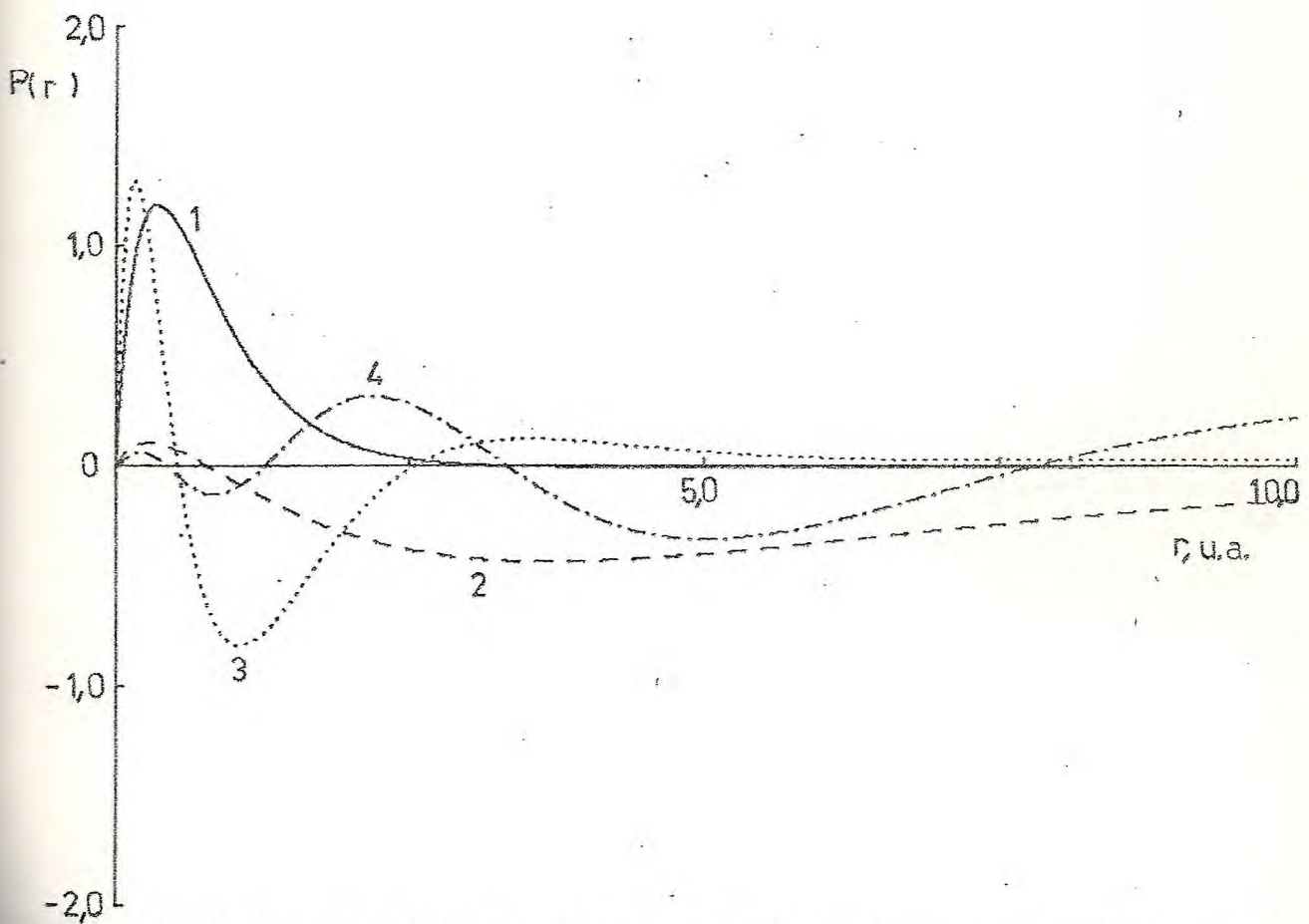
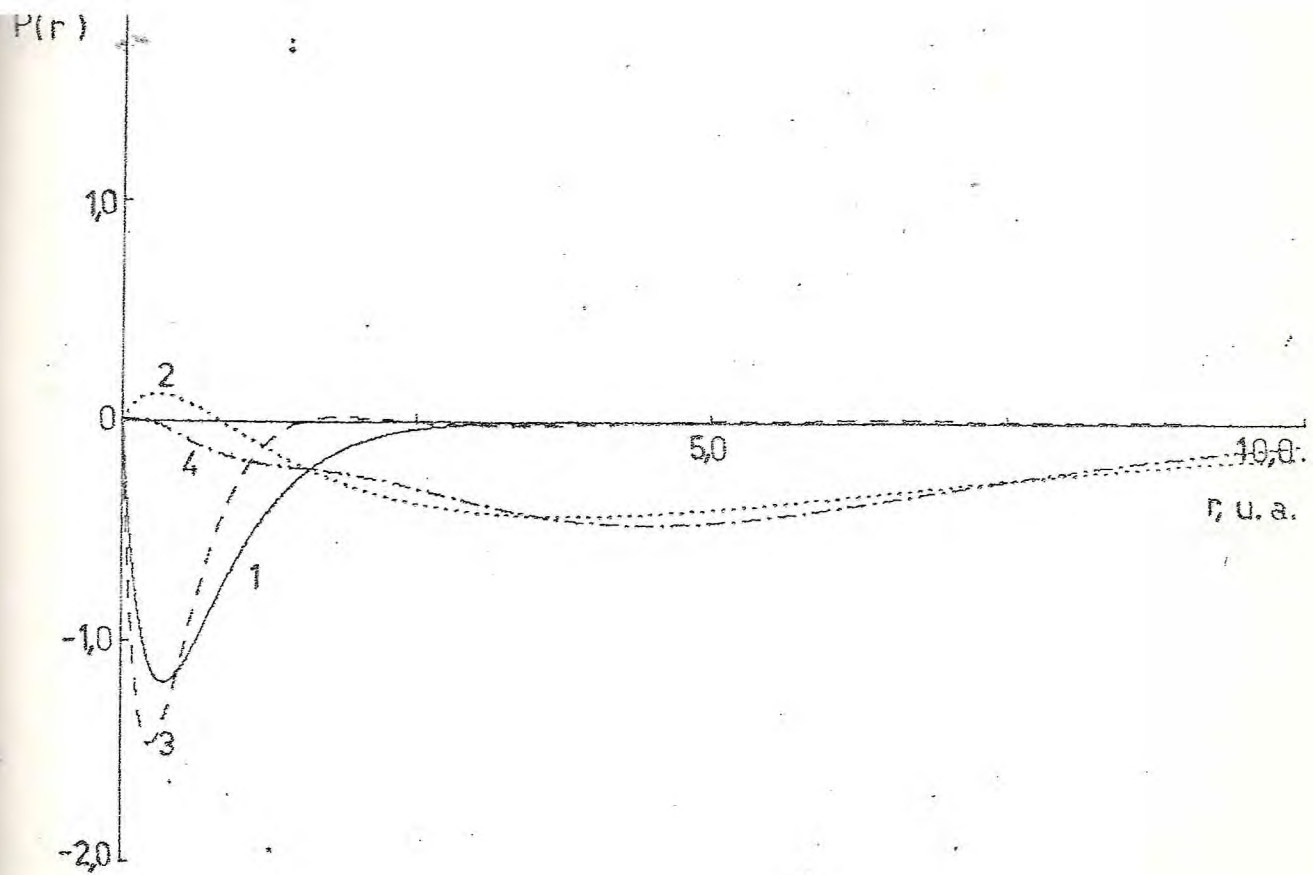


FIGURA 2 - Orbitais tipo s de Li^{+2} (gráfico superior NTO, gráfico inferior NSO).

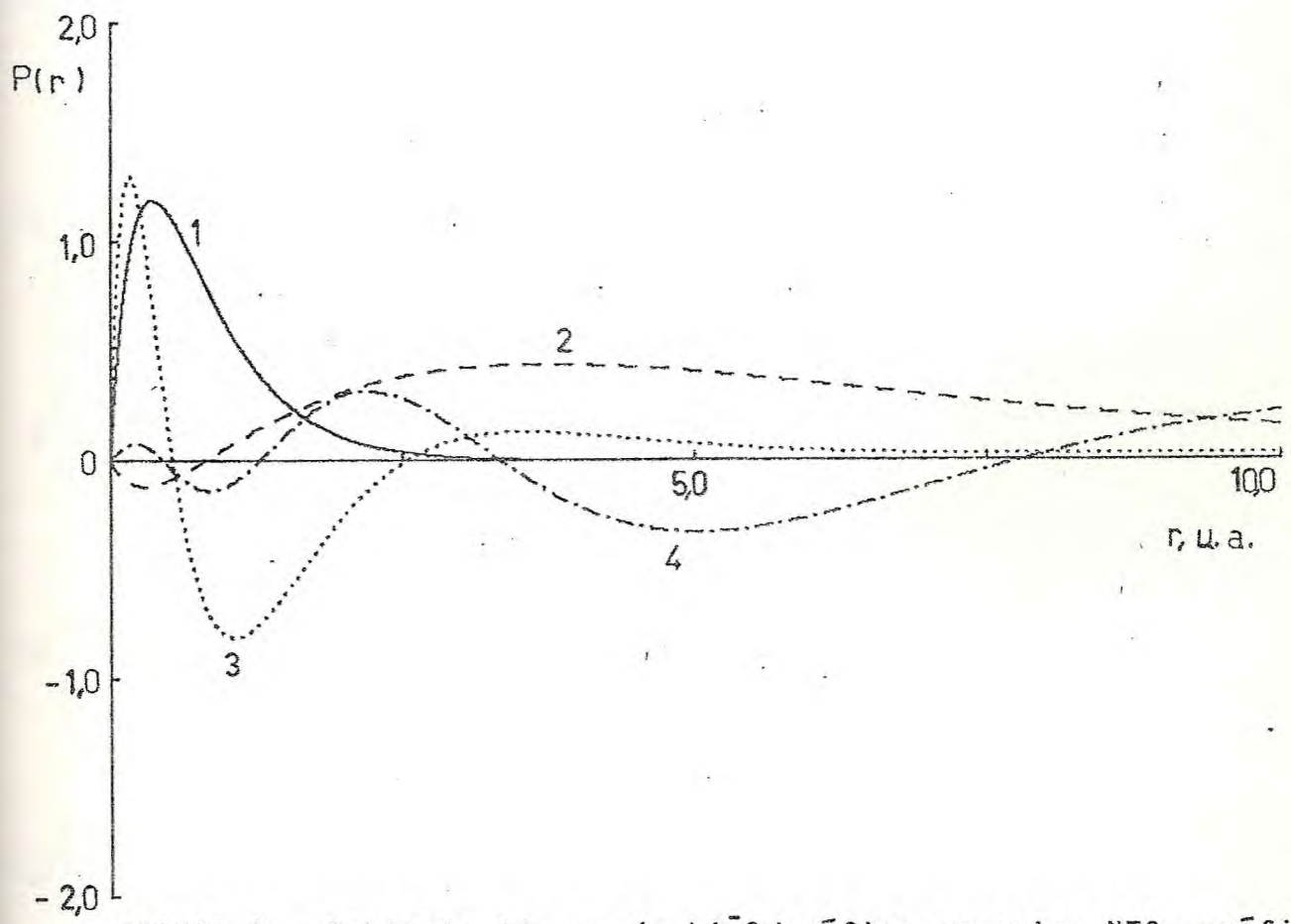
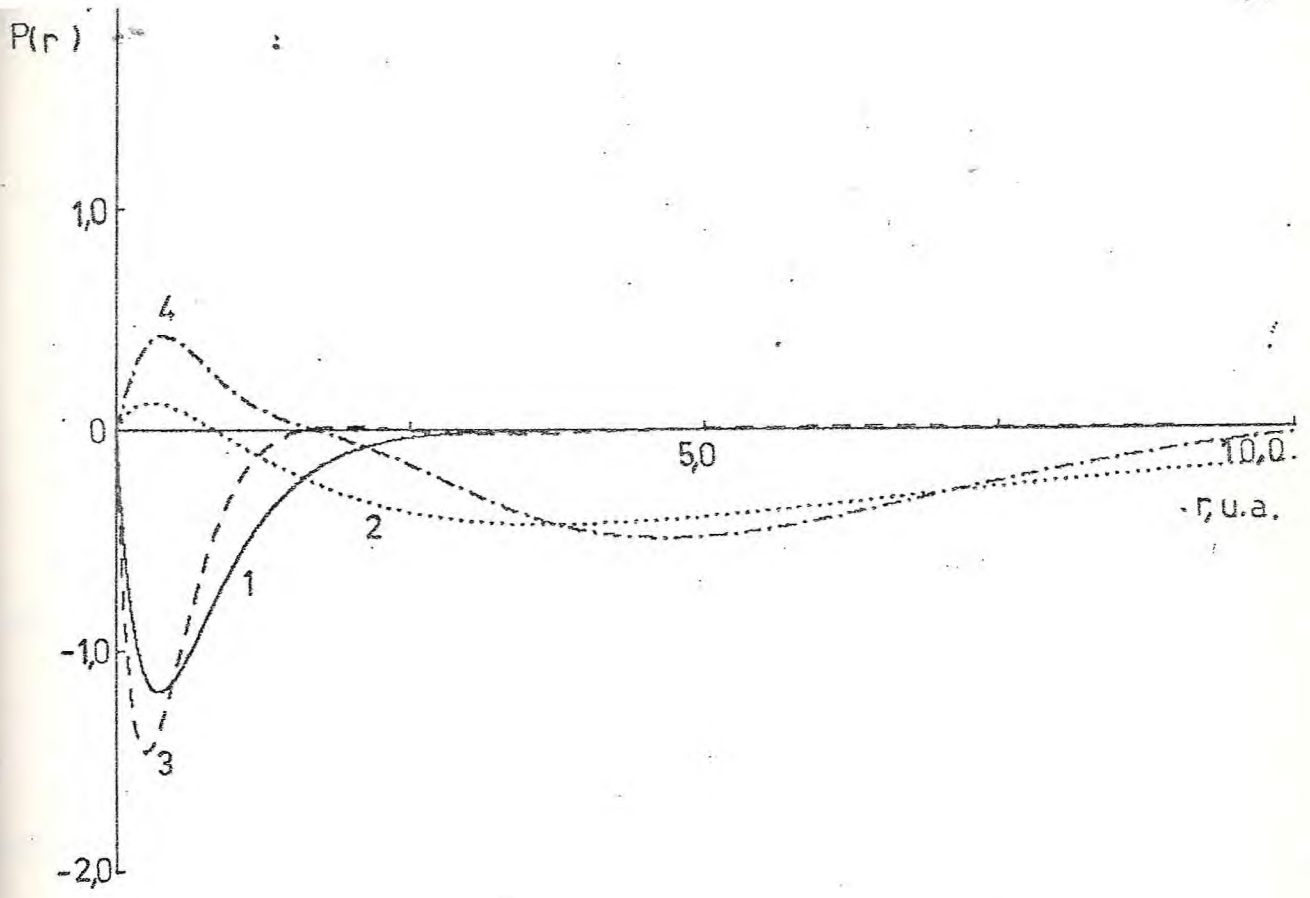


FIGURA 3 - Orbitais tipo s de Li^{-3} (gráfico superior NT0, gráfico inferior NS0).

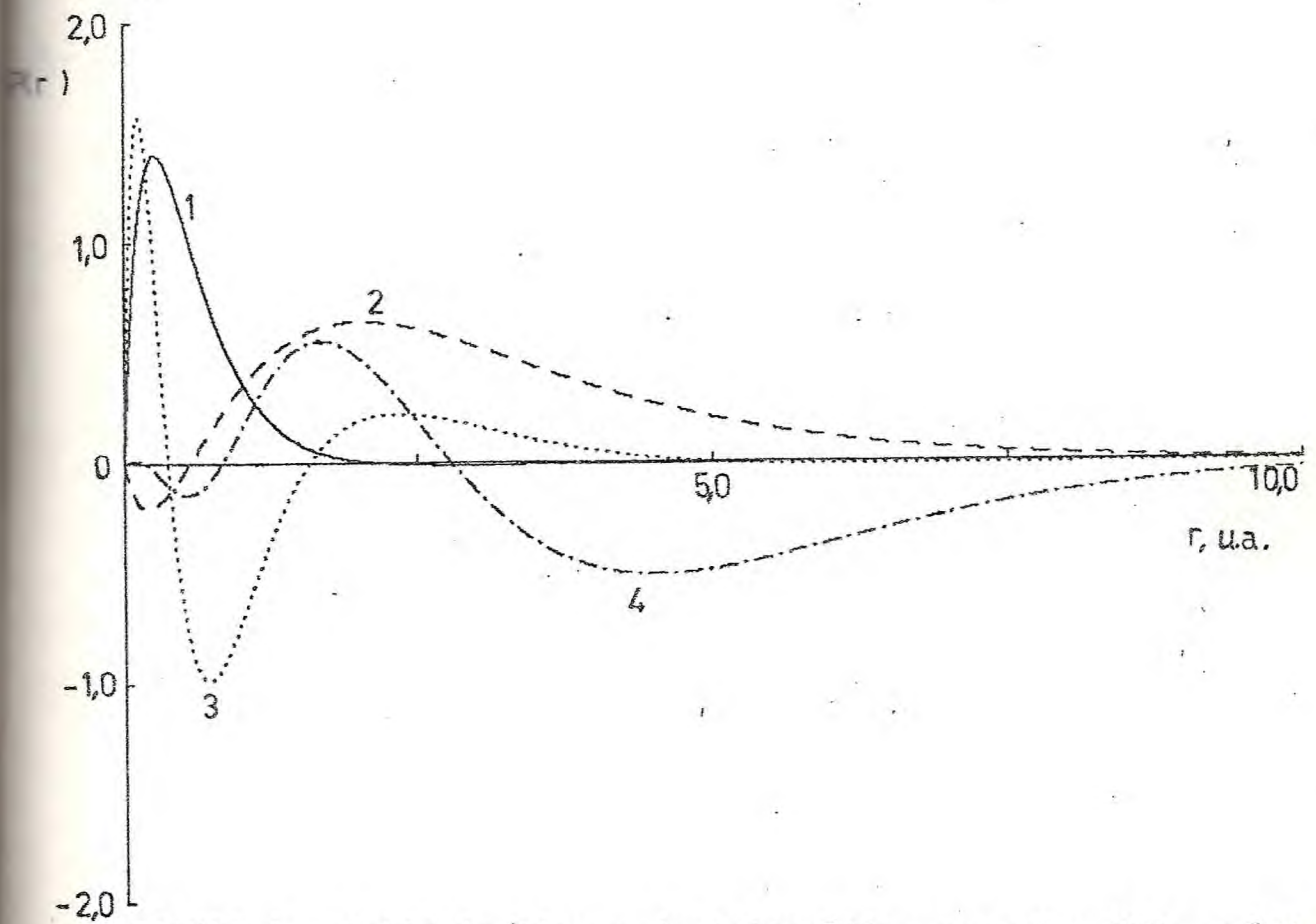
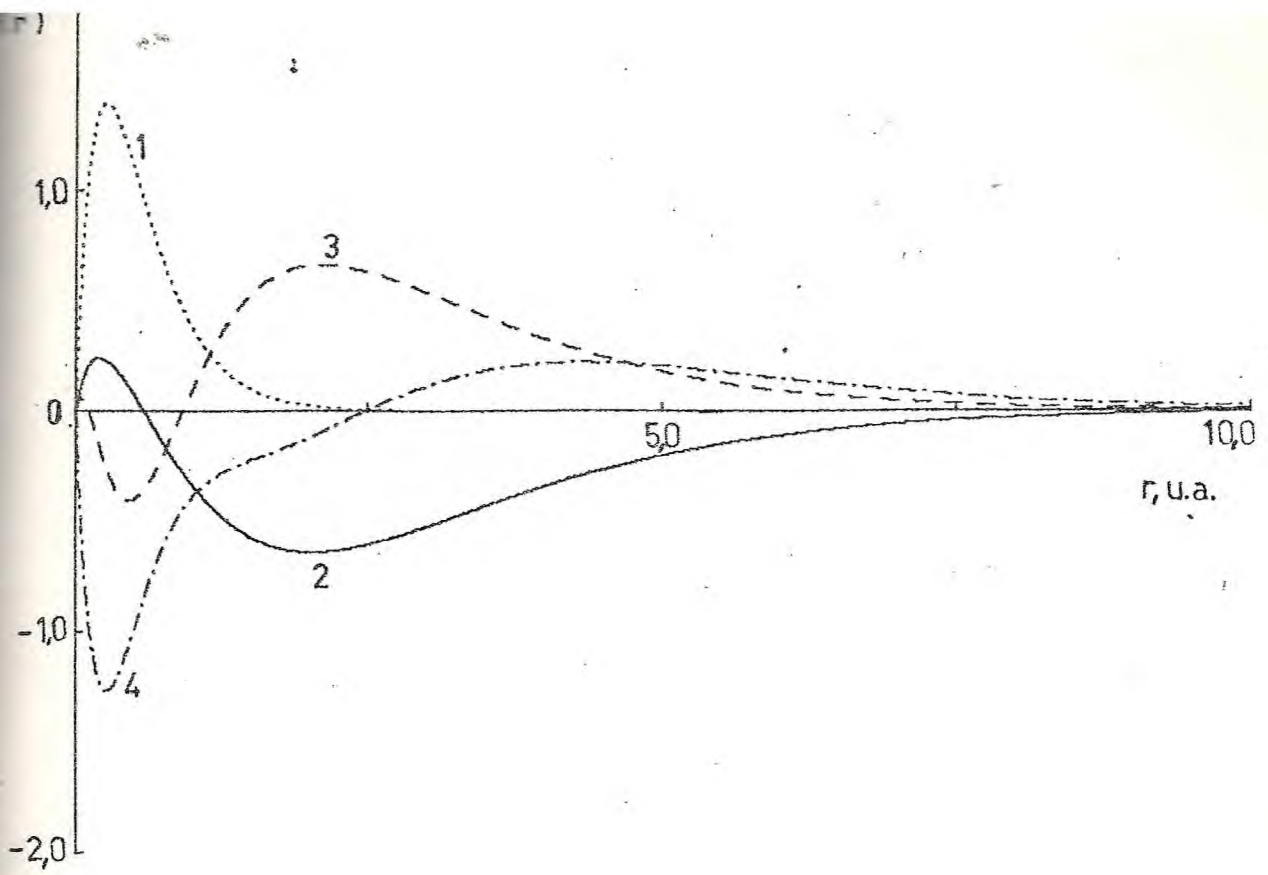


FIGURA 4 - Orbitais tipo s de Bel (gráfico superior NT0, gráfico inferior NS0).

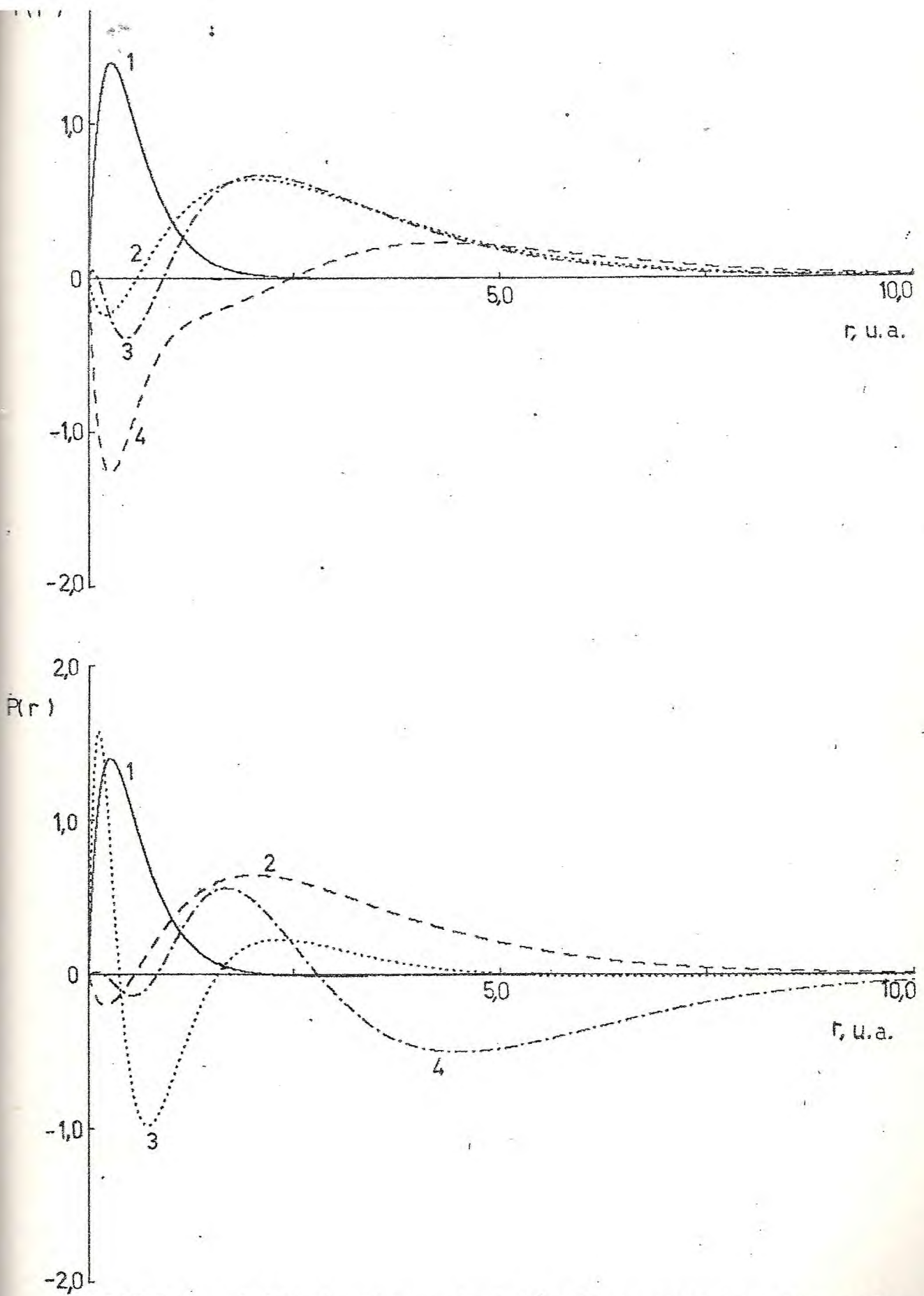


FIGURA 5 - Orbitais tipo s de Be₂ (gráfico superior NT0, gráfico inferior NS0).

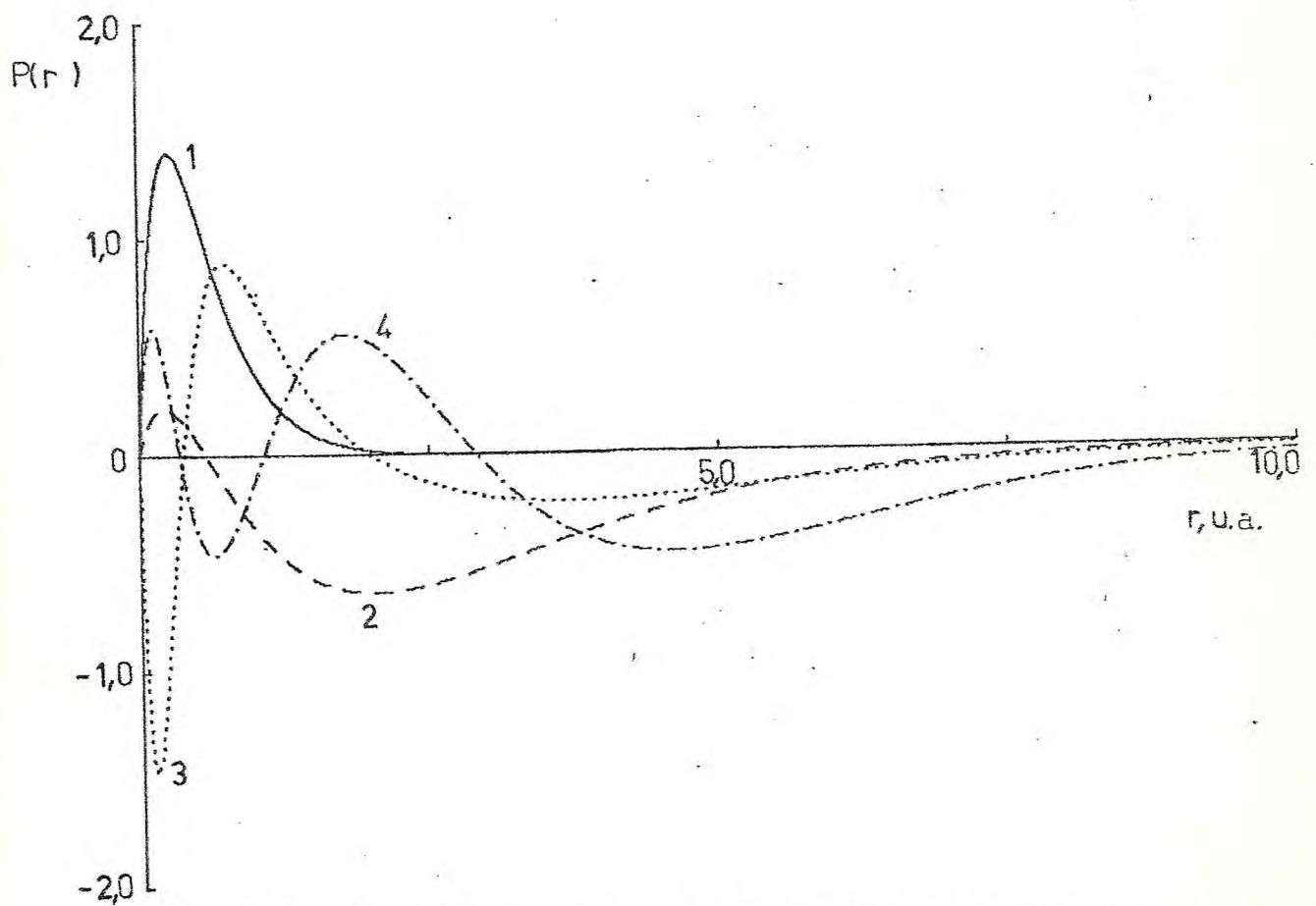
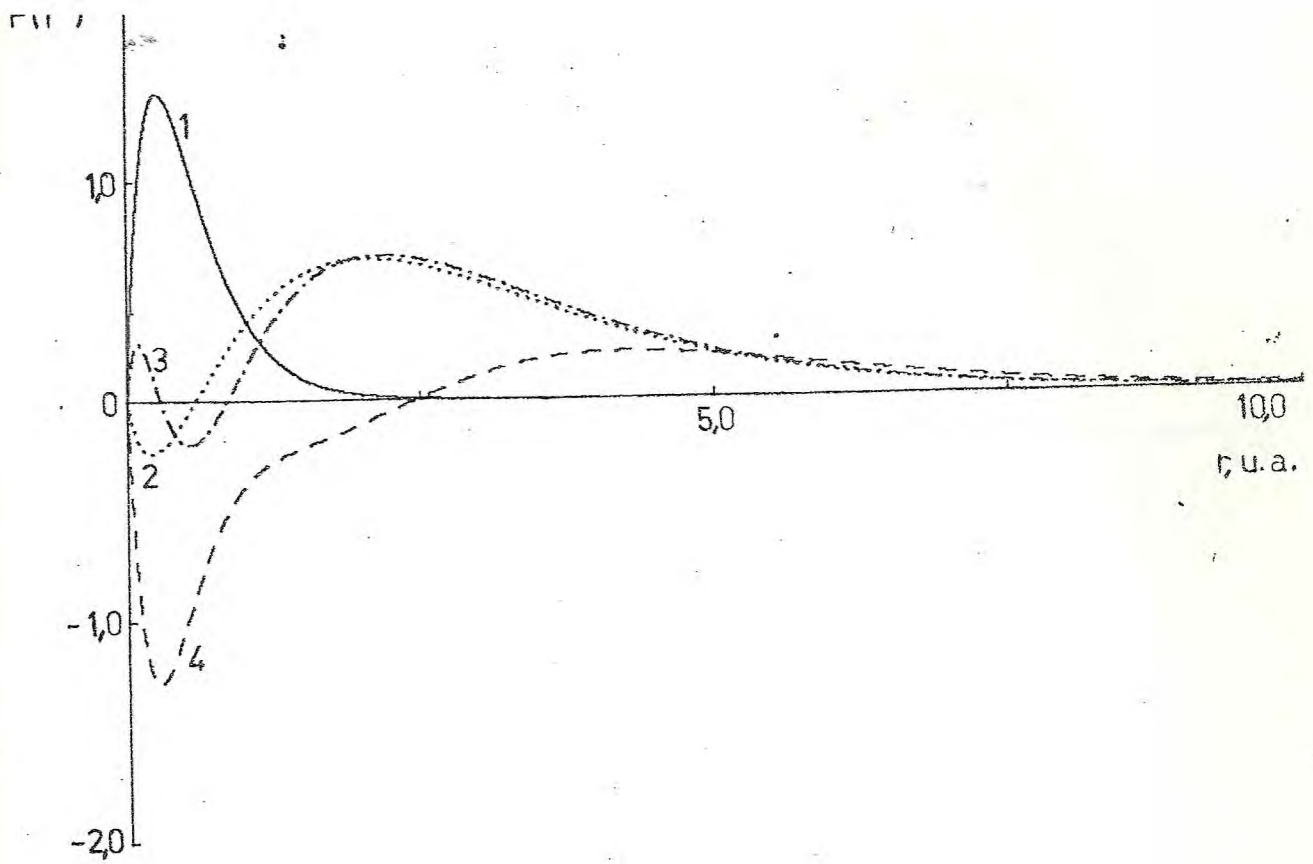


FIGURA 6 - Orbitais tipo s de Be3 (gráfico superior NT0, gráfico inferior NS0).

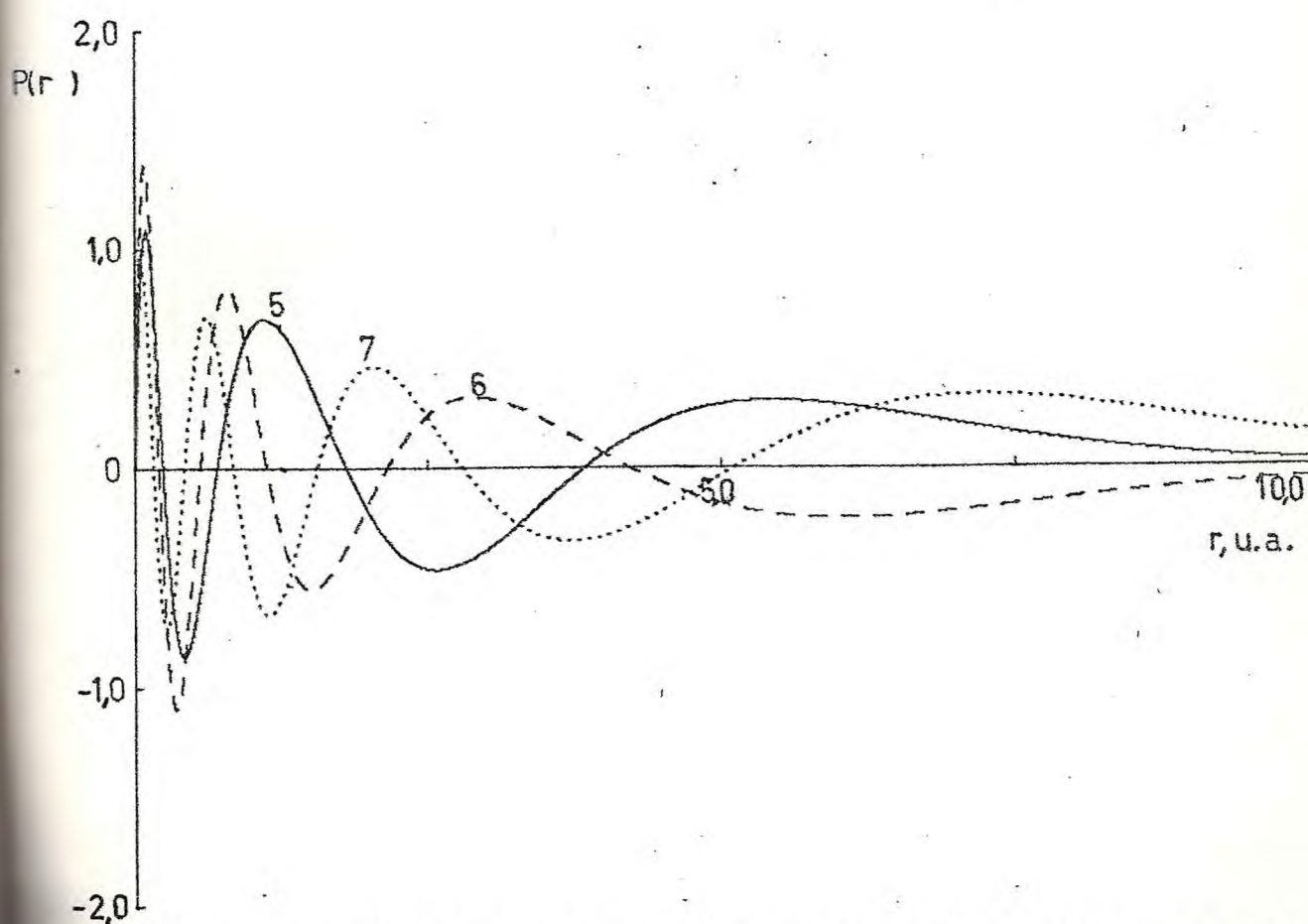
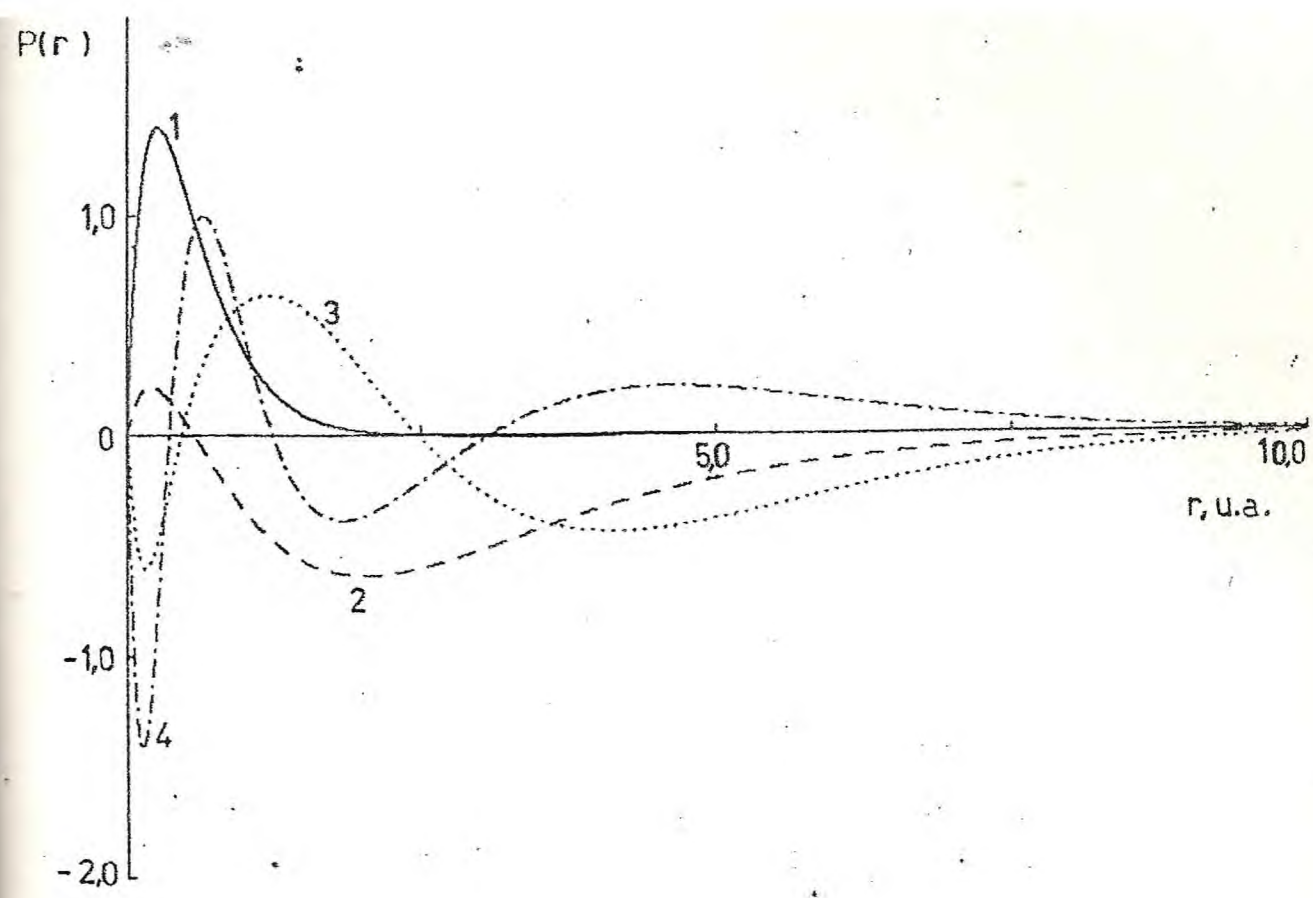


FIGURA 7 - Orbitais tipo s de Be_4 (NS0) (gráfico superior: 1s, 2s, 3s e 4s gráfico inferior: 5s, 6s e 7s.)

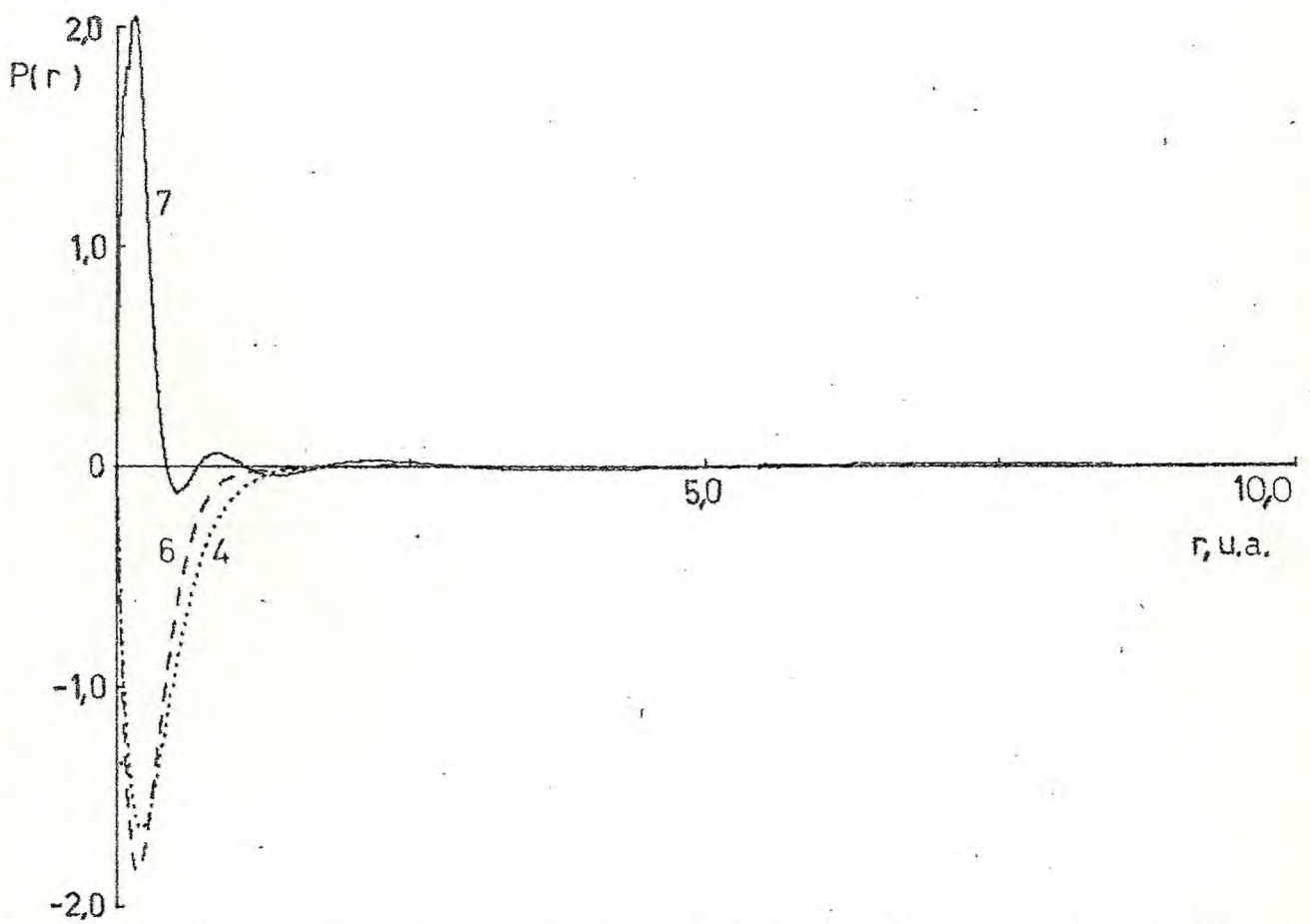
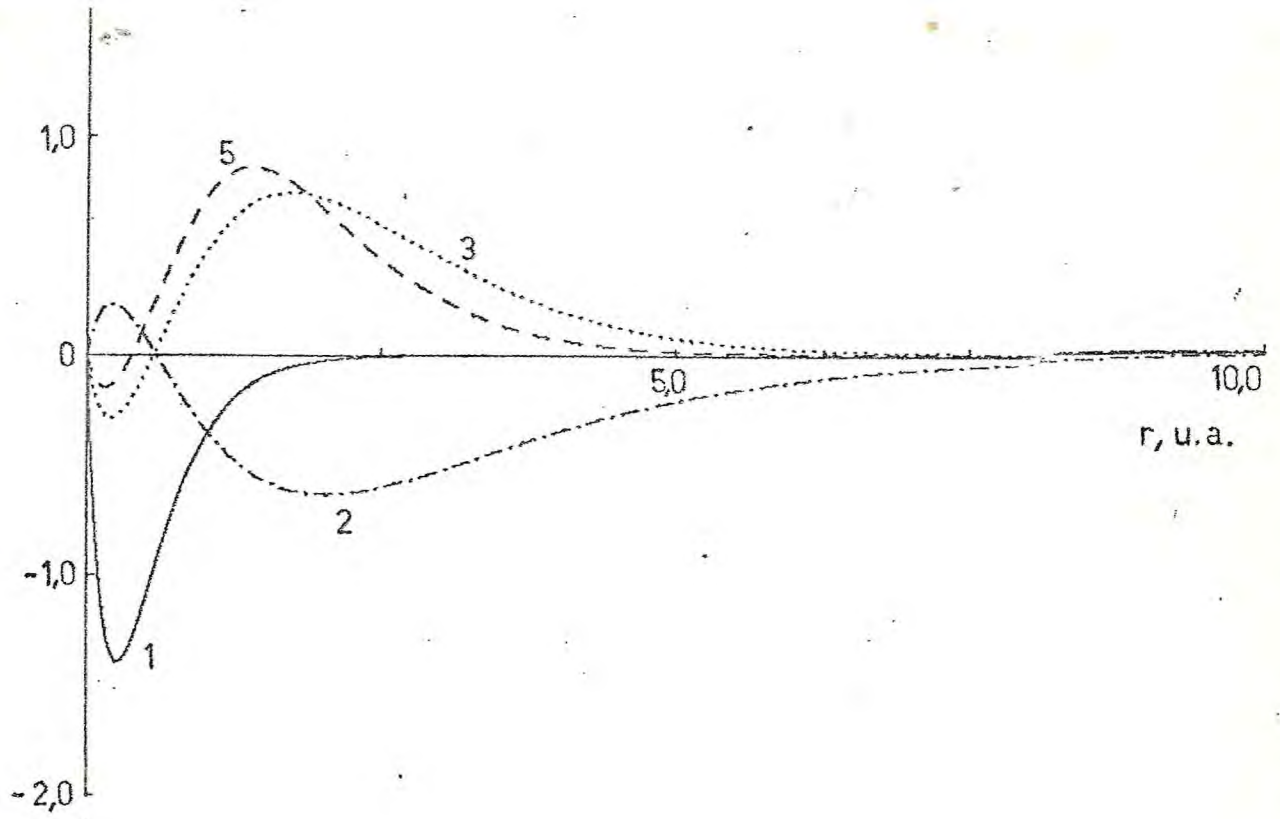


FIGURA 8 - Orbitais tipo s de Be₄ (NT0) (gráfico superior: 1s, 2s, 3s e 5s gráfico inferior: 4s, 6s e 7s.)

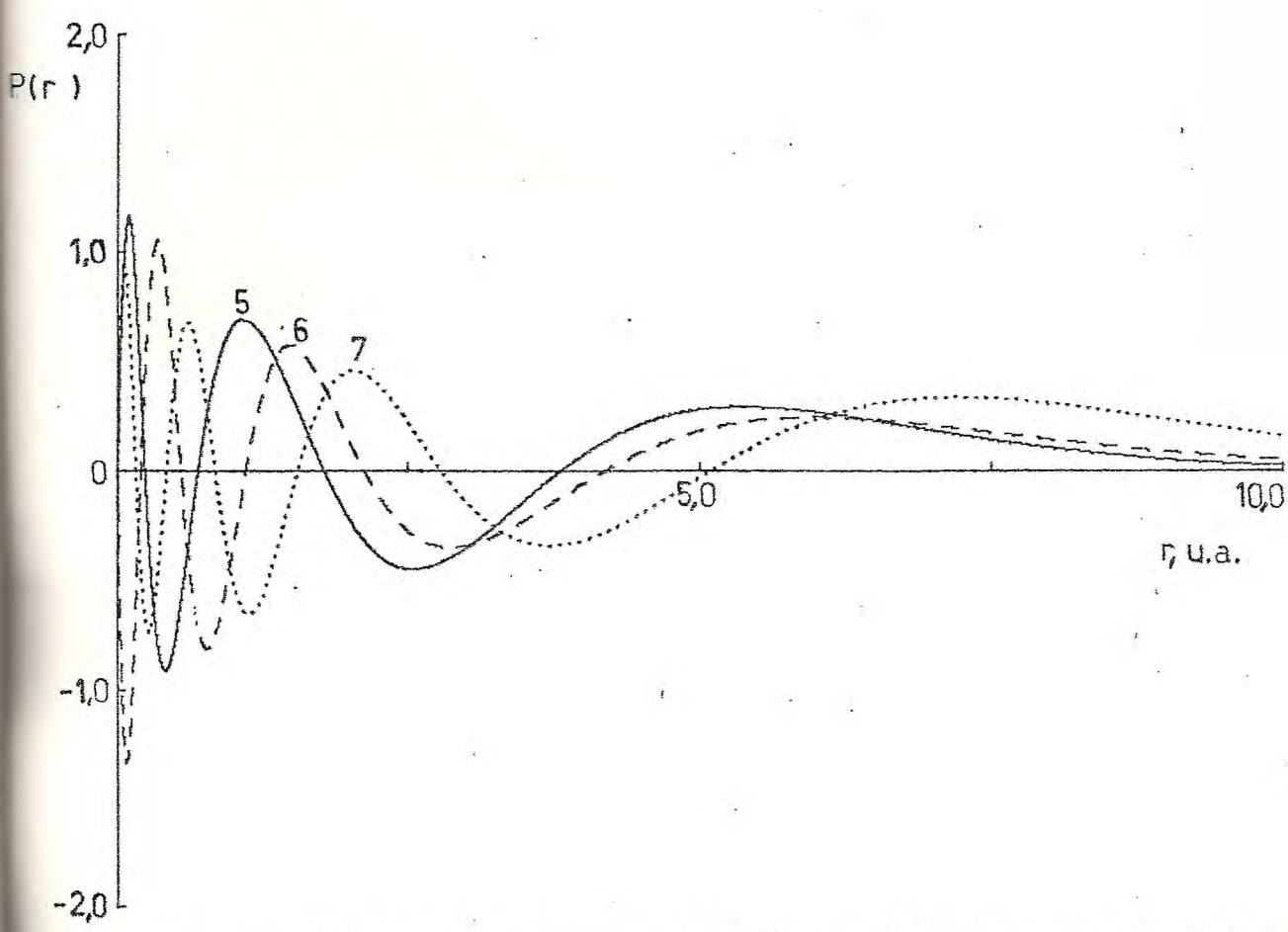
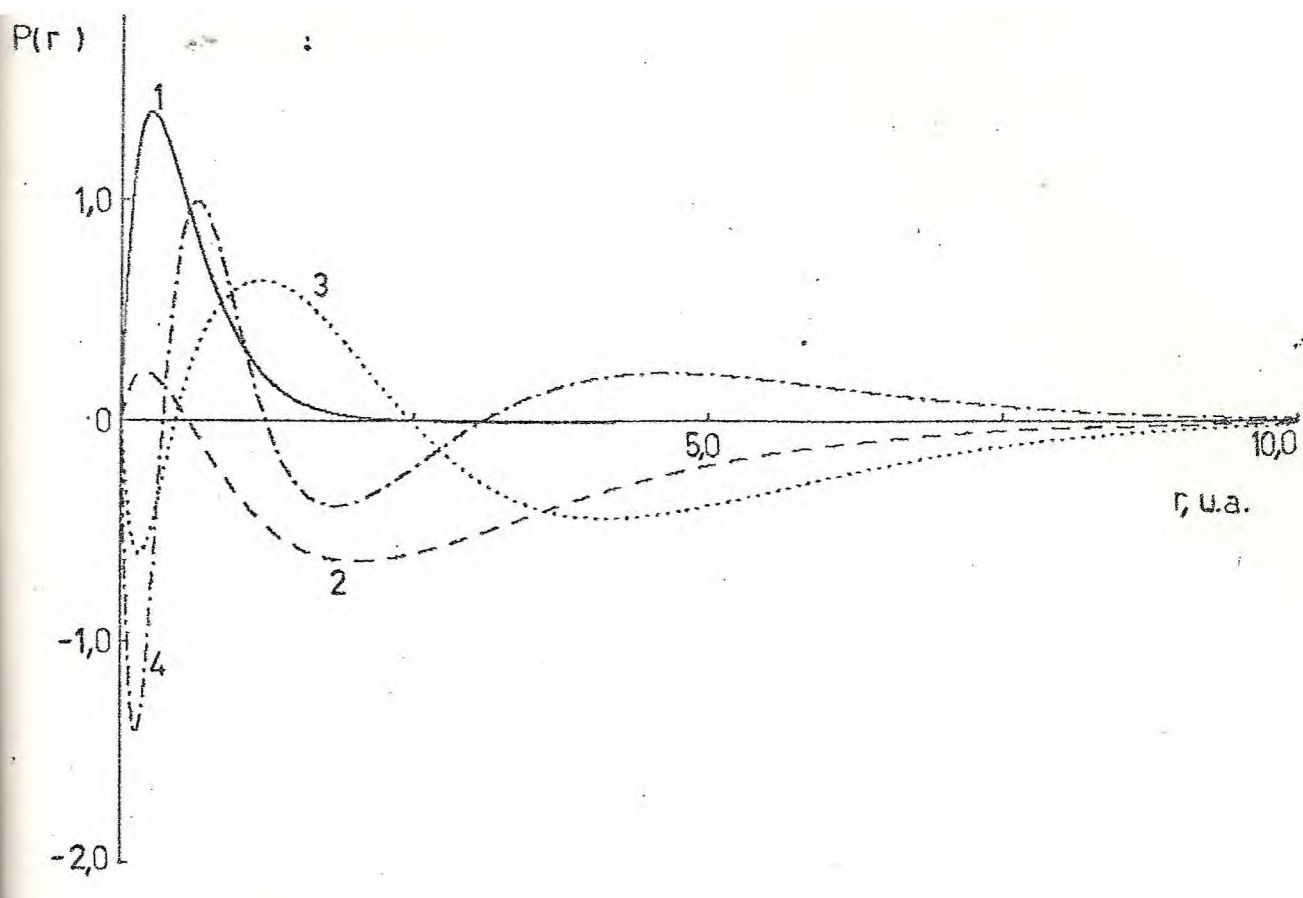


FIGURA 9 - Orbitais tipo s de Be5 (NS0)(gráfico superior: 1s, 2s, 3s e 4s gráfico inferior: 5s, 6s e 7s.)

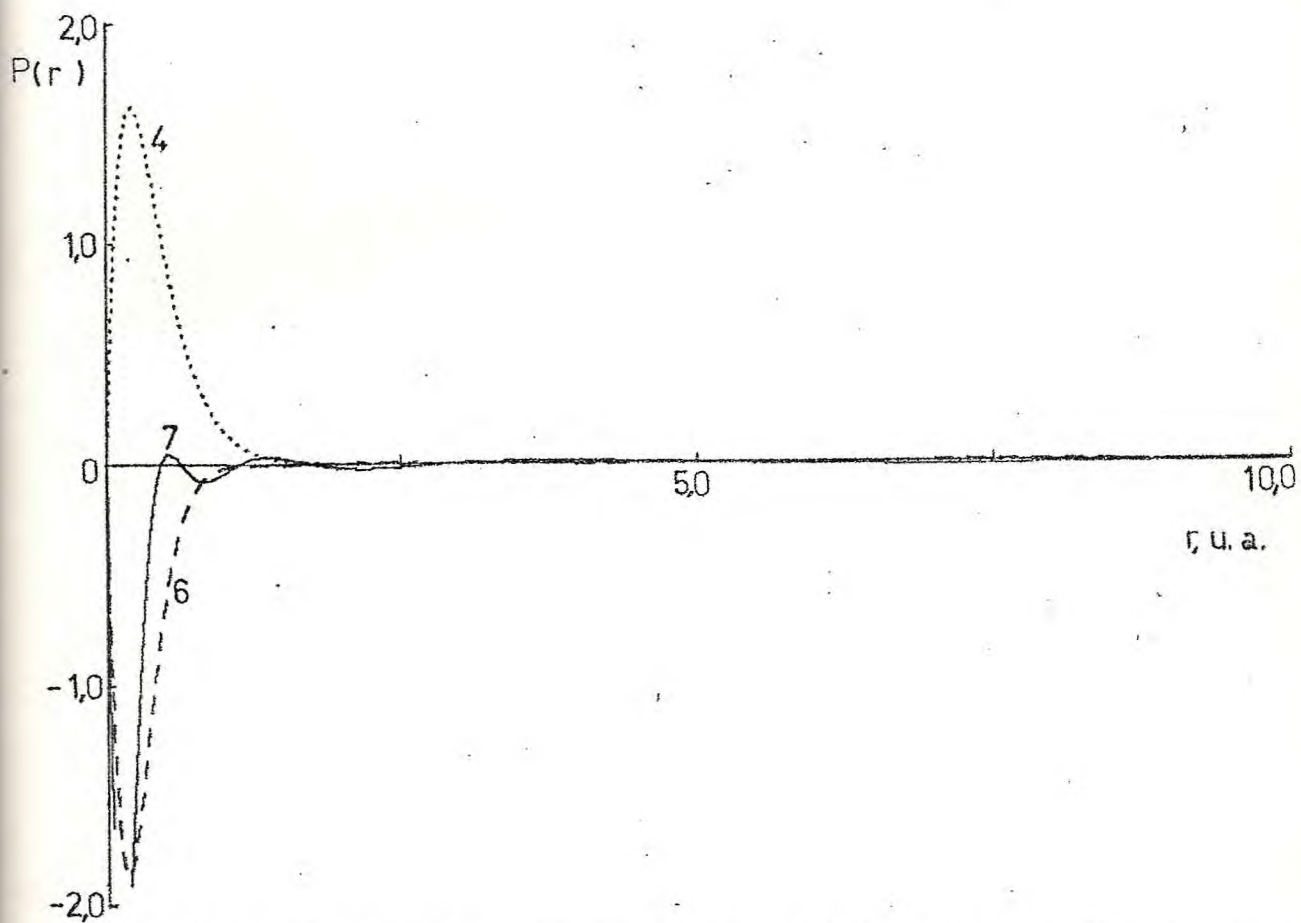
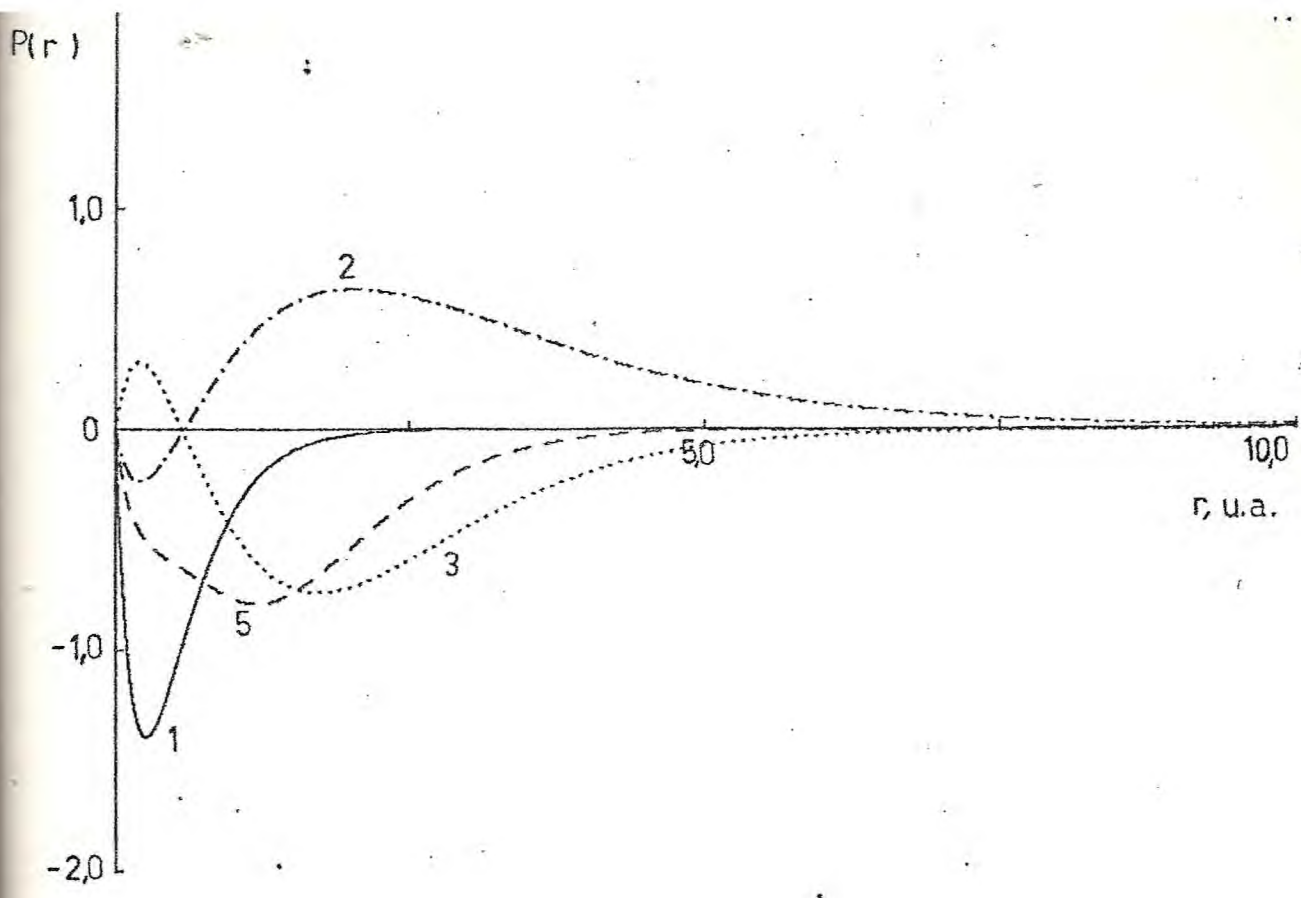


FIGURA 10 - Orbitais tipo s de Be⁵⁺ (NT0) (gráfico superior: 1s, 2s, 3s e 5s gráfico inferior: 4s, 6s e 7s.)

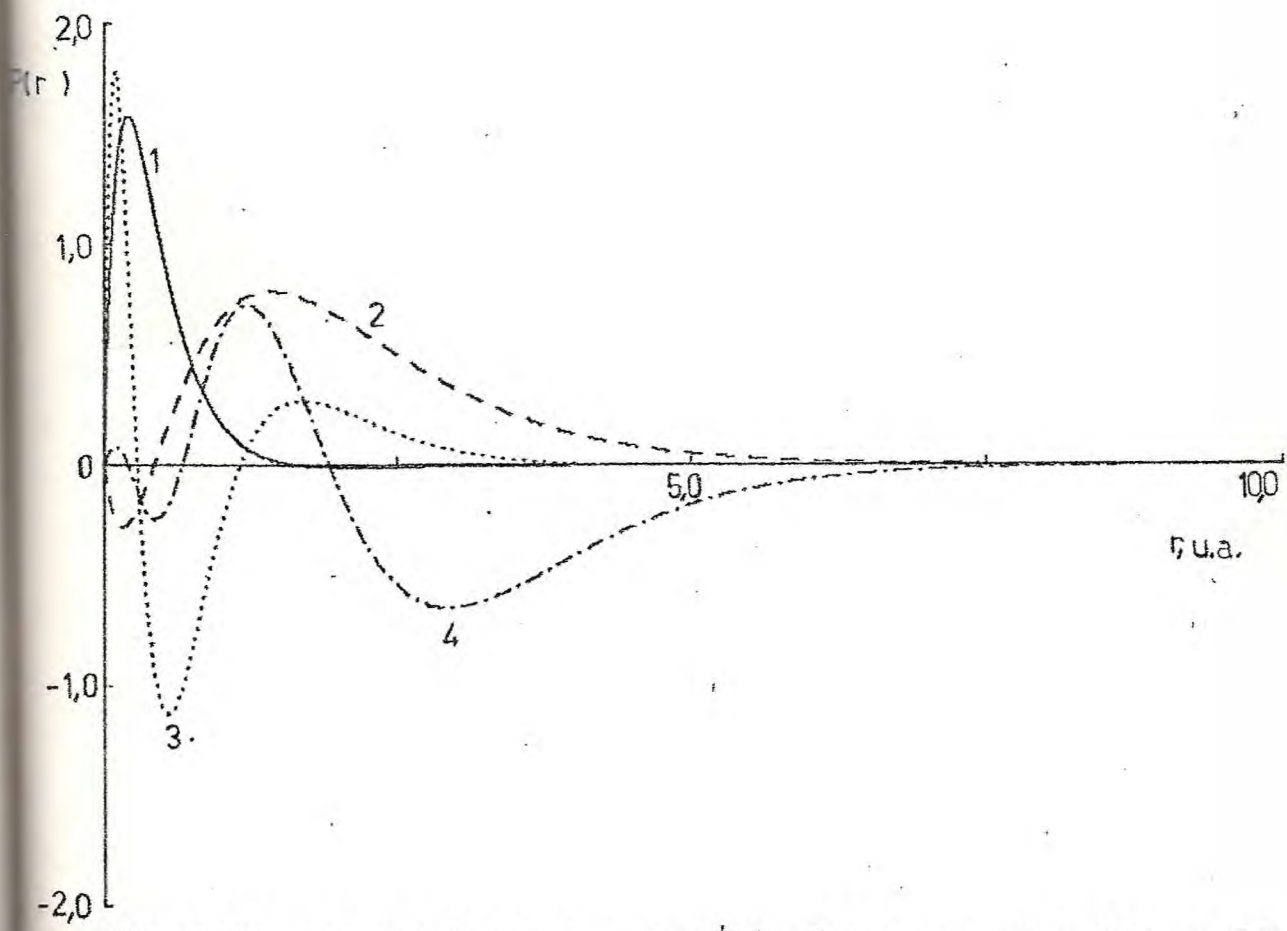
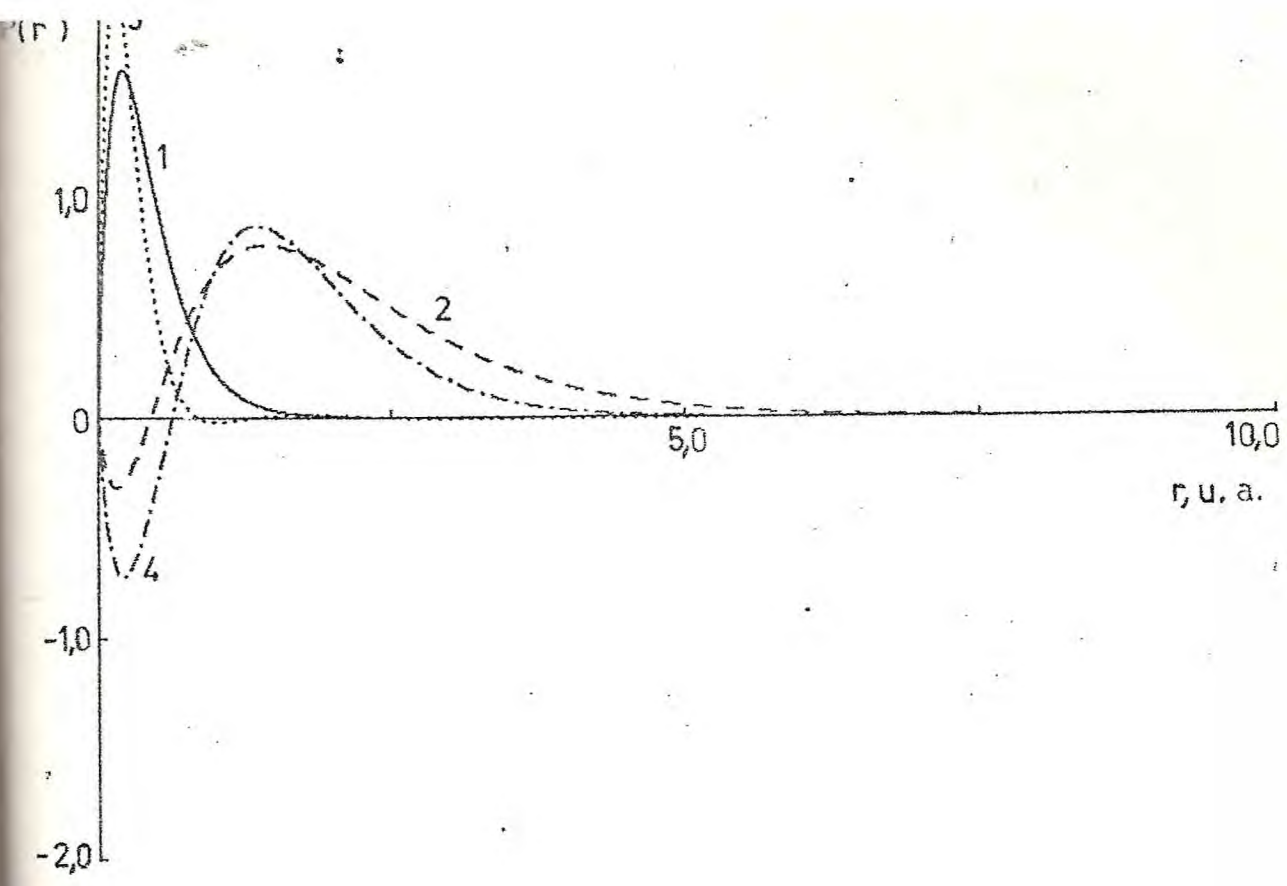


FIGURA 11 - Orbitais tipo s de B^+1 (gráfico superior NTO, gráfico inferior NSO.)

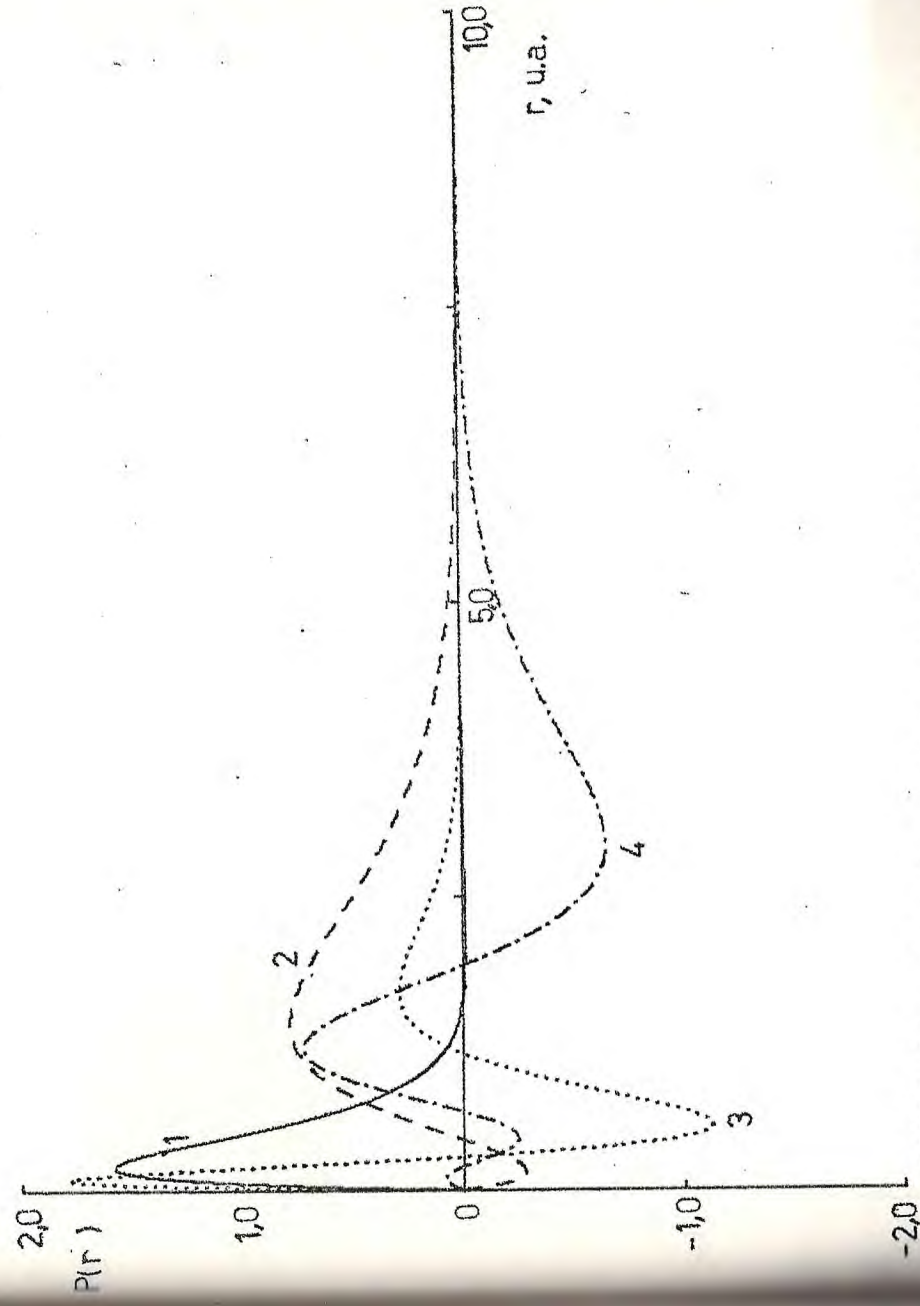
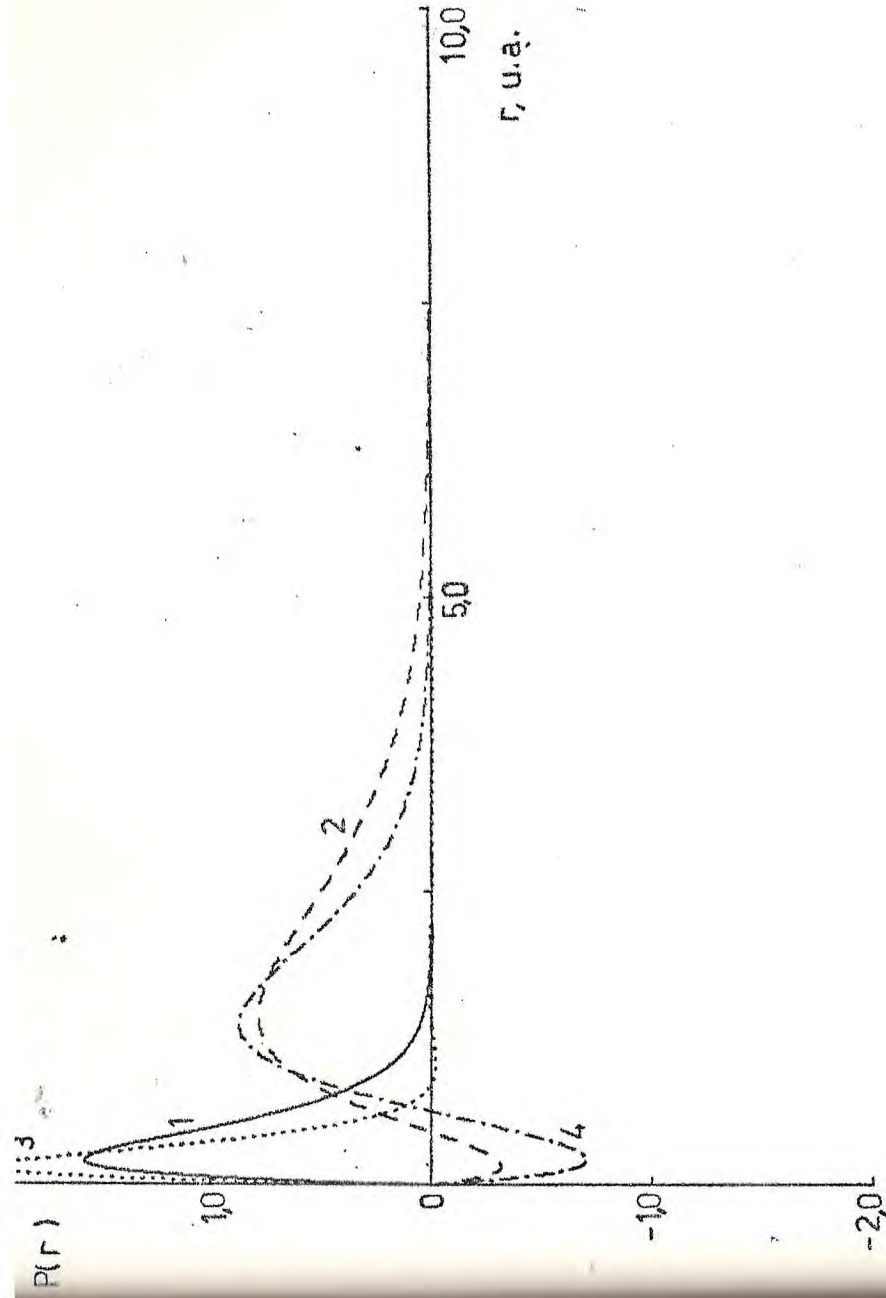


FIGURA 12 - Orbitais tipo s de B^{+2} (gráfico superior N10, gráfico inferior NS0.)

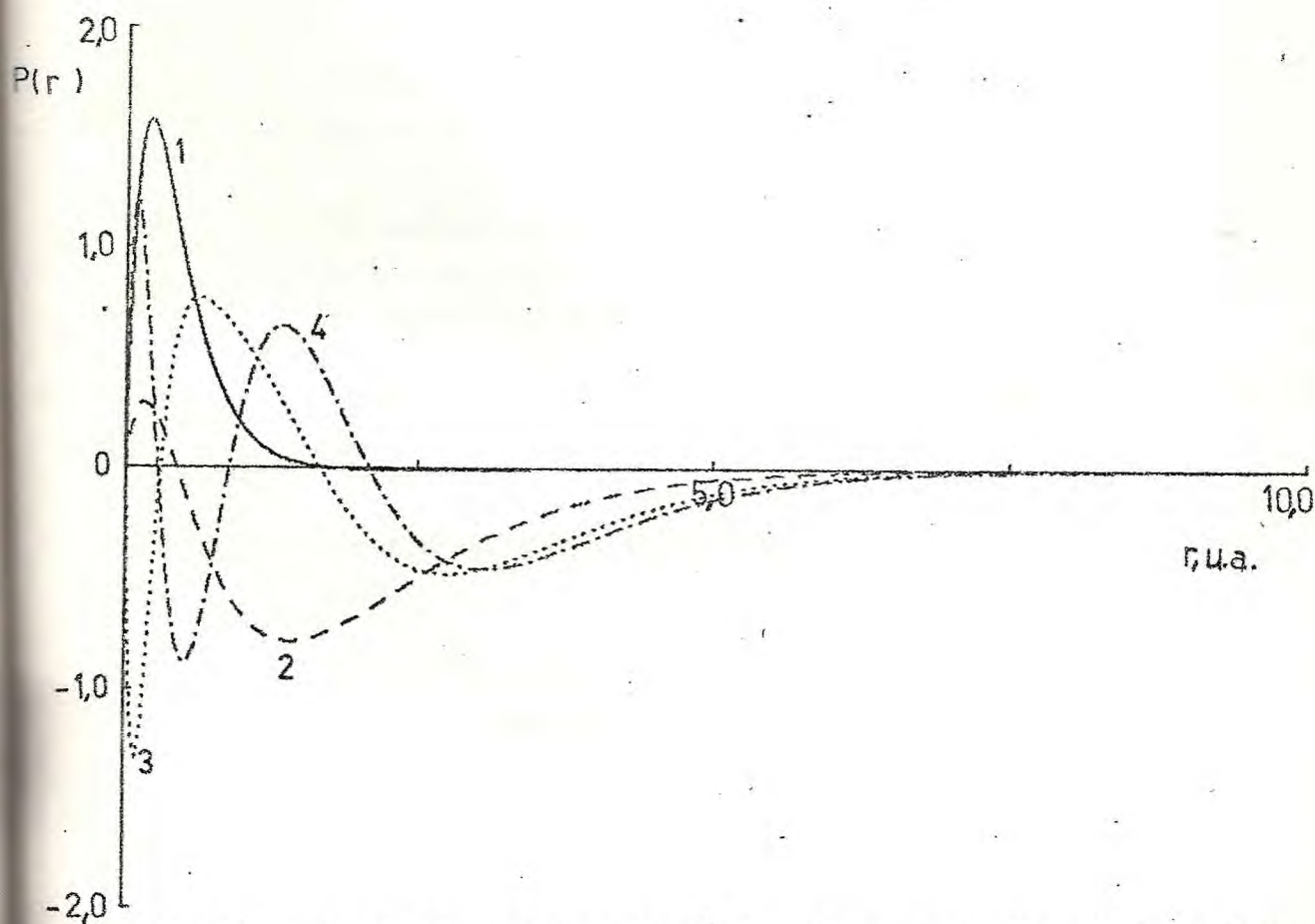
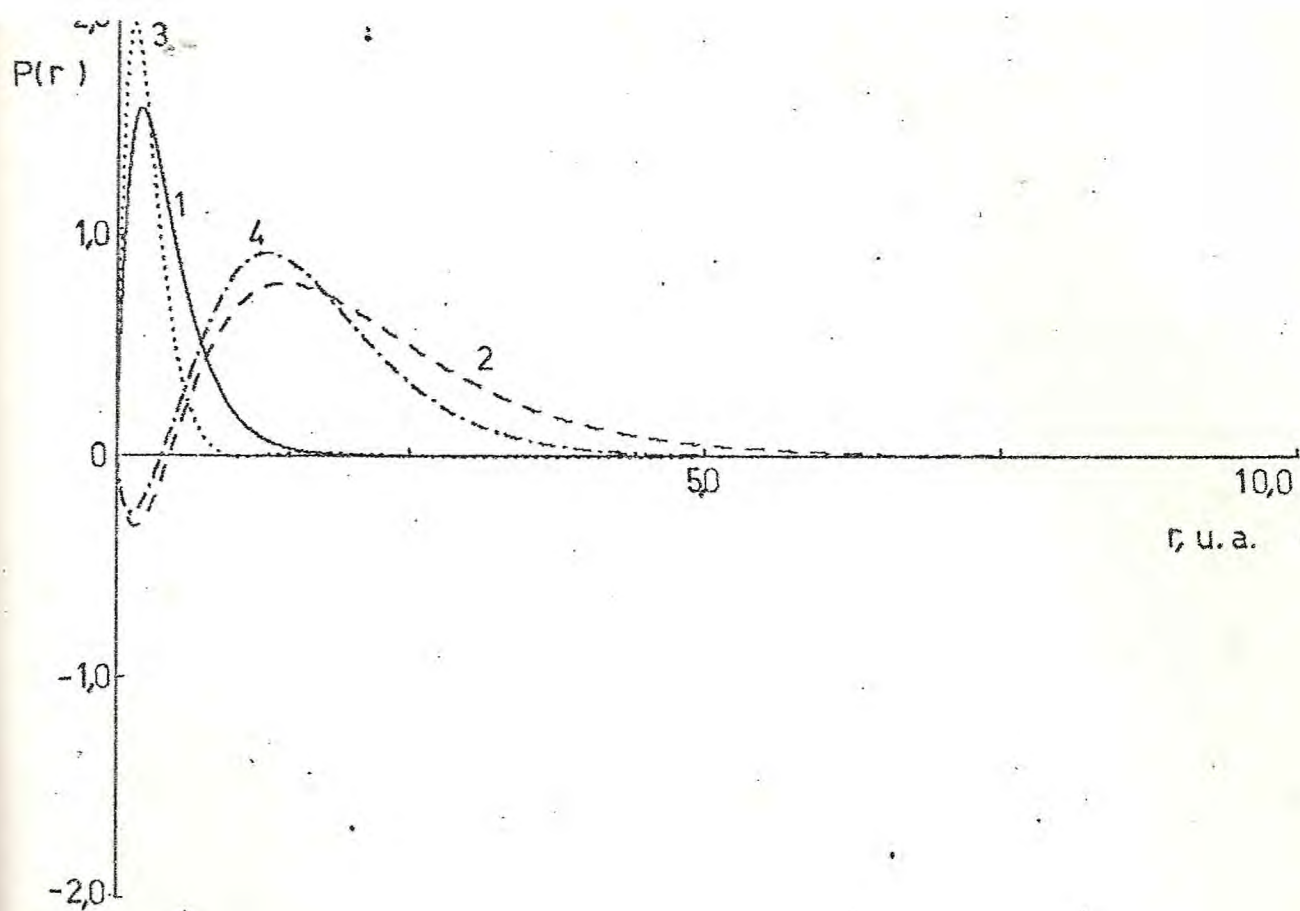


FIGURA 13 - Orbitais tipo s de B^{+3} (gráfico superior NT0, gráfico inferior NS0.)

TABELA 1
Funções de Onda

Função de Onda	Descrição	Energia u.a.	Correlação %
Li ⁻¹	10 configurações; base com 4s, 3p e 2d parâmetros STO e coeficientes de (SABELLI e HINZE, 1969)	-7,49042	85,81
Li ⁻²	35 configurações; mesma base de Li ⁻¹	-7,49068	86,17
Li ⁻³	166 configurações; mesma base de Li ⁻¹	-7,49188	87,83
	Energia Hartree-Fock* para o íon Li ⁻	-7,42823	0,0
	Energia exata não relativística** para o íon Li ⁻	-7,50070	100,0
Be1	10 configurações; base com 4s, 3p e 2d parâmetros STO e coeficientes de (SABELLI e HINZE, 1969)	-14,65463	86,46
Be2	35 configurações; mesma base de Be1	-14,65488	86,73
Be3	166 configurações; mesma base de Be1	-14,65902	91,11
Be4	112 configurações; base com 7s, 7p e 4d parâmetros STO de (WATSON, 1960) e coeficientes de (OLYMPIA e SMITH 1970)	-14,66362	95,98
Be5	199 configurações; mesma base de Be4 com os coeficientes de (BUNGE, 1968)	-14,66421	96,60

Continuação TABELA 1

Função de Onda	Descrição	Energia u.a.	Correlação %
	Energia Hartree-Fock para o Be	-14,57302	0,0
	Energia exata não relativística** para o Be	-14,66741	100,0
B ⁺ 1	10 configurações; base com 4s,3p e 2d parametros STO e coeficientes de (SABELLI e HINZE,1969)	-24,33354	86,01
B ⁺ 2	35 configurações; mesma base de Be1	-24,33382	86,26
B ⁺ 3	166 configurações; mesma base de Be1	-24,33977	91,59
	Energia Hartree-Fock* para o ãon B ⁺	-24,23758	0,0
	Energia exata não relativística** para o ãon B ⁺	-24,34915	100,0

* C.C.J.Roothaan, L.M.Sachs, e A.W.Weiss, Rev.Mod.Phys.32, 186 (1960)

** A.W.Weiss, Phys. Rev. 122, 1826 (1961)

TABELA 2

Parâmetros STO de Sabelli e Hinze

Li ⁻								
Orbital	n _j	Z _j	Orbital	n _j	Z _j	Orbital	n _j	Z _j
S ₁₀	0	4,6953	S ₁₁	0	3,7144	S ₁₂	0	0,6980
S ₂₀	0	2,4736	S ₂₁	0	2,3326	S ₂₂	1	7,5496
S ₃₀	1	1,4981	S ₃₁	2	5,6878			
S ₄₀	1	0,5377	S ₄₁	1	0,8809			
S ₅₀	1	0,2681	S ₅₁	1	0,5219			
S ₆₀	1	1,6350						

Be								
Orbital	n _j	Z _j	Orbital	n _j	Z _j	Orbital	n _j	Z _j
S ₁₀	0	5,4297	S ₁₁	0	5,6998	S ₁₂	0	1,2662
S ₂₀	0	2,9954	S ₂₁	0	2,7850	S ₂₂	0	7,8314
S ₃₀	2	3,5810	S ₃₁	2	4,1500			
S ₄₀	1	1,1977	S ₄₁	1	1,4387			
S ₅₀	1	0,8923	S ₅₁	1	0,9119			

B ⁺								
Orbital	n _j	Z _j	Orbital	n _j	Z _j	Orbital	n _j	Z _j
S ₁₀	0	6,8158	S ₁₁	0	6,6687	S ₁₂	0	1,7145
S ₂₀	0	3,5591	S ₂₁	0	1,6088	S ₂₂	0	9,6199
S ₃₀	2	4,4833	S ₃₁	2	9,9350			
S ₄₀	1	2,1087	S ₄₁	1	4,1500			
S ₅₀	1	1,4432	S ₅₁	1	1,6750			

TABELA 3

Parâmetros STO de Watson

Be								
Orbital	n_j	Z_j	Orbital	n_j	Z_j	Orbital	n_j	Z_j
S ₁₀	0	6,0	S ₁₁	0	9,0	S ₁₂	0	12,0
S ₂₀	0	1,0	S ₂₁	0	1,5	S ₂₂	0	2,0
S ₃₀	1	6,0	S ₃₁	1	9,0	S ₃₂	1	12,0
S ₄₀	1	1,0	S ₄₁	1	1,5	S ₄₂	1	2,0
S ₅₀	2	6,0	S ₅₁	2	9,0	S ₅₂	2	12,0
S ₆₀	2	1,0	S ₆₁	2	1,5			
S ₇₀	3	6,0	S ₇₁	3	9,0			
S ₈₀	3	1,0						
S ₉₀	4	6,0						

TABELA 4

Coeficientes dos Orbitais da base para Li^- ($\text{Li}^-1, \text{Li}^-2$ e Li^-3); Be ($\text{Be1}, \text{Be2}$ e Be3) e B^+ (B^+1, B^+2 e B^+3)

j	Orbitais tipo s para o íon Li^-			
	s_1	s_2	s_3	s_4
1	0,113944	0,012466	1,095031	-0,274521
2	0,896680	0,084010	-0,313290	0,734525
3	-0,016959	-0,405007	5,117350	13,279877
4	-0,011199	-0,799591	-0,091572	-2,538569
5	-0,003329	-0,218292	0,130985	1,719492
6	-0,023941	0,377951	-5,747826	-12,542973

j	Orbitais tipo p para o íon Li^-		
	p_1	p_2	p_3
1	-0,012240	1,005721	3,263514
2	0,068105	-0,145817	-0,476939
3	-0,011007	0,124591	-2,990079
4	0,522873	-0,023933	0,073362
5	0,520785	-0,066874	0,034455

j	Orbitais tipo d para o íon Li^-	
	d_1	d_2
1	1,000308	-0,013158
2	-0,014663	1,000295'

Continuação TABELA 4

Orbitais tipo s para o Be				
j	s ₁	s ₂	s ₃	s ₄
1	0,236363	-0,016969	0,029492	2,150506
2	0,842096	-0,187873	-0,065799	-2,109881
3	-0,075308	-0,025197	-0,876115	-0,190065
4	0,016886	0,461463	4,593285	0,864334
5	-0,009502	0,601885	-4,030804	-0,391235

Orbitais tipo p para o Be			
j	p ₁	p ₂	p ₃
1	0,003917	0,516458	4,648030
2	0,073932	1,287694	-11,786197
3	0,019538	-0,923418	8,131032
4	0,799637	-0,210224	0,827746
5	0,178416	-0,018535	-0,224489

Orbitais tipo d para o Be		
j	d ₁	d ₂
1	1,001483	-0,053575
2	-0,022887	1,002654

Orbitais tipo s para o Ion B ⁺				
j	s ₁	s ₂	s ₃	s ₄
1	0,260814	-0,019836	2,218182	0,212337
2	0,870055	-0,258599	-2,391679	-0,478153
3	-0,137920	-0,033124	-0,233218	-2,187065
4	-0,011508	0,153013	0,946192	6,032670
5	-0,021043	0,951053	-0,143059	-3,977731

Continuação TABELA 4

Orbitais tipo p para o Íon B ⁺			
j	p ₁	p ₂	p ₃
1	0,001626	0,934883	2,946040
2	0,871623	0,026450	0,236274
3	0,004902	0,158198	-3,033810
4	-0,063052	-0,171360	-0,214278
5	0,181978	-0,203360	0,024710

Orbitais tipo d para o Íon B ⁺		
j	d ₁	d ₂
1	1,002321	-0,069718
2	-0,027887	1,004356

TABELA 5
Coeficientes dos Orbitais da Base de Be4

Orbitais tipo s							
j	s ₁	s ₂	s ₃	s ₄	s ₅	s ₆	s ₇
1	0,484847064	-0,081129308	0,236378642	-0,851510564	0,265873717	-1,664939872	1,747779403
2	0,217606868	-0,147345510	-0,023812098	1,463672348	-13,785059574	8,345096929	-7,846113621
3	0,264166087	-0,051149609	0,167902319	-0,685884068	0,344405329	-1,322542030	-0,884531108
4	-0,268301875	1,332911832	-2,906860309	-4,155520971	19,479365438	-8,963395816	21,059266188
5	0,168224950	-0,041063910	-0,013116044	1,445011764	5,662578016	6,664640500	-4,337305429
6	0,167584379	-0,386780296	3,543807999	3,499073323	-11,287122759	2,486640102	-22,934863234
7	0,045127699	-0,007522399	-0,086177283	-0,217448040	-4,044844852	-9,770111184	12,217442231
8	-0,045287499	0,224825261	-0,597045328	-0,735281559	1,832172226	0,929980603	9,551495806
9	0,066882678	-0,027648006	0,170930981	0,272415119	2,913346328	1,996912975	-7,890759930

Orbitais tipo p							
j	p ₁	p ₂	p ₃	p ₄	p ₅	p ₆	p ₇
1	0,002277605	0,136828076	-0,038583449	0,446091452	0,772159490	-1,158594435	-8,047062902
2	0,429793330	0,289757102	-2,297448981	-1,630557592	3,711645020	9,027008298	-5,030483876
3	-0,008093854	0,496375481	-0,064312343	1,093397317	2,043059083	-1,562781264	25,023119556
4	0,003407640	-0,484820884	6,516926347	3,221077529	-5,988142742	-13,135419735	6,885710426
5	0,018387889	-0,015723758	-0,025027914	-0,466723037	-6,118314818	7,467695740	-30,069575012
6	0,639694739	0,061136725	-4,653936558	-1,709439569	2,804937695	5,851017416	-2,951912919
7	-0,017083311	0,395753653	0,268936412	-0,793414131	2,983996970	-7,299083901	14,311612553

Orbitais tipo d				
j	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄
1	0,023051128	0,227546153	-0,162720948	5,622665831
2	-0,642843647	0,114330932	-0,023686142	0,564483790
3	-0,069167491	-0,155445158	-2,857508814	-10,463772773
4	1,574948632	-0,118129515	0,001193871	-0,500672380
5	0,087376069	0,949263443	2,921046554	5,368090675

TABELA 6

Coeficientes dos Orbitais da Base de Be5

Orbitais tipo s							
j	s ₁	s ₂	s ₃	s ₄	s ₅	s ₆	s ₇
1	0,484847048	-0,081129322	0,236378724	-0,851510600	0,265873679	-1,664939872	1,747779195
2	0,217606868	-0,147345521	-0,023812423	1,463671984	-13,785058236	8,345092689	-7,846111098
3	0,264166060	-0,051149614	0,167902301	-0,685884011	0,344405362	-1,322541330	-0,584531760
4	-0,268301860	1,332911822	-2,906858860	-4,155520281	19,479361769	-8,963389963	21,059262692
5	0,168224986	-0,041063909	-0,013116037	1,445011856	5,662577868	6,664641565	-4,337304548
6	0,167584376	-0,386780254	3,543805952	3,499072723	-11,287118628	2,486636454	-22,934860601
7	0,045127695	-0,007522402	-0,086177264	-0,217448010	-4,044845352	-9,770113014	12,217441616
8	-0,045287495	0,224825231	-0,597044312	-0,735281329	1,832170488	0,929981389	9,551494834
9	0,066882692	-0,027648005	0,170930863	0,272415025	2,913346820	1,996914822	-7,890760494
Orbitais tipo p							
j	p ₁	p ₂	p ₃	p ₄	p ₅	p ₆	p ₇
1	0,002277605	0,136828110	-0,038576770	0,446091524	0,772159722	-1,158594603	-8,047062883
2	0,429793323	0,289757091	-2,297429706	-1,630546141	3,711662087	9,027008344	-5,030483716
3	-0,008093853	0,496375468	-0,064288357	1,093397758	2,043059686	-1,562780865	25,023119574
4	0,003407640	-0,484820859	6,516898324	3,221044477	-5,988190796	-13,135420198	6,885709737
5	0,018387890	-0,015723759	-0,025078480	-0,466722842	-6,118314509	7,467695431	-30,069575113
6	0,639694745	0,061136712	-4,653924469	-1,709415789	2,804971927	5,851017849	-2,951912363
7	-0,017083311	0,395753639	0,268955253	-0,793415524	2,983994709	-7,299083803	14,311612643
Orbitais tipo d							
j	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄			
1	0,023051110	0,227546159	-0,163580523	5,623365893			
2	-0,642843178	0,114330993	0,011583282	0,564588379			
3	-0,069167477	-0,155445203	-2,845782094	-10,450285208			
4	1,574948229	-0,118129593	-0,028951140	-0,500672469			
5	0,087376028	0,949263475	2,905383969	5,354361471			

TABELA 7

Funções de Onda Li^{-1} , Be^1 e B^+1

Configurações	Li^{-1} Coeficientes	Be^1 Coeficientes	B^+1 Coeficientes
$1s^2 2s^2$	0,937357	0,953229	0,959402
$1s^2 2p^2$	-0,343878	-0,293497	-0,279840
$2s^2 3p^2$	-0,038801	-0,028596	-0,022329
$2s^2 3s^2$	-0,030725	—————	-0,015804
$2s^2 4s^2$	—————	-0,020816	—————
$1s^2 3d^2$	-0,013856	-0,017239	-0,016105
$2p^2 3p^2$	-0,014493	-0,009079	-0,006587
$4s^2 2p^2$	—————	0,006561	—————
$2s^2 4d^2$	-0,007997	-0,006219	-0,005214
$2s^2 4p^2$	-0,006638	-0,005119	-0,003926
$1s^2 4s^2$	-0,004639	—————	-0,011041
$3s^2 2p^2$	0,011364	—————	0,004634
$1s^2 3s^2$	—————	-0,022726	—————

TABELA 8

Funções de Onda Li^{-2} , Be^2 e B^{+2}

Configurações	Li^{-2}	Be^2	B^{+2}
	Coeficientes	Coeficientes	Coeficientes
$1s^2 2s^2$	0,936205	0,952888	0,959227
$1s^2 2p^2$	-0,347004	-0,299518	-0,280425
$2s^2 3p^2$	-0,038753	-0,028586	-0,022324
$2s^2 3s^2$	-0,030688	-0,000206	-0,015800
$2p^2 3p^2 (3)^*$	-0,014547	-0,009075	-0,006581
$1s^2 3d^2$	-0,013568	-0,017227	-0,016109
$3s^2 2p^2$	0,011375	0,000104	0,004624
$2s^2 4d^2$	-0,007987	-0,006217	-0,005212
$2s^2 4p^2$	-0,006634	-0,005121	-0,003927
$1s^2 4s^2$	-0,004912	-0,001448	-0,011153
$2p^2 4p^2 (3)$	-0,002473	-0,001618	-0,001153
$1s^2 3s^2$	-0,001005	-0,023457	-0,001603
$3s^2 3d^2$	0,000453	0,000007	0,000268
$4s^2 3p^2$	0,000204	0,000043	0,000260
$3s^2 4s^2$	0,000161	0,000512	0,000184
$2s^2 4s^2$	-0,000127	-0,020808	-0,000198
$2s^2 2p^2$	-0,000098	-0,000688	-0,001130
$1s^2 4p^2$	-0,000052	-0,000121	-0,000142
$4s^2 2p^2$	0,000051	0,006545	0,000083
$1s^2 3p^2$	0,000048	0,000064	0,000005
$4s^2 4d^2$	0,000043	0,000010	0,000061
$3s^2 3p^2$	0,000041	0,000704	0,000038
$4s^2 4p^2$	0,000035	0,000011	0,000046
$2s^2 3d^2$	-0,000027	-0,000081	-0,000077

Continuação TABELA 8

Configurações	Li ⁻²	Be ²	B ⁺²
	Coefficientes	Coefficientes	Coefficientes
2p ² 3p ² (1)	-0,000010	-0,000014	-0,000012
3s ² 4d ²	0,000009	0,000154	0,000009
3s ² 4p ²	0,000009	0,000126	0,000009
1s ² 4d ²	-0,000009	0,000009	0,000040
2p ² 3p ² (2)	0,000005	0,000004	0,000002
4s ² 3d ²	0,000002	0,000382	0,000005
3p ² 4p ² (3)	-0,000002	-0,000003	-0,000003
2p ² 4p ² (2)	0,000000**	0,000001	0,000000
2p ² 4p ² (1)	-0,000000	-0,000000	-0,000000
3p ² 4p ² (1)	-0,000000	-0,000000	-0,000000
3p ² 4p ² (2)	0,000000	-0,000000	-0,000000

* Os números entre parenteses são referentes à degenerescência

** ± 0,000000 representa um número finito

TABELA 9

Funções de Onda com Li^{-3} , Be^3 e B^{+3}

	Li^{-3}	Be^3	B^{+3}
Configurações	Coeficientes	Coeficientes	Coeficientes
$1s^2 2s^2$	0,936199	0,952746	-0,959137
$1s^2 2p^2$	-0,346720	-0,298703	0,279945
$2s^2 3p^2$	-0,038920	-0,028747	0,022470
$2s^2 3s^2$	-0,030703	-0,000461	0,015924
$2p^2 3p^2 (3)^*$	-0,014598	-0,009099	0,006610
$1s^2 sd^2$	-0,013734	-0,017325	0,016151
$3s^2 2p^2$	0,011372	0,000235	-0,004648
$2s^2 4d^2$	-0,007979	-0,006200	0,005194
$2s^2 4p^2$	-0,006676	-0,005152	0,003948
$1s^2 4s^2$	-0,006391	-0,002020	0,016730
$1s 2s 2p 3p (1)$	-0,005968	0,007676	-0,006838
$2s^2 2p 3p$	-0,005496	-0,007963	0,008096
$1s 2s 3s^2$	0,005378	-0,001439	0,005659
$1s 2s 2p^2$	0,004540	-0,004133	0,003310
$1s 2s 2p 3p (2)$	0,003934	-0,005760	0,005895
$2s 3s 2p^2$	0,002799	0,000437	0,002046
$2p^2 4p^2 (3)$	-0,002483	-0,001618	0,001152
$1s 2s 3p^2$	0,002022	-0,002688	0,003033
$1s 2p 3p 3d (1)$	0,001858	0,002031	-0,001688
$1s 2s 2p 4p (1)$	0,001837	-0,002621	0,002193
$1s 2s 3p 4p (2)$	0,001764	-0,002287	0,001865

Continuação TABELA 9

	Li ⁻³	Be ³	B ⁺³
Configurações	Coeficientes	Coeficientes	Coeficientes
2p ³ 3p	-0,001690	-0,002082	0,001972
1s ² 2p3p	-0,001682	-0,002084	0,001772
1s3s2p3p(1)	0,001545	-0,001476	-0,001593
1s ² 3s4s	0,001433	0,006414	-0,005437
1s ² 3s ²	-0,001202	-0,031059	0,002323
1s2p3p3d(2)	-0,001099	-0,001222	0,001014
1s ² 2s3s	0,001087	0,000757	0,000729
1s2s2p4p(2)	-0,000943	0,001277	-0,001126
2s ² 2p4p	0,000893	0,001349	-0,001265
1s2s3p4p(1)	0,000808	-0,000927	0,000671
1s ² 2s4s	-0,000782	-0,000969	-0,000633
1s2s4d ²	0,000664	-0,000744	0,000682
1s2s4p ²	0,000492	-0,000616	0,000695
3s ² 3d ²	0,000463	0,000015	-0,000277
1s2p ² 3d	0,000454	0,000723	-0,000751
1s2s3d4d(1)	-0,000423	0,000718	-0,000778
1s4s2p3p(1)	-0,000414	0,001713	0,001136
1s2s3s4s(1)	-0,000414	-0,000773	-0,000786
1s2s3d ²	-0,000403	0,000843	-0,000823
1s ² 2p4p	0,000403	0,000530	-0,000408
2s3s2p3p(2)	-0,000386	-0,000016	-0,000257
1s3s2p4p(1)	-0,000324	0,000495	0,000274
1s2s3s4s(2)	-0,000305	0,001537	-0,001192
2p ³ 4p	0,000273	0,000353	-0,000310

Continuação TABELA 9

Configurações	Li ³⁻	Be ³	B ³⁺
	Coeficientes	Coeficientes	Coeficientes
4s ² 3p ²	0,000265	0,000032	-0,000387
2s ² 3p4p	0,000259	0,000184	-0,000123
2p ⁴	0,000247	0,000583	-0,000720
1s2s3d4d(2)	0,000229	-0,000363	0,000377
2s ² 3d4d	-0,000227	-0,000439	0,000438
1s ² 3p4p	-0,000224	-0,000478	0,000454
1s2s4s ²	0,000210	-0,006054	0,000964
3s ² 4s ²	0,000209	0,000659	-0,000267
2s3s2p4p(2)	0,000208	0,000021	0,000147
1s2p ² 4d	-0,000178	-0,000268	0,000279
1s ² 3d4d	-0,000177	-0,000208	0,000191
1s ² 3p ²	0,000175	0,000361	-0,000283
1s3s2p4p(2)	0,000149	-0,000076	-0,000135
1s4s2p4p(1)	-0,000140	-0,000330	-0,000361
1s4s2p ²	-0,000136	0,000162	0,000739
2s ² 4s ²	-0,000129	-0,020965	0,000382
2s ² 2p ²	-0,000127	-0,000939	0,001434
2p ² 3p4p	0,000126	0,000083	-0,000056
1s3s2p3p(2)	-0,000120	0,000248	-0,000005
2s4s2p ²	-0,000114	-0,002446	-0,000334
2s3s3p ²	-0,000107	-0,000016	-0,000037
2s ² 3s4s	0,000095	0,002705	-0,001361
2s3s3p4p(2)	0,000083	0,000011	0,000042
3s ² 2p3p	0,000078	0,000274	-0,000060
2p3p ³	0,000078	0,000070	-0,000047

Continuação TABELA 9

Configurações	Li ³⁻	Be ³	B ³⁺
	Coeficientes	Coeficientes	Coeficientes
1s2s ² 3s	0,000075	-0,000392	-0,000096
2s3s3p4p(1)	0,000073	-0,000012	0,000038
2s3s3d ²	0,000067	0,000008	0,000079
1s2s ² 4s	-0,000062	0,000141	0,000093
3s4s3p ²	-0,000058	-0,000185	0,000120
4s ² 2p ²	0,000057	0,006569	-0,000173
4s ² 4d ²	0,000055	0,000009	-0,000091
2s3s4s ²	0,000054	-0,000045	0,000131
1s3s ² 4s	-0,000053	0,000021	0,000112
3s4s2p ²	-0,000049	-0,000906	0,000447
4s ² 4p ²	0,000045	0,000008	-0,000068
2s3s4p ²	-0,000045	-0,000007	-0,000023
2s ² 3d ²	-0,000044	-0,000124	0,000124
3s ² 2p4p	-0,000043	-0,000050	0,000030
4s ² 2p3p	0,000040	0,000078	-0,000150
2s3s2p3p(1)	-0,000036	-0,000003	-0,000031
2p ² 3p4p	0,000035	0,000017	-0,000010
2s3s ² 4s	-0,000033	0,000279	-0,000032
3s4s2p3p(1)	-0,000031	-0,000069	0,000074
3s ² 3p ²	0,000030	0,000931	-0,000028
2s4s3p ²	0,000029	0,000071	0,000008
2p3p ² 4p	0,000026	0,000015	-0,000009
2p ² 3p ² (2)	0,000026	0,000019	-0,000012
1s3s3p4p(2)	-0,000024	0,000067	0,000027

Continuação TABELA 9

Configurações	Li ⁻³	Be ³	B ⁺³
	Coeficientes	Coeficientes	Coeficientes
1s3s2p ²	0,000022	-0,000821	-0,000246
2p3p ² 4p(1)	-0,000020	-0,000020	0,000013
1s4s2p3p	-0,000018	-0,000048	-0,000082
1s3p ² 3d	0,000015	0,000020	-0,000012
1s ² 4d ²	-0,000014	0,000003	-0,000034
1s ² 4p ²	-0,000014	-0,000028	0,000064
2s3s2p4p(1)	0,000013	-0,000005	0,000011
1s3s3p4p (1)	-0,000012	0,000031	0,000015
3s4s4d ²	-0,000012	-0,000041	0,000029
3s4s2p4p(1)	0,000012	0,000021	-0,000024
2s3s3d4d(2)	-0,000012	-0,000000**	-0,000015
1s4s3p4p(2)	0,000012	-0,000035	-0,000032
2s3s4d ²	-0,000012	-0,000003	-0,000010
2s4s3p3p(2)	-0,000011	0,000367	-0,000001
3p ⁴	-0,000011	-0,000017	0,000014
2s4s3p4p(1)	0,000011	-0,000066	0,000012
3s4s4p ²	-0,000010	-0,000034	0,000022
2s2p3p3d(2)	-0,000010	0,000021	-0,000014
2p3p4p ² (1)	-0,000009	-0,000010	0,000007
1s4s2p4p(2)	0,000009	0,000163	0,000020
2s4s4d ²	0,000009	0,000011	0,000002
1s4s3p ²	0,000008	-0,000001	-0,000029
3s ² 3d4d	0,000008	0,000015	-0,000007
3s ² 4d ²	0,000008	0,000202	-0,000009

Continuação TABELA 9

Configurações	Li ³⁻	Be ³	B ³⁺
	Coeficientes	Coeficientes	Coeficientes
4s ² 2p4p	-0,000007	-0,000042	0,000025
3s ² 4p ²	0,000007	0,000166	-0,000007
2p ² 3p ² (1)	0,000007	0,000028	-0,000028
2s4s4p ²	0,000006	0,000041	0,000003
1s4s3p4p(1)	0,000006	-0,000019	-0,000014
2s2p3p3d(1)	0,000005	-0,000018	0,000020
3p ³ 4p	-0,000005	-0,000008	0,000005
2p ² 4p ² (2)	0,000005	0,000004	-0,000003
1s3s4s ²	-0,000004	0,000213	0,000015
1s4s4d ²	0,000004	-0,000006	-0,000013
2p ² 4p ² (1)	-0,000003	-0,000002	0,000001
1s4s3d	0,000003	-0,000011	-0,000013
1s4s4p ²	0,000003	0,000002	-0,000010
1s3s4d ²	-0,000003	0,000024	0,000005
1s3s3d4d(1)	0,000003	-0,000015	-0,000005
2s2p ² 3d	0,000003	-0,000003	0,000004
4s ² 3d ²	0,000003	0,000393	-0,000010
2s4s3p4p(2)	-0,000002	-0,000068	-0,000005
2p4p ³	-0,000002	-0,000003	0,000002
1s3s3p ²	0,000002	0,000060	0,000001
2s3s3d4d(1)	-0,000002	-0,000001	-0,000003
1s3s3d4d(2)	0,000002	0,000007	-0,000003
4s ² 3p4p	-0,000002	-0,000002	0,000003
3s ² 3p4p	-0,000002	-0,000007	0,000001
3s4s3p4p(1)	0,000002	0,000003	-0,000002

Continuação TABELA 9

	Li ⁻³	Be ³	B ⁺³
Configurações	Coeficientes	Coeficientes	Coeficientes
2s4s2p ³ (1)	0,000002	0,000044	-0,000001
4s ² 3d4d	0,000002	0,000009	-0,000008
2s4s2p4p(1)	0,000002	-0,000019	0,000005
1s3s3d ²	-0,000001	-0,000006	0,000016
3p ² 4p ²	-0,000001	-0,000002	0,000001
2s4s2p4p(2)	0,000001	-0,000216	-0,000008
3p ² 4p ² (3)	0,000001	0,000002	-0,000001
2p3p4p ² (2)	-0,000001	-0,000004	0,000003
3p ² 4p ² (1)	-0,000001	-0,000001	0,000001
3s4s2p4p(2)	-0,000001	0,000035	-0,000002
1s4s3d4d(1)	-0,000001	0,000007	0,000008
3p4p ³	0,000001	0,000001	-0,000001
3s4s3d ²	-0,000001	-0,000052	0,000024
1s4s3d4d(2)	0,000000	0,000003	-0,000003
3s4s3d4d(1)	-0,000000	-0,000004	0,000003
2s4s3d4d(1)	0,000000	0,000004	0,000000
3s4s3d4d(2)	-0,000000	-0,000002	0,000002
3s4s2p3p(2)	-0,000000	-0,000084	0,000020
3s4s3p4p(2)	0,000000	0,000002	-0,000000
2s4s3d4d(2)	-0,000000	0,000016	0,000000
2s4s3d ²	-0,000000	-0,000086	-0,000006
1s3s4p ²	-0,000000	0,000018	-0,000000
4p ⁴	-0,000000	-0,000000	-0,000000

* Os números entre parenteses são referentes à degenerescência

** ± 0,000000 representa um número finito.

TABELA 10

Função de Onda Be4

Be4			
Configuração	Coeficiente	Configuração	Coeficiente
$1s^2 2s^2$	0,953482	$1s 2s 2p 5p(1)$	-0,004886
$1s^2 2p^2$	-0,292078	$1s^2 2s 6s$	-0,004635
$1s^2 3s^2$	-0,039430	$3s 4s 2p^2$	-0,004219
$1s^2 2s 3s$	-0,037124	$1s 2s 2p 4p(1)$	0,004106
$2s^2 3p^2$	-0,028701	$1s 2s 3s^2$	-0,003551
$2s^2 4s^2$	-0,016753	$1s 2s 3p 5p(2)$	-0,003481
$1s^2 3d^2$	-0,011365	$1s 2s 2p 6p(1)$	0,003471
$2s^2 3s 4s$	0,013913	$1s 2s 4p 5p(1)$	-0,002866
$1s^2 2s 4s$	-0,009870	$2p^2 3p^2(2)$	-0,002821
$1s 2s 2p 3p(1)^*$	0,009268	$1s^2 4s^2$	-0,002759
$1s^2 2s 5s$	0,009181	$1s^2 5s^2$	-0,002636
$2s^2 2p 3p$	-0,008370	$1s 2s 3p^2$	-0,002462
$2p^2 3p^2(1)$	-0,008090	$1s 2s 3p 6p(2)$	0,002380
$1s 2s 3p 4p(2)$	0,007628	$2p^2 3p^2(3)$	0,002309
$1s^2 4p^2$	-0,006621	$1s^2 4s 5s$	0,002238
$2s^2 3s^2$	-0,006527	$1s 2s 2p 4p(2)$	0,002223
$2s^2 4d^2$	-0,006261	$3s^2 2p^2$	0,002204
$1s 2s 2p 3p(2)$	-0,005705	$2s 4s 2p^2$	0,002086
$1s 2s 2p^2$	0,005692	$1s 2s 4p 5p(1)$	0,002048
$1s^2 3s 4s$	-0,005581	$1s^2 3s 5s$	-0,002012
$1s 2s 4s^2$	-0,005389	$2s^2 4p 5p$	0,002008
$4s^2 2p^2$	0,005326	$1s 3s 2p 3p(1)$	0,001978
$2s^2 5p^2$	-0,005268	$1s 2s 4p^2$	0,001956
$1s 2s 3s 4s(2)$	0,004917	$1s^2 2p 4p$	-0,001946

Continuação TABELA 10

Be4			
Configuração	Coeficiente	Configuração	Coeficiente
$2p^3 3p$	-0,001907	$1s2s4d^2$	-0,000875
$2s^2 5s6s$	-0,001847	$2s^2 3s6s$	-0,000760
$2s^2 5s^2$	-0,001819	$1s^2 6s^2$	-0,000636
$1s2s2p7p(1)$	0,001800	$2s^2 7p^2$	-0,000596
$2s^2 5d^2$	-0,001649	$2s^2 7s^2$	-0,000593
$1s2s3p5p(1)$	-0,001608	$1s2s3d4d(1)$	0,000570
$1s2s2p5p(2)$	0,001597	$1s2s6s^2$	-0,000555
$2s^2 6p^2$	-0,001581	$1s2s5p7p(2)$	-0,000501
$2s3s2p^2$	-0,001563	$2s^2 6s7s$	0,000478
$2p^2 4d^2(1)$	0,001543	$1s^2 4s6s$	-0,000464
$2p^2 5p^2(1)$	-0,001525	$1s2s5p6p(1)$	-0,000461
$2s^2 2p5p$	0,001430	$2s^2 6d^2$	-0,000441
$2s^2 6s^2$	-0,001349	$1s2s4d5d(2)$	0,000410
$1s^2 5s6s$	0,001347	$2p^2 5d^2(1)$	0,000409
$1s2s4p5p(2)$	0,001342	$3s^2 2p3p$	0,000371
$1s^2 2s7s$	-0,001320	$1s2s3d4d(2)$	-0,000345
$1s2s5p6p(2)$	-0,001289	$2s^2 4p5p$	-0,000339
$2s^2 4s5s$	-0,001198	$2s^2 8p^2$	-0,000324
$1s2s3s4s(1)$	-0,001184	$2s^2 6p7p$	0,000303
$3s^2 3p^2$	0,001179	$1s^2 6s7s$	-0,000263
$1s^2 4p5p$	-0,001139	$2s^2 3s7s$	-0,000259
$2s3s3p^2$	0,001100	$1s^2 4s7s$	0,000252
$2p^2 4d^2(2)$	0,001086	$1s2s7s^2$	-0,000193
$2s^2 2p^2$	-0,001048	$1s^2 7s^2$	-0,000191
$1s4s2p3p(1)$	-0,001040	$2s^2 4s6s$	-0,000183

Continuação TABELA 10

Be4			
Configuração	Coefficiente	Configuração	Coefficiente
$1s2s3d^2$	0,001010	$2s^25s7s$	-0,000181
$5s6s2p^2$	0,001005	$2s^24s7s$	-0,000172
$1s2s4p7p(1)$	0,001002	$2s^27p8p$	-0,000102
$1s2s3p4p(1)$	0,000968	$1s^23s7s$	0,000087
$2s^23s5s$	-0,000948	$1s2s8p^2$	-0,000085
$1s2s5s^2$	-0,000929	$1s^25s7s$	0,000055
$1s^23s6s$	0,000889	$1s2s3s5s(1)$	0,000001

* Os números entre parenteses são referentes à degenerescência

TABELA 11

Função de Onda Be5

Be5			
Configuração	Coefficientes	Configuração	Coefficientes
$1s^2 2s^2$	0,952993	$1s 2s 2p 5p(1)$	-0,004913
$1s^2 2p^2$	-0,293204	$1s^2 2s 6s$	-0,004909
$1s^2 3s^2$	-0,039611	$3s 4s 2p^2$	-0,004387
$1s^2 2s 3s$	-0,039439	$1s 2s 2p 4p(1)$	0,004150
$2s^2 3p^2$	-0,028513	$1s 2s 3p 6p(2)$	0,004049
$2s^2 4s^2$	-0,016751	$1s 2s 3p 5p(2)$	-0,003968
$1s^2 3d^2$	-0,016575	$1s 2s 3s^2$	-0,003729
$2s^2 3s 4s$	0,013908	$1s 2s 2p 6p(1)$	0,003503
$1s^2 2s 4s$	-0,010469	$1s 2s 4p 5p(1)$	-0,003016
$1s^2 2s 5s$	0,009704	$2p^2 3p^2(2)$	-0,002787
$1s 2s 2p 3p(1)^*$	0,009303	$1s^2 4s^2$	-0,002766
$2s^2 2p 3p$	-0,008499	$1s^2 5s^2$	-0,002648
$2p^2 3p^2(1)$	-0,008097	$1s 3s 2p 3p(1)$	0,002530
$1s 2s 3p 4p(2)$	0,007741	$1s 2s 3p 7p(2)$	0,002410
$2s^2 3s^2$	-0,006503	$2p^2 3p^2$	0,002310
$2s^2 4d^2$	-0,006376	$1s^2 4s 5s$	0,002255
$1s^2 4p^2$	-0,006263	$3s^2 2p^2$	0,002235
$1s 2s 2p 3p(1)$	-0,005833	$1s 2s 2p 3p(2)$	0,002207
$1s 2s 3s 4s(2)$	0,005695	$2s 4s 2p^2$	0,002204
$1s 2s 2p^2$	0,005671	$1s 2s 3p^2$	-0,002190
$1s 2s 4s^2$	-0,005527	$1s 2s 4p 6p(1)$	0,002189
$1s^2 3s 4s$	-0,005508	$1s^2 3s 5s$	-0,002130
$4s^2 2p^2$	0,005191	$2p^3 3p$	-0,002089
$2s^2 5p^2$	-0,005113	$1s^2 2p 4p$	-0,002066

Continuação TABELA 11

Be5			
Configuração	Coefficientes	Configuração	Coefficiente
1s2s3p5p(1)	-0,002029	2s3s3p ²	0,001149
1s2s4p ²	0,001956	1s2s4p7p(1)	0,001091
2s ² 4p5p	0,001934	2s ² 2p ²	-0,001077
1s2s5p6p(2)	-0,001881	1s2s3d ²	0,001009
1s2s2p5p(2)	0,001874	1s2s3p4p(1)	0,001008
2s ² 5s6s	-0,001836	1s2s4s5s(1)	0,000987
2s ² 5s ²	-0,001827	2s ² 3s5s	-0,000934
1s2s2p7p(1)	0,001822	1s ² 3s6s	0,000931
2s ² 5d ²	-0,001749	1s5s2p3p(1)	0,000890
2s ² 2p5p	0,001665	1s2p ² 3d	0,000878
2s3s2p ²	-0,001582	1s2s4d ²	-0,000853
2p ² 4d ² (1)	0,001541	1s3s2p5p(1)	-0,000832
1s2s4p5p(2)	0,001541	2s3s ² 4s	-0,000808
2s ² 6p ²	-0,001514	2s ² 2p4p	-0,000781
2p ² 5p ² (1)	-0,001485	1s2s5s ²	-0,000776
1s ² 2s7s	-0,001423	1s2s3d4d(1)	0,000766
2s ² 6s ²	-0,001355	2s ² 3s6s	-0,000761
1s ² 5s6s	0,001350	2s3s4s ²	0,000748
1s ² 4p5p	-0,001346	1s2s ² 3s	0,000652
1s2s3s5s(2)	-0,001337	1s2s6p7p(2)	0,000635
1s4s2p3p(1)	-0,001314	1s ² 6s ²	-0,000635
1s2s3s4s(1)	-0,001281	1s2s3p6p(1)	0,000633
1s2s5p7p(2)	-0,001236	2s ² 7s ²	-0,000594
2s ² 4s5s	-0,001184	2p ⁴	0,000587
2p ² 4d ²	-0,001165	5s ² 2p ²	0,000572
3s ² 3p ²	0,001164	5s6s2p ²	0,000571

Continuação TABELA 11

Be5			
Configuração	Coeficientes	Configuração	Coeficientes
$2s^2 7p^2$	-0,000561	$1s5s2p^2$	0,000349
$2s^2 4p^2$	-0,000537	$2p^3 5p$	0,000344
$2p^2 5p^2$	-0,000521	$1s2s3d4d(2)$	-0,000344
$1s^2 3p5p$	-0,000509	$2s4s3p^2$	0,000340
$2p^2 4p5p(1)$	0,000500	$1s2s4s7s(1)$	0,000332
$1s2s5p6p(1)$	-0,000487	$1s2s3s6s(1)$	0,000329
$2p^2 6p^2(1)$	-0,000482	$1s2s5s6s(1)$	0,000328
$1s2s4d5d(2)$	0,000478	$1s2s4p6p(2)$	-0,000328
$2s^2 6s7s$	0,000476	$2s^2 8p^2$	-0,000327
$1s^2 3p4p$	0,000476	$3s5s2p^2$	0,000325
$2s^2 2p6p$	-0,000470	$2s^2 3p5p$	-0,000323
$1s^2 4s6s$	-0,000466	$4s^2 3d^2$	0,000320
$2s^2 6d^2$	-0,000462	$1s2s3s7s(2)$	-0,000318
$1s2s^2 5s$	0,000456	$1s2s3d5d(1)$	0,000315
$1s2s5s6s(2)$	-0,000449	$3p^2 3d^2(2)$	-0,000309
$2p^2 5p^2(3)$	0,000431	$2p^2 5d^2(2)$	-0,000307
$6s^2 2p^2$	0,000426	$2s5s3p^2$	-0,000299
$3p^2 3d^2(1)$	0,000408	$1s2s3s6s(2)$	-0,000292
$2p^2 5d^2(1)$	0,000407	$1s2p^2 4d$	-0,000280
$1s2s4s5s(2)$	0,000397	$2s^2 4d5d$	-0,000270
$3s^2 2p3p$	0,000380	$1s^2 6s7s$	-0,000262
$1s2s2p6p(2)$	-0,000365	$2s3s4d^2$	0,000261
$1s5s2p5p(1)$	-0,000365	$3s^2 4d^2$	0,000258
$4s5s2p^2$	0,000362	$1s^2 4s7s$	0,000257
$1s2s6s^2$	-0,000362	$2s^2 3d4d$	-0,000256
$2s^2 6p7p$	0,000359	$1s2s5d^2$	-0,000256
$2s^2 4p6p$	-0,000359	$2s^2 3s7s$	-0,000254
$2s5s2p^2$	-0,000355	$2s3s5p^2$	0,000245

Continuação TABELA 11

Be5			
Configuração	Coefficientes	Configuração	Coefficientes
$2p^2 7p^2(1)$	-0,000235	$1s2s5p7p(1)$	0,000093
$1s2s6p^2$	0,000229	$1s2s6s7s(2)$	0,000092
$3s^2 5p^2$	0,000229	$1s^2 3s7s$	0,000090
$2s^2 5p6p$	-0,000207	$2s^2 3p4p$	0,000087
$3s6s2p^2$	0,000202	$1s2s5d6d(2)$	0,000084
$1s2s3s5s(1)$	-0,000202	$2p^2 6d^2(2)$	-0,000082
$1s2s4d6d(2)$	0,000198	$1s2s7p8p(2)$	-0,000080
$1s^2 7s^2$	-0,000190	$1s2s8p^2$	-0,000078
$2s^2 4s6s$	-0,000186	$1s2s6d^2$	-0,000076
$7s^2 2p^2$	0,000186	$5s7s2p^2$	0,000062
$1s2s6s7s(1)$	-0,000178	$1s^2 5s7s$	0,000054
$2s^2 5s7s$	-0,000177	$1s2s^2 7s$	0,000050
$2s^2 4s7s$	-0,000170	$2s^2 6p8p$	-0,000047
$2p^2 6p^2(2)$	-0,000168	$1s2s5d6d(1)$	0,000046
$6s7s2p^2$	-0,000141	$1s2s7p^2$	-0,000045
$1s2s7s^2$	-0,000139	$1s2s^2 6s$	0,000044
$2s^2 5d6d$	-0,000120	$1s2s4s6s(1)$	0,000041
$1s2s4s7s(2)$	0,000118	$1s2s3s7s(1)$	0,000040
$1s^2 4p6p$	0,000116	$2p^2 3p5p(2)$	-0,000036
$2s^2 7p8p$	-0,000110	$1s2s4s6s(2)$	-0,000016
$2p^2 6d^2(1)$	0,000109	$1s2s^2 4s$	-0,000011
$2p^2 8p^2(1)$	0,000096		

* Os números entre parenteses são referentes à degenerescência.

TABELA 12

Produtos Escalares entre os Orbitais tipo s para o Ion Li^-

	< 1s/1s >	< 2s/2s >	< 3s/3s >	< 4s/4s >
$\langle \psi_{\text{Li}^-}^{\text{HF}} \psi_{\text{Li}^-1}^{\text{NSO}} \rangle$	0,99990	0,99483	_____	_____
$\langle \psi_{\text{Li}^-}^{\text{HF}} \psi_{\text{Li}^-2}^{\text{NSO}} \rangle$	0,99990	0,99483	_____	_____
$\langle \psi_{\text{Li}^-}^{\text{HF}} \psi_{\text{Li}^-3}^{\text{NSO}} \rangle$	0,9999937	0,99496	_____	_____
$\langle \psi_{\text{Li}^-1}^{\text{NSO}} \psi_{\text{Li}^-2}^{\text{NSO}} \rangle$	1,0000....	1,0000...	1,0000.....	1,0000....
$\langle \psi_{\text{Li}^-1}^{\text{NSO}} \psi_{\text{Li}^-3}^{\text{NSO}} \rangle$	0,999941	0,999941	0,999938	0,999938

$\langle \psi_{\text{Li}^-}^{\text{HF}} \psi_{\text{Li}^-1}^{\text{NTO}} \rangle$	0,9999955	0,99493	_____	_____
$\langle \psi_{\text{Li}^-}^{\text{HF}} \psi_{\text{Li}^-2}^{\text{NTO}} \rangle$	0,9999954	0,99494	_____	_____
$\langle \psi_{\text{Li}^-}^{\text{HF}} \psi_{\text{Li}^-3}^{\text{NTO}} \rangle$	0,9999948	0,99498	_____	_____
$\langle \psi_{\text{Li}^-1}^{\text{NTO}} \psi_{\text{Li}^-2}^{\text{NTO}} \rangle$	0,9999999990	0,99999990	0,9999997	0,99960
$\langle \psi_{\text{Li}^-1}^{\text{NTO}} \psi_{\text{Li}^-3}^{\text{NTO}} \rangle$	0,9999997	0,999968	0,999998	0,83825

TABELA 13

Produtos Escalares entre os Orbitais tipo s para o Be

	< 1s/1s >	< 2s/2s >	< 3s/3s >	< 4s/4s >
$\langle \psi_{Be}^{HF} \psi_{Be1}^{NSO} \rangle$	0,99974	0,99924	_____	_____
$\langle \psi_{Be}^{HF} \psi_{Be2}^{NSO} \rangle$	0,99974	0,99924	_____	_____
$\langle \psi_{Be}^{HF} \psi_{Be3}^{NSO} \rangle$	0,999938	0,99946	_____	_____
$\langle \psi_{Be}^{HF} \psi_{Be4}^{NSO} \rangle$	0,999936	0,99953	_____	_____
$\langle \psi_{Be}^{HF} \psi_{Be5}^{NSO} \rangle$	0,999938	0,99948	_____	_____
$\langle \psi_{Be1}^{NSO} \psi_{Be2}^{NSO} \rangle$	1,0000....	1,0000....	1,0000....	1,0000....
$\langle \psi_{Be1}^{NSO} \psi_{Be3}^{NSO} \rangle$	0,999932	0,999932	0,93047	0,93047
$\langle \psi_{Be1}^{NSO} \psi_{Be4}^{NSO} \rangle$	0,999933	0,99988	0,496395	0,479125
$\langle \psi_{Be1}^{NSO} \psi_{Be5}^{NSO} \rangle$	0,999931	0,99988	0,49991	0,48451
$\langle \psi_{Be3}^{NSO} \psi_{Be4}^{NSO} \rangle$	0,999998	0,999949	0,772814	0,762184
$\langle \psi_{Be3}^{NSO} \psi_{Be5}^{NSO} \rangle$	0,9999982	0,999949	0,774932	0,766504
$\langle \psi_{Be4}^{NSO} \psi_{Be5}^{NSO} \rangle$	0,99999981	0,9999984	0,999974	0,999936

$\langle \psi_{Be}^{HF} \psi_{Be1}^{NTO} \rangle$	0,9999980	0,9994955	_____	_____
$\langle \psi_{Be}^{HF} \psi_{Be2}^{NTO} \rangle$	0,9999980	0,9994955	_____	_____
$\langle \psi_{Be}^{HF} \psi_{Be3}^{NTO} \rangle$	0,9999975	0,9994852	_____	_____
$\langle \psi_{Be}^{HF} \psi_{Be4}^{NTO} \rangle$	0,9999976	0,9998082	_____	_____
$\langle \psi_{Be}^{HF} \psi_{Be5}^{NTO} \rangle$	0,9999963	0,9997313	_____	_____
$\langle \psi_{Be1}^{NTO} \psi_{Be2}^{NTO} \rangle$	0,9999999994	0,9999988	0,99999997	0,99991
$\langle \psi_{Be1}^{NTO} \psi_{Be3}^{NTO} \rangle$	0,99999992	0,99968	0,9999989	0,97905
$\langle \psi_{Be1}^{NTO} \psi_{Be4}^{NTO} \rangle$	0,9999946	0,999906	0,906733	0,811945
$\langle \psi_{Be1}^{NTO} \psi_{Be5}^{NTO} \rangle$	0,9999932	0,9999393	0,90606	0,79618
$\langle \psi_{Be3}^{NTO} \psi_{Be4}^{NTO} \rangle$	0,9999937	0,9999016	0,897606	0,821196
$\langle \psi_{Be3}^{NTO} \psi_{Be5}^{NTO} \rangle$	0,9999923	0,9999362	0,894547	0,805291
$\langle \psi_{Be4}^{NTO} \psi_{Be5}^{NTO} \rangle$	0,9999978	0,9985498	0,99932075	0,9997204

TABELA 14

Produtos Escalares entre os orbitais tipo s para o íon B⁺

	< 1s/1s >	< 2s/2s >	< 3s/3s >	< 4s/4s >
$\langle \psi_{B^+}^{HF} / \psi_{B^+1}^{NSO} \rangle$	0,99971	0,99957	_____	_____
$\langle \psi_{B^+}^{HF} / \psi_{B^+2}^{NSO} \rangle$	0,99971	0,99957	_____	_____
$\langle \psi_{B^+}^{HF} / \psi_{B^+3}^{NSO} \rangle$	0,99990	0,99975	_____	_____
$\langle \psi_{B^+1}^{NSO} / \psi_{B^+2}^{NSO} \rangle$	1,0000.....	1,0000.....	1,0000.....	1,0000.....
$\langle \psi_{B^+1}^{NSO} / \psi_{B^+3}^{NSO} \rangle$	0,99995	0,99995	0,76539	0,76538

$\langle \psi_{B^+}^{HF} / \psi_{B^+1}^{NTO} \rangle$	0,99999962	0,99987	_____	_____
$\langle \psi_{B^+}^{HF} / \psi_{B^+2}^{NTO} \rangle$	0,99999958	0,99987	_____	_____
$\langle \psi_{B^+}^{HF} / \psi_{B^+3}^{NTO} \rangle$	0,99999942	0,99987	_____	_____
$\langle \psi_{B^+1}^{NTO} / \psi_{B^+2}^{NTO} \rangle$	0,9999999990	0,999999988	0,9999946	0,999921
$\langle \psi_{B^+1}^{NTO} / \psi_{B^+3}^{NTO} \rangle$	0,999999955	0,99999995	0,99954	0,92126

00

:

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- BLINDER, S.M. Amer. J. Phys. 33, 431 (1965)
- BUNGE, C.F. Phys. Rev. 168, 92 (1968)
- BUNGE, C.F. Ph.D Dissertação University of Florida, Gainesville, (1966)
- DAVIDSON, E.R. Rev. Mod. Phys. 44, 451 (1972)
- DIRAC, P.A.M. Proc. Roy. Soc. (London) A112, 661 (1926)
- DAY, O.W., Smith, D.W. e Morrison R.C. J. Chem. Phys. 62, 115 (1975)
- FOCK, V.Z. Physik 61, 126 (1930)
- GAUNT, J.A. Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 328 (1928)
- HARTREE, D.R. Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89, 111 (1928)
- HEISENBERG, W.Z. Physik, 38, 411 (1926); 39 499 (1926); 41, 239 (1927)
- HINZE, J.J. Chem. Phys. 59 6426 (1973)
- LÖWDIN, P.O. Phys. Rev. 97, 1474 (1955)
- MATOS, J.M.O. O Operador F, não Hermitiano da Estrutura Eletrônica de Átomos e Moléculas. Tese de Mestrado, Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (1981).
- MORRISON, R.C., Smith, D.W. e Larson, E.G. J. Quantum Chem. 7, 837 (1973).

OLYMPIA, P.L. Jr., Smith, D.W. J. Chem. Phys. 52 67 (1970)

ROOTHAAN, C.C.J. Sachs, L.M. e Weiss, A.W. Rev. Mod. Phys. 32,
186 (1960)

SABELLI, N & Hinze, J.J. Chem. Phys. 50, 684 (1969)

SLATER, J.C. Phys. Rev. 32, 339 (1928)

SLATER, J.C. Phys. Rev. 34, 1293 (1929); 36, 57 (1930)

WATSON, R.E. Phys. Rev. 119, 170 (1960).