

TESE DE MESTRADO

"UM ESTUDO DA AUTOCONSISTÊNCIA DA MATRIZ  $\gamma$  COMO  
CONDIÇÃO PARA N-REPRESENTABILIDADE DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE  
ÁTOMOS E MOLÉCULAS".

Autôr: EUCLIMAR PASSOS DA SILVA

Orientador: ORVILLE WAYNE DAY Jr.

FORTALEZA - CEARÁ

1982

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

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

---

S579e Silva, Euclimar Passos da.

Um estudo da autoconsistência da matriz  $Y$  como condição para  $N$ -representabilidade da estrutura eletrônica de átomos e moléculas / Euclimar Passos da Silva. – 1982.

66 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1990.

Orientação: Prof. Dr. Orville Wayne Day Junior.

1. Equações . 2. Cálculo. 3. Energia. I. Título.

CDD 530

---

"UM ESTUDO DA AUTOCONSISTÊNCIA DA MATRIZ  $\gamma$  COMO CONDIÇÃO PARA  
N-REPRESENTABILIDADE DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE ÁTOMOS E  
MOLÉCULAS"

Euclimar Passos da Silva

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

Comissão Julgadora:

Orville Wayne Day Jr.(UFC)  
Orientador

José Roberto Leite (USP)

Newton Thephilo de Oliveira (UFC)

Aprovada em, 20 de Agosto de 1982.

Aos meus pais Benedito e Angelina.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Orville Wayne Day Júnior pelas suas valiosas sugestões, críticas, orientação e incentivo na realização deste trabalho.

Ao Professor Joaquim Haroldo Ponte, chefe do Departamento de Física.

Aos colegas Maurício e Nildo pela valiosa ajuda nos programas de computação.

Ao núcleo de Processamento de Dados da Universidade Federal do Ceará.

As senhoritas Creusa e Elizabeth, pelo excelente trabalho de datilografia.

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

## ABSTRACT

We are interested in confirming the self consistency of writing the density matrix of order one,  $\gamma$ , when written in terms of the Natural Transition Orbitals, as well as being a reduction of the matrix of order two; that is:

$$i) \quad \gamma(x|x') = \sum_i \chi_i(x) n_i \chi_i^*(x') = \frac{2}{N-1} \int \Gamma(x, x_2 | x', x_2) dx_2$$

The Natural Transition Orbitals,  $\chi_i$ , are eigenvectors of the operator  $\hat{F}$ ,

$$ii) \quad \hat{F} \chi_i = \epsilon_i \chi_i$$

$\hat{F}$  is the non-hermitian operator which represents the effective interaction between the electrons, when correlation effects are included, as well as the kinetic energy and nuclear interaction terms. The  $\epsilon_i$ 's are the eigenvalues of the  $\hat{F}$  operator and are interpreted as the ionization energies of the spin orbitals  $\chi_i$ .

The  $n_i$ 's are occupation numbers, with values between 0 and 1,

$$iii) \quad 0 \leq n_i \leq 1$$

At the same time we require the matrix of order two,  $\Gamma$ , to be hermitian, antisymmetric and of trace  $N(N-1)/2$ ,

$$iv) \quad \text{tr } \Gamma = N(N-1)/2$$

and its diagonal elements restricted to values between 0 and 1/2.

During all of our researches, in which we utilized various minimization programs, we observed that the above conditions were insufficient to guarantee N-representability of the matrix  $\Gamma$ .

In addition, we utilized an approximation for the second - order density matrix, as being an antisymmetric product of density matrices of first order. As a result of this approximation we obtained an operator  $\hat{F}$  which is hermitian and includes the Coulomb and exchange interactions explicitly. For this approximation of  $\Gamma$  we took care to include a coefficient of normalization in order to maintain the proper trace for  $\Gamma$ . Even so, we found the surprising result that the total energy, after minimizing the energy was below the experimental energy.

## RESUMO

Estamos interessados em confirmar a autoconsistência da matriz de densidade de primeira ordem,  $\gamma$ , quando escrita em termo dos Orbitais Naturais de Transição, assim como da matriz de densidade de segunda ordem, isto é,

$$i) \quad \gamma(x/x') = \sum_i \chi_i(x) n_i \chi_i^*(x') = \frac{2}{N-1} \int \Gamma(x, x_2/x', x_2) dx_2$$

Os Orbitais Naturais de Transição,  $\chi_i$ , são autovetores do operador  $\hat{F}$ , isto é,

$$ii) \quad \hat{F} \chi_i = \epsilon_i \chi_i$$

$\hat{F}$  é o operador não hermitiano que dá a interação efetiva entre os elétrons, quando incluímos os efeitos devido a correlação, assim como a energia cinética dos elétrons e a interação dos elétrons com o núcleo. Os  $\epsilon_i$ 's são os autovalores do operador  $\hat{F}$  e são interpretados como a energia de ionização do orbital spin,  $\chi_i$ .

Os  $n_i$ 's são os números de ocupação, e estão compreendidos entre 0 e 1, isto é,

$$iii) \quad 0 \leq n_i \leq 1$$

Por outro lado, exigimos que a matriz de densidade de segunda ordem,  $\Gamma$ , seja hermitiana, anti-simétrica e de traço igual a  $N(N-1)/2$ , isto é,

$$i) \quad \text{tr } \Gamma = N(N-1)/2$$

assim como seus elementos diagonais na base dos orbitais originais permanecessem entre 0 e 1/2.

Durante toda nossa pesquisa, em que utilizamos vários programas de minimização, foi observado que as condições acima referidas eram insuficientes para N-representabilidade da matriz de densidade de segunda ordem.

Também, utilizamos uma aproximação para a matriz de densidade de segunda ordem, como sendo uma combinação anti-simétrica de dois produtos de matriz de densidade de primeira ordem. Como resultado desta aproximação, obtivemos um operador  $\hat{\Gamma}$ , hermitiano, com os termos de interação Coulombiana e interação de troca. Nesta aproximação para  $\Gamma$ , tivemos o cuidado de incluir o coeficiente de normalização para se ter o traço correto de  $\Gamma$ . Mesmo assim, verificamos o resultado surpreendente que a energia total, após o processo de minimização da energia, era menor do que a energia experimental.

## SUMÁRIO

	Página
<u>AGRADECIMENTOS</u>	v
<u>ABSTRACT</u> .....	vi
<u>RESUMO</u> .....	vii
<u>INTRODUÇÃO</u> .....	1
1 - <u>MATRIZES DE DENSIDADE</u> .....	
1.1 - Definição	4
1.2 - Propriedades .....	5
1.3 - Aplicação .....	8
2 - <u>N-REPRESENTABILIDADE</u> .....	12
3 - <u>MÉTODOS DE CAMPO AUTOCONSISTENTE</u> .....	18
3.1 - O método Hartree - Fock .....	18
3.2 - Procedimento para a solução das equações Hartree - Fock	22
3.3 - As equações de Hartree - Fock expressas em termos da matriz de densidade .....	23
3.4 - O Método de Campo Autoconsistente para Multiconfi gurações (MC - SCF) .....	26
4 - <u>O OPERADOR <math>r</math></u> .....	36
4.1 - Derivação do Operador $\hat{F}$ .....	36
4.2 - Cálculo da energia total .....	43
4.3 - Redução do operador $\hat{F}$ ao operador $\hat{F}^{MC - SCF}$ .....	45
5 - <u>CÁLCULOS E CONCLUSÕES</u> .....	47
5.1 - Cálculos .....	47
5.2 - Conclusões .....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	65

## LISTA DE TABELAS

TABELA		Página
1	Parâmetros STO de Watson para Be .....	59
2	Coefficiente da expansão orbital em termo da base STO .....	59
3	Matriz $2\Gamma_t$ .....	60
4	Matriz $F_t$ e seus autovalores .....	62
5	Matriz $\gamma_t$ e $S_t$ .....	62
6	A soma $S_t$ com as energias correspondentes .....	63
7	Matriz $\gamma$ .....	64

## INTRODUÇÃO

A principal finalidade nossa, é eliminar a função de onda para a solução da equação de Schrödinger, uma vez que se torna assustadoramente mais complexa, quando trabalhamos com um número grande de partículas. Para tanto trabalharemos com as matrizes de densidade reduzidas na forma em que foram definidas por Löwdin.

Inicialmente, faremos um estudo sobre matrizes de densidade, após o que abordaremos o problema de N-representabilidade para matrizes de densidade. O problema de N-representabilidade foi primeiramente abordado por Von Neumann em 1932, e desde então vem aumentando o interesse dos pesquisadores em estudar o problema de N-representabilidade para matrizes de densidade.

Faremos, também, uma revisão sobre os métodos de campo autoconsistente, tanto na aproximação Hartree - Fock (HF) quanto na aproximação do método do campo autoconsistente para multiconfigurações (MC-SCF). O método Hartree - Fock é falho por não levar em consideração a correlação entre os elétrons de spin contrários. Já no método MC-SCF levamos em conta a correlação entre os elétrons, mas não podemos interpretar os multiplicadores de Lagrange como sendo as energias de ionização.

Com o objetivo de se obter um operador que possamos interpretar os seus autovalores como as energias de ionização e suas autofunções como os orbitais de ocupação, derivaremos o operador  $\hat{F}$ . Este é o operador utilizado nesta tese, onde a energia de correlação é recuperada em parte ou na totalidade (MATOS (1981)).

Finalmente, tentaremos encontrar um  $\hat{F}$  N-representável a partir da autoconsistência de  $\gamma$ , junto com as propriedades já

conhecidas tanto de  $\Gamma$  quanto de  $\gamma$ . Um cálculo é feito para o átomo de Be, no estado fundamental, utilizando-se uma base constituída de 4 orbitais do tipo s.

## CAPÍTULO I

### 1 - MATRIZES DE DENSIDADE

As matrizes de densidade foram, inicialmente, utilizadas em termodinâmica estatística, em que o sistema de interesse é representado por um "ensemble" representativo. Paulatinamente, foram sendo utilizadas para se estudar problemas mecânico-quânticos de  $N$  elétrons, no campo atômico, molecular e do estado sólido.

O uso da função de onda, diretamente, para a solução da equação de Schrödinger se torna assustadoramente mais complexa, quando o número de partículas aumenta. Isto é ilustrado para o caso do átomo de He, no estado fundamental (2 partículas), em que necessitamos de 44 configurações, ou seja uma combinação linear da ordem de 100 determinantes, para se ter uma função de onda de boa qualidade experimental ( E.R. DAVIDSON (1963)). Já para o caso do átomo de Be (4 partículas), no estado fundamental, necessitamos de 650 configurações, ou seja uma combinação linear acima de 10.000 determinantes, para se ter uma energia bem próxima da energia verdadeira (C.F. BUNGE (1976)). Embora conseguíssemos encontrar a solução exata da equação de Schrödinger, fazendo uso dos modernos computadores, hoje, existentes, a interpretação da função de onda não é tão simples, dada sua complexidade para  $N$  maior do que 2. Daí, se estuda as matrizes de densidade reduzidas, na tentativa de se obter um significado físico mais simples e direto do que a própria função de onda.

Estudaremos, nesta tese, as matrizes de densidade na

forma reduzida, como foram definidas por (LOWDIN (1955)).

### 1.1 - Definição

Seja um conjunto de  $N$  partículas idênticas, anti-simétricas, de coordenadas  $x_1, x_2, \dots, x_N$  sujeitas a um potencial fixo e às interações mútuas entre as partículas, numa aproximação não relativística. Entenda-se para cada coordenada  $x_i$  uma combinação de uma coordenada espacial  $r_i$  e uma coordenada de spin

Seja  $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$  uma função de onda, normalizada, deste sistema, preenchendo a condição de anti-simetria

$$P \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (-1)^P \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (1-1)$$

onde  $P$  é o operador de permutação, que atua sobre os índices das  $N$  coordenadas e  $p$  é sua paridade.

As matrizes de densidade de várias ordens são assim definidas:

$$\begin{aligned} \chi(x_1 | x'_1) &= N \int \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi^*(x'_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \\ \Gamma(x_1, x_2 | x'_1, x'_2) &= \binom{N}{2} \int \psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \psi^*(x'_1, x'_2, x_3, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N \end{aligned} \quad (1-2)$$

$$\Gamma^{(p)}(x_1, x_2, \dots, x_p | x'_1, x'_2, \dots, x'_p) = \binom{N}{p} \int \psi(x_1, \dots, x_p, x_{p+1}, \dots, x_N) \times \psi^*(x'_1, \dots, x'_p, x_{p+1}, \dots, x_N) dx_{p+1} \dots dx_N$$

$$\Gamma^{(N)}(x_1, \dots, x_N | x'_1, x'_2, \dots, x'_N) = \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi^*(x'_1, x'_2, \dots, x'_N)$$

onde  $\binom{N}{p}$  é a normalização utilizada por Löwdin e  $\int d_{x_i}$  e a integração e somação sobre a coordenada  $x_i$ .

Interpretemos fisicamente os elementos diagonais das matrizes de densidade.

$\gamma(x_1/x_1)$  é interpretado como sendo o número de partículas vezes a probabilidade de se encontrar uma partícula dentro do volume  $dv_1$ , em torno da posição  $\vec{r}_1$ , tendo spin  $\xi_1$ , quando todas as outras partículas têm posições e spins quaisquer;

$\Gamma(x_1 x_2/x_1 x_2)$  (também escrito  $\Gamma(x_1 x_2)$ , quando  $x'_1 = x_1$  e  $x'_2 = x_2$ ) é interpretado como sendo o número de pares vezes a probabilidade de se encontrar uma partícula dentro do volume  $dv_1$ , em torno da posição  $\vec{r}_1$ , tendo spin  $\xi_1$ , e outra partícula dentro do volume  $dv_2$ , em torno da posição  $\vec{r}_2$ , tendo spin  $\xi_2$ , quando todas as outras partículas têm posições e spins quaisquer. Da mesma forma, interpretaríamos as matrizes de densidade diagonais de ordem  $p$ , onde  $p > 2$ .

Em particular, para a matriz de densidade de segunda ordem, diagonal,

$$\Gamma(x_1 x_1) = - \Gamma(x_1 x_1) = 0$$

Isto ocorre por causa da anti-simetria da matriz de densidade para fermions, mostrando um efeito de correlação, que não permite que partículas de mesmo spin estejam localizadas numa mesma posição espacial. Esta correlação não é nada mais do que o princípio de exclusão de Pauli, produzindo o que se chama de buraco de Fermi. Em outras palavras, podemos dizer que as matrizes de densidade, devido serem anti-simétricas, se anulam quando dois ou mais índices de um conjunto são iguais.

## 1.2 - Propriedades

Pode-se ver facilmente que as matrizes de densidade

i) são hermitianas.

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

$$\Gamma^{(p)}(x|x') = \Gamma^{(p)*}(x'|x) \quad (1-3)$$

onde  $x$  e  $y$  correspondem aos conjuntos de índices  $x_1, x_2, \dots, x_p$ ;  $x_{p+1}, \dots, x_N$  respectivamente;  $dy = dx_{p+1} \dots dx_N$ .

ii) são anti-simétricas, para o caso de nosso interesse, em cada conjunto de índices.

$$\begin{aligned} \Gamma^{(p)}(x_1, x_2, \dots, x_p | x'_2, x'_1, x'_3, \dots, x'_p) &= \binom{N}{p} \int \psi(x_1, x_2, \dots, x_p, x_{p+1}, \dots, x_N) \times \\ &\quad \times \psi^*(x'_2, x'_1, x'_3, \dots, x'_p, x_{p+1}, \dots, x_N) dx_{p+1} \dots dx_N \\ &= - \binom{N}{p} \int \psi(x_1, x_2, \dots, x_p, x_{p+1}, \dots, x_N) \times \\ &\quad \times \psi^*(x'_1, x'_2, x'_3, \dots, x'_p, x_{p+1}, \dots, x_N) dx_{p+1} \dots dx_N \end{aligned}$$

$$\Gamma^{(p)}(x_1, x_2, \dots, x_p | x'_2, x'_1, x'_3, \dots, x'_p) = - \Gamma^{(p)}(x_1, x_2, \dots, x_p | x'_1, x'_2, \dots, x'_p) \quad (1-4)$$

iii) estão relacionadas pela expressão:

$$\Gamma^{(p-1)}(x_1 \dots x_{p-1} | x'_1 \dots x'_{p-1}) = \frac{p}{N+1-p} \int \Gamma^{(p)}(x_1 \dots x_{p-1} x_p | x'_1 \dots x'_{p-1} x_p) dx_p \quad (1-5)$$

Prova.

Da definição de  $\Gamma^{(p-1)}$  e  $\Gamma^{(p)}$ , temos:

$$\Gamma^{(p-1)}(x_1 \dots x_{p-1} | x'_1 \dots x'_{p-1}) = \frac{N!}{(N+1-p)!(p-1)!} \int \psi(x_1 \dots x_{p-1} x_p \dots x_N) \times \psi^*(x'_1 \dots x'_{p-1} x_p \dots x_N) dx_p dx_{p+1} \dots dx_N \quad (1-6)$$

$$\Gamma^{(p)}(x_1 \dots x_p | x'_1 \dots x'_p) = \frac{N!}{(N-p)!p!} \int \psi(x_1 \dots x_p x_{p+1} \dots x_N) \times \psi^*(x'_1 \dots x'_p x_{p+1} \dots x_N) dx_{p+1} \dots dx_N \quad (1-7)$$

Substituindo equação (1-7) na equação (1-6), obtemos facilmente a equação (1-5).

iv) possuem traço finito.

$$\begin{aligned} \text{Tr } \Gamma^{(p)}(x|x) &= \int \Gamma^{(p)}(x|x) dx \\ &= \binom{N}{p} \int \psi(x,y) \psi^*(x,y) dx dy \\ &= \binom{N}{p} \langle \psi | \psi \rangle \\ &= \binom{N}{p} \end{aligned} \quad (1-8)$$

uma vez que a função de onda,  $\psi$ , é suposta ser normalizada. Observe que  $x$  e  $y$  representam, respectivamente,  $x_1, x_2, \dots, x_p, x_{p+1}, \dots, x_N$ . Representamos  $dx$  e  $dy$  como sendo, respectivamente,  $dx_1 \dots dx_p; dx_{p+1} \dots dx_N$ .

v) são não negativas.

$$\int f^*(x) \Gamma^{(p)}(x|x') f(x') dx dx' \geq 0 \quad (1-9)$$

Prova.

$$\int f^*(x) \Gamma^{(p)}(x|x') f(x') dx dx'$$

$$\binom{N}{p} \int f^*(x) \psi(x|y) \psi^*(x'|y) f(x') dx dx' dy \quad (1-10)$$

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

Substituindo na equação (1-10), fica

$$\binom{N}{p} \int v(y) v^*(y) dy \geq 0 \quad (1-11)$$

O leitor que desejar um estudo mais aprofundado sobre matrizes de densidade pode consultar os artigos por (Löwdin(1955), Mcweeny (1960), D. ter Haar (1961), Coleman (1963)).

### 1.3 - Aplicação

Calculemos o valor médio do Hamiltoniano

$$H_N = H_0 + \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k}^N H_{ijk} + \quad (1-12)$$

onde cada termo acima é um operador de zero, uma, duas, três ..., partículas respectivamente. A linha no sinal do somatório indica que omitimos todos os termos tendo dois ou mais índices iguais.

$$\langle H_N \rangle = \frac{\langle \psi | H_0 + \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^N H_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} H_{ijk} + \dots | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1-13)$$

Suponha que a função de onda  $\psi$ , seja normalizada, isto é,

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (1-14)$$

Explicitamente a equação (1-13) fica:

$$\begin{aligned} \langle H_N \rangle = & H_0 + \int H_1 \left\{ N \int \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi^*(x_1', x_2', \dots, x_N') dx_2 \dots dx_N \right\} dx_1 + \\ & + \int H_{12} \left\{ \binom{N}{2} \int \psi(x_1, \dots, x_N) \psi^*(x_1', x_2', x_3, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N \right\} dx_1 dx_2 + \\ & + \int H_{123} \left\{ \binom{N}{3} \int \psi(x_1, \dots, x_N) \psi^*(x_1', x_2', x_3', x_4, \dots, x_N) dx_4 \dots dx_N \right\} \times \\ & \times dx_1 dx_2 dx_3 + \dots \end{aligned} \quad (1-15)$$

Tendo em vista a equação (1-2), podemos escrever, finalmente

$$\begin{aligned} \langle H_N \rangle = & H_0 + \int H_1 \gamma(x_1 | x_1') \Big|_{x_1' = x_1} dx_1 + \int H_{12} \Gamma(x_1, x_2 | x_1', x_2') \Big|_{\substack{x_1' = x_1 \\ x_2' = x_2}} dx_1 dx_2 + \\ & + \int H_{123} \Gamma(x_1, x_2, x_3 | x_1', x_2', x_3') \Big|_{\substack{x_1' = x_1 \\ x_2' = x_2 \\ x_3' = x_3}} dx_1 dx_2 dx_3 + \dots \end{aligned} \quad (1-16)$$

Vale salientar que o operador  $H_1$  atua na coordenada  $x_1$ , após o que fazemos  $x_1'$  ir para  $x_1$ , antes de realizarmos a integração. Da mesma forma  $H_{12}$  atua nas coordenadas  $x_1$  e  $x_2$ , após o que fazemos  $x_1'$  e  $x_2'$  irem para  $x_1$  e  $x_2$ , antes de realizarmos a integração. E assim, interpretamos os outros termos.

Para o caso de um sistema eletrônico num átomo, sem campo externo, na aproximação não relativística, com interações mútuas entre os elétrons e entre os elétrons e o núcleo, podemos identificar:

$$\begin{aligned}
 H_0 &= 0 \\
 H_1 &= \frac{p_i^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{r_i} \\
 H_{12} &= \frac{e^2}{r_{ij}}
 \end{aligned}
 \tag{1-17}$$

onde  $Z$  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  $j$ .

Dessa forma:

$$\begin{aligned}
 \langle H_N \rangle &= \frac{1}{2m} \int p_i^2 \delta(x_i | x_i') \Big|_{x_i' = x_i} dx_i + e^2 Z \int \frac{\delta(x_i | x_i)}{r_i} dx_i + \\
 &+ e^2 \int \frac{\rho(x_1, x_2 | x_1, x_2)}{r_{12}} dx_1 dx_2
 \end{aligned}
 \tag{1-18}$$

Podemos interpretar o primeiro termo da média do operador  $H_N$ , como representando a energia cinética da nuvem eletrônica; o segundo termo, como o potencial Coulombiano entre os elétrons e o núcleo; o último termo, como a interação Coulombiana entre os elétrons.

Pode-se sentir melhor a importância do uso das matrizes de densidade, observando a equação (1-18), em que, uma vez se saiba a matriz de densidade de segunda ordem,  $\Gamma$ , saberemos descrever a energia do sistema ou o valor médio de qualquer operador de uma ou de duas partículas. Isto é verdade, porque saberemos calcular a matriz de densidade de primeira ordem, através da equação (1-5). Tem-se simplificado, bastante, o nosso trabalho ao se fazer uso das matrizes de densidade.

Um fato interessante é aquele em que a função de onda,  $\psi$ , é um determinante de Slater único. Neste caso, basta saberemos a matriz de densidade de primeira ordem para se determinar a energia do sistema (veja Löwdin (1955)).

Nesta aproximação, a matriz de densidade de segunda ordem é expressa assim:

$$\Gamma(x_1, x_2 | x'_1, x'_2) = \frac{1}{2} [ \delta(x_1, x'_1) \delta(x_2, x'_2) - \delta(x_1, x'_2) \delta(x_2, x'_1) ] \quad (1-19)$$

Observe que até agora não fizemos uso diretamente da função de onda, para calcularmos a energia do sistema. Isto significa que para o cálculo da energia basta sabermos as matrizes de densidade. Temos, portanto, eliminado a função de onda do sistema físico de interesse. Evidentemente, essas matrizes de densidade não são quaisquer, mas devem obedecer certas condições de contorno, para serem consideradas as matrizes de densidade reais do sistema físico.

Isto será estudado com mais detalhes no próximo capítulo.

2 - N-REPRESENTABILIDADE

Uma vez se saiba a função de onda de um sistema físico, sera fácil calcular as matrizes de densidade de diversas ordens (veja equação (1-2)). Tem ocorrido a diversos pesquisadores investigar o problema inverso, isto é, partindo das matrizes de densidade determinar a situação física do sistema.

(C.A. Coulson (1960)), em junho de 1959, afirmou, na Conferência Boulder sobre Mecânica Quântica Molecular, quando observava o notável interesse sobre o estudo das matrizes de densidade: "Tem frequentemente sido apontado que uma função de onda convencional de muitos elétrons nos diz mais do que nos necessitamos saber... Há um sentimento instintivo que propriedades tal como correlação de elétrons, deve aparecer na matriz de densidade de duas partículas... mas nos, ainda não sabemos as condições que devem ser satisfeitas pela matriz de densidade. Até estas condições terem sido elucidadas, será muito difícil fazer muito progresso ao longo destas linhas".

Nesta época, não havia qualquer formulação conveniente das condições sobre uma matriz de densidade implicada pela simetria ou anti-simetria da função de onda do sistema. Von Neumann foi um dos primeiros a abordar este tipo de problema. Em seu livro, publicado em 1932, não fazia qualquer referência quanto à estatística, se do tipo Bose-Einstein ou do tipo Fermi-Dirac. Dessa forma, abordou o problema com a seguinte pergunta: "Dada uma função de quatro variáveis,  $\Gamma$ , sob que condições podemos estar certos de que existe algum sistema de  $N$

partículas do qual esta pode ser considerada como a matriz de densidade de duas partículas ?".

Sua resposta é que,  $\Gamma$ , deve ser um operador Hermitiano, não negativo, de traço  $N(N-1)/2$ . O que quer dizer que são iguais às condições deduzidas no capítulo 1, equações (1-3) (1-9) e (1-8), quando incluímos a estatística, só que com a estatística apropriada, as condições (1-3), (1-9) e (1-8) não são suficientes embora continuem, ainda, a ser necessárias para representar um sistema de  $N$  partículas.

Uma vez abandonada a exigência de simetria ou anti-simetria da função  $\Gamma$ , teríamos que calcular uma matriz de densidade  $\Gamma$  para cada par de partículas, isto é, para cada par de partículas teríamos uma matriz  $\Gamma_{ij}(x_i, x_j/x'_i, x'_j)$  diferente. Formulado nesta maneira, o problema é por demais complexo. O que se faz é impor a condição de simetria apropriada ao sistema físico de interesse, pois uma vez estabelecida a simetria do sistema, teremos uma função de 4 variáveis,  $\Gamma(x_1, x_2/x'_1, x'_2)$ , que é a mesma para cada par de partículas. Esta é uma das grandes simplificações e interesse em se estudar matrizes de densidade.

Somos levados à seguinte pergunta: Como podemos determinar que uma função  $\Gamma(x_1, x_2/x'_1, x'_2)$  é a matriz de densidade associada com uma função de onda de  $N$  partículas com a simetria apropriada (anti-simetria no caso de elétrons, que é o assunto desta tese)? Este é em essência o problema de  $N$ -representabilidade, formulado em sua maneira mais simples.

Os primeiros cálculos utilizando as matrizes de densidade foram realizados no método Hartree-Fock (SLATER (1930), FOCK (1930)).

Muitas tentativas têm sido feitas sobre a utilização das matrizes de densidade, no estado fundamental de um gás de elétrons. (MAYER (1955)) fez um cálculo variacional das matrizes de densidade do estado fundamental para um gás de elétrons.

obtendo a matriz de densidade de duas partículas, levando em conta as propriedades (i), (ii), (iii) e (iv) da seção 1.2. Embora seus resultados parecessem bons, havia um erro matemático em seus cálculos, evidenciados por (TREDGOLD (1957)). As observações de Tredgold, mostravam claramente que algumas condições subsidiárias, ainda desconhecidas sobre as matrizes de densidade eram necessárias em qualquer cálculo variacional, para se obter resultados razoáveis. Uma vez corrigidos os erros matemáticos cometidos por Mayer, a energia calculada ficou abaixo do valor experimental o que evidenciou que Mayer não respeitou a condição de anti-simetria (Princípio de Pauli). Neste mesmo ano, apareceu um artigo escrito por (MIYUNO e IYUYAMA (1957)), que continha o mesmo conteúdo que o artigo de Tredgold.

(AYRES (1958)) obteve algumas condições assintóticas sobre as matrizes de densidade de uma e de duas partículas, utilizando o princípio de exclusão de Pauli. (BOPP (1959)) obteve limites inferiores para as energias de certos átomos e íons, utilizando a matriz de densidade de duas partículas. Mais tarde, Coleman corrigiu um erro básico cometido por Bopp em seu método.

(CARLSON e KELLER (1961)) provaram um teorema relacionando a matriz de densidade de  $p$  partículas e a matriz de densidade de  $(N-p)$  partículas, isto é, que os autovalores não nulos e suas multiplicidades eram os mesmos para ambas as matrizes de densidade. Este teorema foi, na verdade, descoberto por (SCHMIT (1907)), como (COLEMAN (1963)) tem indicado. Também, (COLEMAN (1963)) mostra em seu artigo vários teoremas, que são condições necessárias e suficientes para  $N$ -representabilidade para matriz de densidade de uma partícula e condições necessárias, mas não suficientes para matriz de densidade de duas partículas. Também, (GARROD e PERCUS (1964)) mostraram algumas condições necessárias adicionais para a matriz de densidade de



ximamente relacionados ao comportamento coletivo do estado fundamental.

(M.V. MIHAILOVIC e M. ROSINA (1969)) publicaram um artigo em que fizeram uso de certas condições de N-representabilidade, para garantir que as matrizes de densidade de primeira e segunda ordem correspondessem a uma função de um sistema de N fêrmions. Estas condições foram as condições (i), (ii) e (iv) da seção 1.2, além de utilizarem a condição necessária e suficiente para a matriz de densidade de primeira ordem, mantendo seus autovalores entre 0 e 1. Outra condição necessária importante foi a não negatividade da matriz

$$G_{abcd} = \langle \psi | (a^+b - \gamma_{ab})^+ (c^+d - \gamma_{cd}) | \psi \rangle.$$

Foi estabelecida a condição importante, necessária mas não suficiente para a matriz de densidade de segunda ordem ser N-representável, estabelecendo seus autovalores entre 0 e  $\frac{N}{2}$  ou  $(\frac{N-1}{2})$  para um número par (ou ímpar) do número de partículas N. (COLEMAN (1963)). No formalismo as amplitudes de transição  $\langle r | a^+b | g \rangle$  na forma quadrática são usadas como parâmetros variacionais.

(KIJEWski e PERCUS (1970)) apresentaram um método variacional sobre uma matriz de densidade reduzida de segunda ordem tentativa  $\Gamma_t^{(2)}$ , sujeita às condições físicas adequadas, com o objetivo de calcular a energia do estado fundamental. A matriz  $\Gamma_t^{(2)}$  é expandida numa base finita de geminais Hartree - Fock, sujeita a um número de igualdades para reduzir o espaço de  $\Gamma_t^{(2)}$ . Embora o método seja geral, sua aplicação foi feita somente sobre o íon  $C^{++}$ , onde uma expansão acoplada de seis geminais com a positividade de  $\Gamma_t^{(2)}$ , foi recuperado o resultado Hartree - Fock.

(C. GARROD, M.V. MIHAILOVIC e M. ROSINA (1975)) publicaram um artigo onde apresentam um método variacional para calcular os elementos da matriz de densidade de segunda ordem, di

retamente, sem se fazer uso da função de onda. Neste método a energia é minimizada, utilizando-se os elementos da matriz de densidade de segunda ordem como parâmetros variacionais. Nessa aproximação são satisfeitas, somente algumas condições necessárias para N-representabilidade da matriz de densidade de segunda ordem. A aplicação prática do método é feita sobre o átomo de Be, em seu estado fundamental, utilizando os orbitais 1s, 2s e 2p. O resultado dos cálculos está entre o valor Hartree-Fock e o valor experimental.

Mais recentemente (W. KUTZELNIGG (1980)) apresenta um artigo, onde uma hierarquia de condições necessárias para N-representabilidade de matriz de densidade exata de um estado puro ou ensemble tem de ser satisfeita. Esta hierarquia nada mais é do que a hermiticidade de certos operadores  $\hat{F}^{(k)}$ , onde para  $k = 1$  se reduz a condição Hartree - Fock bem conhecida. É mostrado que o k-ésimo conjunto de condições é equivalente a manter a energia estacionária com respeito a transformações unitárias de K partículas. Generalizações da teoria Hartree-Fock para K partículas são discutidas tanto no espírito das equações de pseudo-autovalor de K partículas quanto no esquema do tipo Newton - Raphson.

Coleman tem afirmado ter resolvido o problema de N-representabilidade para a matriz de densidade de segunda ordem, numa forma tal que é intratável para cálculos práticos.

A literatura a respeito de N-representabilidade para matrizes de densidade de uma partícula e de duas partículas é vastíssima. Tentamos, aqui, dá uma idéia do histórico evolutivo sobre o problema de N-representabilidade.

Poderíamos ainda citar os artigos por (A.J. COLEMAN (1965)) e (1972), (DARWIN W. SMITH (1965)) e (1966) e (M.ROSINA, J.K. PERCUS, L.J. KIJEVIĆ e C. GARROD (1969)).

3 - MÉTODOS DE CAMPO AUTOCONSISTENTE

É nosso propósito, aqui, fazer um estudo de revisão sobre o método de campo autoconsistente tanto na aproximação Hartree-Fock quanto na aproximação de multiconfigurações.

É importante se estudar o método de Hartree-Fock por - que foi um dos primeiros a dar resultados compatíveis com os resultados experimentais, tanto em Física Atômica, Física Molecular quanto em Estado Sólido. O método de Hartree-Fock é falho por não levar em conta a correlação entre os elétrons de spin contrários, embora tenhamos uma parte da correlação entre elétrons de mesmo spin. Já no método de multiconfigurações levamos em conta a correlação entre os elétrons, sendo os resultados obtidos melhores do que os de Hartree-Fock.

3.1 - O Método Hartree-Fock

Seja um sistema atômico de  $N$  elétrons, onde cada elétron está se movendo na presença de um potencial médio criado pelos  $N-1$  elétrons restantes. Nesta aproximação não levamos em conta a repulsão instantânea entre pares de elétrons.

O operador Hamiltoniano não relativístico para este sistema, em unidades atômicas, é escrito como:

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

onde

$$h(x_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (3-2)$$

e

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

Sendo  $Z$  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 média para tal sistema é:

$$E = \frac{\langle \psi | H_N | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (3-4)$$

A primeira função de onda, sugerida por (HARTREE(1928)), era composta por um produto de funções de uma partícula.

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N) \quad (3-5)$$

Como se ve, Hartree não levou em consideração a indistinguibilidade das partículas que obedecem à estatística de Fermi-Dirac. A função de onda deveria ser anti-simétrica. A anti-simetria da função de onda na forma de um determinante foi sugerida por (HEISENBERG (1926) e DIRAC (1926)), sendo aplicada ao problema de  $N$  elétrons por (SLATER (1929, 1930) e FOCK (1930))

A função de onda na forma de determinante de Slater e assim escrita:

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (3-6)$$

onde

$$\phi_i(x) = \psi_i(r) \begin{cases} \alpha \\ \beta \end{cases} \quad (3-7)$$

são os orbitais spin. Aqui  $x$  corresponde às coordenadas espaciais e a de spin;  $r$  é a coordenada espacial e  $\alpha$  ou  $\beta$  são coordenadas de spin.  $(N!)^{-1/2}$  é o fator de normalização da função de onda,  $\psi$ , quando os orbitais spin formam um conjunto ortonormal, isto é,

$$\int \phi_i^*(x) \phi_j(x) dx = \delta_{ij} \quad (3-8)$$

onde  $\delta_{ij}$  é a função delta de Kronecker.

Se calcularmos a energia, equação (3-4), com o operador Hamiltoniano dado pela equação (3-1) e a função de onda equação (3-6), encontraremos:

$$E = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{j>i}^N \sum_{k=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3-9)$$

onde

$$H_i = \langle \phi_i(x) | h(x) | \phi_i(x) \rangle \quad (3-10)$$

representa o valor médio do operador de um elétron do Hamiltoniano;

$$J_{ij} = \langle \phi_i(x') \phi_j(x'') | V(x' x'') | \phi_i(x') \phi_j(x'') \rangle \quad (3-11)$$

representa a integral de Coulomb;

e

$$K_{ij} = \langle \phi_i(x') \phi_j(x'') | V(x' x'') | \phi_j(x') \phi_i(x'') \rangle \quad (3-12)$$

representa a integral de troca. Esta integral de troca surge por causa da anti-simetria da função de onda. Note que  $K_{ij}$  se anula, devido a ortogonalidade dos spin, a não ser que  $\phi_i(x')$  e  $\phi_j(x')$  tenham a mesma componente de spin. As integrais de troca explicam as diferenças de energia entre as configurações singlete e triplete, um efeito perdido na teoria de Hartree simples.

Se desejamos encontrar os melhores orbitais spin,  $\phi_i(x)$ , da função de onda,  $\psi$ , devemos realizar um cálculo variacional da equação (3-4), levando em conta a condição de ortonormalidade dos  $\phi_i(x)$ . Este cálculo foi primeiro realizado por (SLATER (1930)) e independentemente por (FOCK (1930)). (Referência acessível de revisão: BLINDER (1965)).

As equações resultantes são as equações de Hartree - Fock que postas na forma de equações de Schrödinger de uma partícula têm o seguinte aspecto

$$\hat{F}^{HF} \phi_i(x) = \epsilon_i \phi_i(x) \quad (3-13)$$

onde

$$\hat{F}^{HF} = h(x) + \sum_{j>i} \int \phi_j^*(x') V(x x') \phi_j(x') dx' - \sum_{j>i} \int \phi_j^*(x') V(x x') P_{ij} \phi_j(x') dx' \quad (3-14)$$

é o famoso operador Hartree-Fock.

$P_{ij}$  é o operador permutação que troca o orbital  $i$  com orbital  $j$ , isto é,

$$\phi_j(x') \phi_i(x) = \phi_i(x') \phi_j(x) \quad (3-15)$$

### 3.2 - Procedimento para a solução das equações Hartree-Fock

Resolveremos as equações de Hartree-Fock aplicando técnicas de aproximações sucessivas. Observe que as equações de Hartree-Fock são acopladas. Para desacoplá-las seguiremos o seguinte procedimento:

i) escolhemos um conjunto de  $N$  orbitais spin,  $\phi_i(x)$  como nosso conjunto de partida.

ii) calculamos a soma

$$\sum_{j>i} \int \phi_j^*(x') V(x, x') \phi_j(x') dx' \quad \sum_{j>i} \int \phi_j^*(x') V(x, x') P_{ij} \phi_j(x') dx' \quad (3-16)$$

iii) agora, calculamos o operador  $F^{HF}$

iv) de posse do novo operador Hartree-Fock,  $F^{HF}$ , calculamos os novos orbitais spin através da equação (3-13).

v) de posse de novos orbitais spin  $\phi_i(x)$ , repetimos os passos ii), iii) e iv) até as funções  $\phi_i(x)$  de entrada e saída concordarem com a exatidão desejada. Se a solução não convergir voltamos para o passo i) até v).

O autovalor  $\epsilon_i$ , da equação (3-13), é interpretado como sendo a energia de ionização do elétron no estado  $i$ . Se somarmos todos os autovalores não obteremos a energia total do átomo, pois a energia de interação mútua dos elétrons foi contada duas vezes. Se desejamos a energia total do sistema, devemos

somar aos autovalores  $\epsilon_i$  as energias cinética e de interação com o núcleo mais uma vez e dividir por dois o resultado da soma, isto é,

$$E = \frac{1}{2} \sum_i (\epsilon_i + H_i) \quad (3-17)$$

### 3.3 - As equações de Hartree-Fock expressas em termos da matriz de densidade

Expressaremos as equações de Hartree-Fock em termo da matriz de densidade para uso posterior. Assim, podemos escrever a energia do sistema, equação (3-4), como:

$$E = \sum_{i=1}^N \int \psi^*(x_1 \dots x_N) h(x_i) \psi(x_1 \dots x_N) dx_1 \dots dx_N + \sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^N \int \psi^*(x_1 \dots x_N) V(x_i, x_j) \psi(x_1, x_2 \dots x_N) dx_1 \dots dx_N \quad (3-18)$$

Observe que:

$$\int \psi^*(x_i \dots x_j \dots x_N) h(x_j) \psi(x_1, x_2 \dots x_j \dots x_N) dx_1 \dots dx_j \dots dx_N = \int \psi^*(x_j \dots x_i \dots x_N) h(x_i) \psi(x_j \dots x_i \dots x_N) dx_j \dots dx_i \dots dx_N \quad (3-19)$$

onde renumerei os índices  $i$  e  $j$ .

Levando em conta a anti-simetria da função de onda,  $\psi$ , temos:

$$\int \psi^*(x_1 \dots x_j \dots x_N) h(x_j) \psi(x_1 \dots x_j \dots x_N) dx_1 \dots dx_j \dots dx_N = (-1)^i \int \psi^*(x_1 \dots x_j \dots x_N) h(x_i) \psi(x_1 \dots x_j \dots x_N) dx_1 \dots dx_j \dots dx_N \quad (3-20)$$

Significa dizer que a primeira soma da equação (3-18) corresponde a  $N$  termos iguais à equação (3-20).

$$\int \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) V(x_i, x_j) \psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) dx_1 dx_2 \dots dx_i dx_j \dots dx_N = \int \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) V(x_i, x_j) \psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) dx_1 dx_2 \dots dx_i dx_j \dots dx_N \quad (3-21)$$

onde renumerei os índices 1 com  $i$  e 2 com  $j$ .

Levando em conta a anti-simetria da função de onda,  $\psi$ , temos:

$$\int \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) V(x_i, x_j) \psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) dx_1 dx_2 \dots dx_i dx_j \dots dx_N = (-1)^i (-1)^j \int \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) V(x_i, x_j) \psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) dx_1 dx_2 \dots dx_i dx_j \dots dx_N \quad (3-22)$$

Significa dizer que no segundo termo da equação (3-18), temos  $N(N-1)/2$  termos iguais à equação (3-22). Dessa forma, podemos escrever a energia como:

$$E = N \int \psi^*(x_1, \dots, x_N) h(x_1) \psi(x_1, \dots, x_N) dx_N + \binom{N}{2} \int \psi^*(x_1, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) V(x_i, x_j) \psi(x_1, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N \quad (3-23)$$

Utilizando as matrizes de densidade de primeira e segunda ordem (equação (1-2)), podemos escrever:

$$E = \int h(x) \rho(x, x) \Big|_{x'=x} dx + \int V(x_1, x_2) \rho(x_1, x_2 | x_1, x_2) dx_1 dx_2 \quad (3-24)$$

Seja a função delta de Dirac, assim definida:

$$\int_a^b f(x) \delta(x - x') dx = \begin{cases} f(x) & \text{se } x' \in [a, b] \\ 0 & \text{se } x' \notin [a, b] \end{cases} \quad (3-25)$$

Podemos escrever a equação (3-24), utilizando a função delta de Dirac, como:

$$= \delta(x_1 - x) h(x) \gamma(x|x_1) dx dx_1 + \int V(x_1, x_2) \Gamma(x_1, x_2 | x_1, x_2) dx_1 dx_2 \quad (3-26)$$

As matrizes de densidade de primeira e segunda ordem, na aproximação Hartree-Fock, são assim expressas:

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

e

$$\Gamma(x_1, x_2 | x_1', x_2') = \frac{1}{2} [ \rho(x_1|x_1') \rho(x_2|x_2') - \rho(x_1|x_2') \rho(x_2|x_1') ]$$

Substituindo a equação (3-27) na equação (3-26), fica:

$$\epsilon = \int \delta(x-x') h(x) \rho(x|x') dx dx' + \frac{1}{2} \int V(x_1, x_2) [ \rho(x_1|x_1') \rho(x_2|x_2') - \rho(x_1|x_2') \rho(x_2|x_1') ] dx dx_2 \quad (3-28)$$

Realizando o cálculo variacional na equação (3-28), sujeita ao vínculo, equação (3-8), resulta as equações de Hartree-Fock:

$$\int \hat{F}^{HF}(x|x') \phi_j(x') dx' = \epsilon_j \phi_j(x) \quad (3-29)$$

onde

$$\hat{F}^{HF}(x|x') = \delta(x-x') h(x') + \delta(x-x') \left[ V(x', x'') \rho(x''|x'') dx'' - \rho(x', x') \right] \quad (3-30)$$

### 3.4 - O Método de Campo Autoconsistente para Multiconfigurações ( MC-SCF )

Löwdin definiu a energia de correlação como sendo a diferença entre a energia exata não relativística e a energia Hartree-Fock. É sabido que a energia total de um átomo, na aproximação Hartree-Fock, apresenta um erro em torno de 1% da energia experimental. Acontece, porém, que as propriedades dos átomos, moléculas e cristais exigem que se saiba a energia total com maior precisão, uma vez que envolvem energias da ordem de 0,1% da energia total.

Com o propósito de se encontrar uma função de onda melhor do que a de Hartree-Fock, que incluía a correlação, e que foi desenvolvido o método do campo autoconsistente para multiconfigurações.

A idéia do método MC-SCF surgiu nos primeiros anos da mecânica quântica (ver J. FRENKEL (1934)). (HARTREE (1939)) realizou cálculos MC-SCF para átomos, mais tarde (JUCYS (1969)) fez várias aproximações que simplificaram o método. Sua aplicação à moléculas diatômicas foi primeiro realizada por (DAS e WAHL (1966)). Atualmente, o método MC-SCF está suficientemente generalizado, sendo que as dificuldades numéricas iniciais para se resolver as equações orbitais têm sido superadas. Os cálculos das funções de onda MC-SCF são um pouco mais complicados do que os cálculos Hartree-Fock. As funções de onda MC-SCF, com um número razoavelmente pequeno de configurações, são de alta exatidão.

Seja

$$\{ \psi_1, \psi_2$$

$$m > N$$

$$(3-31)$$

um conjunto de  $m$  orbitais spin, que constituem a base de uma função de onda para um sistema de  $N$  partículas. Admitiremos, sem qualquer perda de generalidade (HINZE (1973)), que os orbitais da base são ortonormais, isto é,

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3-32)$$

A função de onda total de um dado estado  $K$ , no método MC-SCF, é expressa como uma combinação linear de determinantes de Slater.

$$\Psi_K = \sum_{J=1}^M C_{JK} \phi_J \quad (3-33)$$

onde

$$\phi_J = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \psi_{i_1}(x_1) \psi_{i_2}(x_2) \dots \psi_{i_N}(x_N) \} \quad (3-34)$$

com a restrição  $i_1 < i_2 < \dots < i_N$ , para evitar redundância de determinantes de Slater.

Observe que podemos construir  $M = \binom{m}{N}$  determinantes de Slater, linearmente independentes, dos  $m$  orbitais spin que constituem a base. O fato dos orbitais spin serem ortonormais, equação (3-32), implica que os determinantes de Slater sejam ortonormais, isto é,

$$\langle \phi_I | \phi_J \rangle = \delta_{IJ} \quad (3-35)$$

A função de onda total de um estado  $K$  é determinada neste método, otimizando variacionalmente tanto os coeficientes da expansão,  $C_{JK}$ , quanto os orbitais spin,  $\psi_i$ , que são usados para construir as configurações.

Devido a ortonormalidade das funções de estado,  $\psi_K$ , te

mos que os coeficientes da expansão configuracional,  $C_{JK}$ , equação (3-33), formam uma matriz unitária,  $C$ , isto é,

$$\sum_{I,J=1}^M C_{IK}^* C_{JL} \delta_{IL} = \delta_{KL} \quad (3-36)$$

A matriz  $C$  é obtida variacionalmente ao se resolver o problema de autovalor convencional da equação

$$H C = C E \quad (3-37)$$

sendo  $E$  a matriz energia diagonal e  $H$  é definida pelos elementos

$$H_{IJ} = \langle \phi_I | H | \phi_J \rangle \quad (3-38)$$

onde  $H$  é o Hamiltoniano total do sistema,

$$H = \sum_{i=1}^N h(x_i) + \sum_{j>i}^N \sum_{l=1}^N V(x_i, x_j) \quad (3-39)$$

Observe que até agora não fizemos nenhuma aproximação simplificante, mas fizemos uso de todos os  $M$  determinantes de Slater, com os  $m$  orbitais spin fixados, para descrever a função de onda do sistema. A solução da equação (3-37) resultaria nas melhores energias  $E_K$  e funções de onda,  $\psi_K$ , do estado  $k$  dentro deste espaço de  $N$  partículas. Acontece que o trabalho computacional seria enorme, se assim procedêssemos, pois, se  $m$  grande, implicaria num número  $M$  de determinantes de Slater muito grande. O que se faz na prática é restringir o número de orbitais spin, para um número pequeno e se possível, também diminuir o número de determinantes de Slater. Para tanto, se

faz uso dos melhores orbitais spin determinados pelo método MC-SCF. Os melhores orbitais spin são aqueles que dão o menor autovalor  $E_K$  para o estado K numa expansão particular, restrita, da função de onda em determinantes de Slater.

O valor esperado da energia, equação (3-4), para um estado  $\psi_K = \psi$  e Hamiltoniano dada pela equação (3-39), pode ser escrito como:

$$E = \int h(x_1) \gamma(x_1|x_1) \Big|_{x_1'=x_1} dx_1 + \int V(x_1, x_2) \Gamma(x_1, x_2 | x_1, x_2) dx_1 dx_2 \quad (3-40)$$

onde

$$\gamma(x_1|x_1') = \sum_{ij} \psi_i(x_1) \gamma_{ij} \psi_j^*(x_1') \quad (3-41)$$

é a matriz densidade de primeira ordem

e

$$\Gamma(x_1, x_2 | x_1', x_2') = \sum_{ijkl} \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) \Gamma_{ijkl} \psi_k^*(x_1') \psi_l^*(x_2') \quad (3-42)$$

é a matriz densidade de segunda ordem.

Para se determinar os  $\gamma_{ij}$ , multiplica-se ambos os membros da equação (3-41) à direita por  $\psi_k^*(x_1')$ , à esquerda por  $\psi_l(x_1')$  e integra-se nas variáveis  $x_1$  e  $x_1'$ .

Levando-se em conta a ortonormalidade dos orbitais spin, equação (3-32), podemos escrever que:

$$\gamma_{ij} = \int \psi_i^*(x_1) \gamma(x_1|x_1') \psi_j(x_1') dx_1 dx_1' \quad (3-43)$$

Para se determinar os  $\Gamma_{ijkl}$ , multiplica-se ambos os membros da equação (3-42) à direita por  $\psi_m^*(x_1') \psi_n^*(x_2')$ , à esquerda por  $\psi_u(x_1') \psi_v(x_2')$  e integra-se nas variáveis  $x_1, x_2$  e  $x_1', x_2'$ .

Levando em conta a ortonormalidade dos orbitais spin,

temos:

$$\Gamma_{ijkl} = \int \psi_i^*(x_1) \psi_j^*(x_2) \Gamma(x_1, x_2 | x_1', x_2') \psi_k(x_1') \psi_l(x_2') dx_1 dx_2 dx_1' dx_2' \quad (3-44)$$

Substituindo as equações (3-41) e (3-42) na equação (3-40), fica:

$$E = \int dx_1 h(x_1) \sum_{ij} \psi_i(x_1) \delta_{ij} \psi_j^*(x_1) + \int V(x_1, x_2) \sum_{ijkl} \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) \Gamma_{ijkl} \psi_k^*(x_1) \psi_l^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (3-45)$$

De acordo com o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, criamos o seguinte funcional:

$$F = \int dx_1 h(x_1) \sum_{ij} \psi_i(x_1) \delta_{ij} \psi_j^*(x_1) + \int V(x_1, x_2) \sum_{ijkl} \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) \Gamma_{ijkl} \psi_k^*(x_1) \psi_l^*(x_2) dx_1 dx_2 - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \int \psi_i(x_1) \psi_j^*(x_1) dx_1 \quad (3-46)$$

onde os  $\epsilon_{ij}$  são os multiplicadores de Lagrange.

Aplicando o método variacional à equação (3-46), fica:

$$\delta F = \frac{\partial F}{\partial \psi_m(x)} \delta \psi_m(x) + \frac{\partial F}{\partial \psi_m^*(x)} \delta \psi_m^*(x) \quad (3-47)$$

Se desejamos o mínimo do funcional, equação (3-47), devemos fazer

$$\delta F = 0 \quad (3-48)$$

Uma vez que a minimização de  $F$  é incondicional, cada das variações  $\delta \psi_m(x)$  e  $\delta \psi_m^*(x)$  podem ser escolhidas arbitra -

riamente, o que implica que devemos ter:

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi_m(x)} = 0 \quad (3-49),$$

e

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi_m^*(x)} = 0 \quad (3-50)$$

Observe que

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \varphi_m(x)} &= \int dx_1 h(x_1) \sum_{ij} \frac{\partial \varphi_i(x_1)}{\partial \varphi_m(x)} \gamma_{ij} \varphi_j^*(x_1) + \\ &+ \int V(x_1, x_2) \sum_{ijkl} \frac{\partial \varphi_i(x_1)}{\partial \varphi_m(x)} \varphi_j(x_2) \Gamma_{ijkl} \varphi_k^*(x_1) \varphi_l^*(x_2) dx_1 dx_2 + \\ &+ \int V(x_1, x_2) \sum_{ijkl} \varphi_i(x_1) \frac{\partial \varphi_j(x_2)}{\partial \varphi_m(x)} \Gamma_{ijkl} \varphi_k^*(x_1) \varphi_l^*(x_2) dx_1 dx_2 - \\ &- \sum_{ij} \epsilon_{ij} \int \frac{\partial \varphi_i(x_1)}{\partial \varphi_m(x)} \varphi_j^*(x_1) dx_1 \end{aligned} \quad (3-51)$$

$$\frac{\partial \varphi_i(x_2)}{\partial \varphi_m(x)} = \delta_{im} \delta(x - x_2) \quad (3-52)$$

Levando em conta a equação (3-52), podemos escrever a equação (3-51) como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \varphi_m(x)} &= \int dx_1 h(x_1) \sum_{ij} \delta_{im} \delta(x - x_1) \gamma_{ij} \varphi_j^*(x_1) + \\ &+ \int V(x_1, x_2) \sum_{ijkl} \delta_{im} \delta(x - x_1) \varphi_j(x_2) \Gamma_{ijkl} \varphi_k^*(x_1) \varphi_l^*(x_2) dx_1 dx_2 + \\ &+ \int V(x_1, x_2) \sum_{ijkl} \varphi_i(x_1) \delta_{jm} \delta(x - x_2) \Gamma_{ijkl} \varphi_k^*(x_1) \varphi_l^*(x_2) dx_1 dx_2 \\ &- \sum_{ij} \epsilon_{ij} \delta_{im} \int \delta(x - x_1) \varphi_j^*(x_1) dx_1 \end{aligned} \quad (3-53)$$

Somemo o primeiro, o segundo e quarto termos em  $i$  e o terceiro em  $j$ .

Façamos  $x_1 = x_2 = x''$  e observemos que  $\Gamma_{mjkl} = \Gamma_{jmek}$  da equação (3-44), e  $V(x, x'') = V(x'', x)$ , pois o potencial é simétrico.

Daí

$$\frac{\partial F}{\partial \psi_m(x)} = \sum_j h(x) \delta_{mj} \psi_j^*(x) + 2 \sum_{jkl} \int V(x, x'') \psi_j(x'') \Gamma_{mjkl} \psi_k^*(x) \times \psi_l^*(x'') dx'' - \sum_j \epsilon_{mj} \psi_j^*(x) \quad (3-54)$$

Usando a equação (3-49) e o fato que  $j$  e  $k$  são índices mudos, a equação (3-54) fica:

$$\sum_j \left[ h(x) \delta_{mj} + 2 \sum_{kl} \int V(x, x'') \psi_k(x'') \Gamma_{mklj} \psi_l^*(x'') dx'' \right] \psi_j^*(x) = \sum_j \epsilon_{mj} \psi_j^*(x) \quad (3-55)$$

Esta equação se assemelha à equação de Hartree-Fock e possibilita a determinação dos orbitais spin  $\psi_j^*(x)$ .

De uma maneira análoga procederíamos para encontrar

$$\frac{\delta F}{\delta \psi_m} = 0, \text{ isto é,}$$

$$\left[ h_{jm} + 2 \sum_{kl} \int V(x, x'') \psi_l(x'') \Gamma_{kljm} \psi_k^*(x'') dx'' \right] \psi_j(x) = \sum_j \epsilon_{jm} \psi_j(x) \quad (3-56)$$

Calculando o complexo conjugado da equação (3-56), encontraremos

$$\sum_j \left[ h_{jm} + 2 \sum_{kl} \int V(x, x'') \psi_l(x'') \Gamma_{kljm} \psi_k^*(x'') dx'' \right] \psi_j^*(x) = \sum_j \epsilon_{jm}^* \psi_j^*(x) \quad (3-57)$$

Utilizando o fato que  $\gamma_{jm}^* = \gamma_{mj}$  e  $\Gamma_{kjml}^* = \Gamma_{mlkj}$  a equação (3-57) fica:

$$\begin{aligned} \sum_j [h(x) \gamma_{mj} + 2 \sum_{l \neq j} \int V(x, x'') \psi_l^*(x'') \Gamma_{mlkj} \psi_k(x'') dx''] \psi_j^*(x) &= \\ &= \sum_j \epsilon_{jm}^* \psi_j^*(x) \end{aligned} \quad (3-58)$$

Podemos, então, concluir que a equação (3-56) é complexa conjugada da equação (3-55).

Subtraindo a equação (3-58) da equação (3-55), fica

$$\sum_j (\epsilon_{mj} - \epsilon_{jm}^*) \psi_j^*(x) = 0 \quad (3-59)$$

Desde que os  $\psi_j^*(x)$  são linearmente independentes, devemos ter que

$$\epsilon_{mj} = \epsilon_{jm}^* \quad (3-60)$$

Esta é a condição necessária e suficiente para que a equação (3-56) seja satisfeita (HINZE, (1973)).

Multiplicando ambos os membros da equação (3-56) por  $\psi_m^*(x)$ , integrando em  $x$  e somando em  $m$ , fica

$$\begin{aligned} \sum_{jm} \int \psi_m^*(x) h(x) \gamma_{jm} \psi_j(x) + 2 \sum_{k \neq l \neq m} \int V(x, x'') \psi_l^*(x'') \psi_j(x) \times \\ \times \Gamma_{kjml} \psi_k^*(x'') \psi_m^*(x) dx dx'' = \sum_j \epsilon_{jj} \end{aligned} \quad (3-61)$$

Dessa forma podemos escrever a equação para a energia, equação (3-45), como

$$E = \frac{1}{2} \sum_j (\epsilon_{jj} + \sum_m \gamma_{jm}^* h_{mj}) \quad (3-62)$$

onde

$$h_{mj} = \int \psi_m^*(x) h(x) \psi_j(x) dx \quad (3-63)$$

Não podemos interpretar os multiplicadores de Lagrange,  $\epsilon_{ij}$ , como sendo as energias de ionização do caso Hartree-Fock.

Levando em consideração a equação (3-43), podemos escrever o primeiro termo da equação (3-56), como

$$\sum_j h(x) \delta_{jm} \psi_j(x) = \sum_j h(x) \int \psi_j^*(x'') \delta(x''|x') \psi_m(x') \psi_j(x) dx'' dx' \quad (3-64)$$

Lembrando que

$$\sum_j \psi_j(x') \psi_j^*(x) = \delta(x-x') \quad (3-65)$$

ou a projeção de  $\delta(x-x')$  sobre o espaço de orbitais na base, se a base não é completa.

Podemos, então, escrever a equação (3-64) como

$$\sum_j h(x) \delta_{jm} \psi_j(x) = \int h(x) \delta(x|x') \psi_m(x') dx' \quad (3-66)$$

Levando em consideração as equações (3-44) e (3-65), podemos escrever o segundo termo da equação (3-56), como

$$\begin{aligned} 2 \sum_{j,l,k} \int V(x|x'') \psi_l(x'') \Gamma_{kjm} \psi_k^*(x'') dx'' \psi_j(x) = \\ = 2 \int dx'' V(x|x'') \Gamma(x|x''|x|x'') \psi_m(x') dx' \end{aligned} \quad (3-67)$$

Fazendo  $x' \rightarrow x''$  e  $x'' \rightarrow x'$ , fica

$$\begin{aligned}
& 2 \sum_{jkl} \int V(x, x'') \psi_l(x'') \Gamma_{kjm} \psi_k^*(x'') dx'' \psi_j(x) = \\
& = 2 \int dx' V(x, x') \Gamma(x'', x' | x, x') \psi_m(x'') dx'' \quad (3-68)
\end{aligned}$$

Substituindo as equações (3-66) e (3-68) na equação (3-56), fica:

$$\begin{aligned}
& \int h(x) \delta(x | x'') \psi_m(x'') dx'' + 2 \int dx' V(x, x') \Gamma(x'', x' | x, x') \psi_m(x'') dx'' = \sum_j \epsilon_{jm} \psi_j(x) \quad (3-69)
\end{aligned}$$

ou

$$\int \hat{F}_{(x, x'')}^{\text{MC-SCF}} \psi_m(x'') dx'' = \sum_j \epsilon_{jm} \psi_j(x) \quad (3-70)$$

onde

$$\hat{F}_{(x, x'')}^{\text{MC-SCF}} = h(x) \delta(x | x'') + 2 \int dx' V(x, x') \Gamma(x'', x' | x, x') \quad (3-71)$$

e o operador MC-SCF não local.

4 - O OPERADOR  $\hat{F}$ 

A aproximação Hartree-Fock, como sendo uma das primeiras tentativas para se resolver um problema de um sistema eletrônico, é falho por não se levar em conta a correlação entre as partículas. O número de ocupação de cada orbital spin é 1 ou 0, isto é, se o orbital spin está ocupado tem número de ocupação 1, se não, tem número de ocupação 0.

Uma aproximação muito melhor é a do campo autoconsistente para multiconfigurações (MC-SCF), onde levamos em conta a correlação entre as partículas. A energia obtida é muito melhor do que aquela obtida pelo método HF. No entanto, não podemos interpretar os multiplicadores de Lagrange  $\epsilon_{ij}$ , da equação (3-56), resultantes do cálculo variacional, como as energias de ionização.

É nosso objetivo, agora, determinar um operador onde possamos interpretar os autovalores como sendo as energias de ionização e as suas autofunções como sendo os orbitais de ocupação.

( MATOS , ( 1981 ) ) mostrou em sua tese de mestrado que a energia de correlação é recuperada em parte ou na totalidade, quando se faz uso deste operador.

4.1 - Derivação do Operador  $\hat{F}$

Escrevamos o Hamiltoniano de um sistema eletrônico de  $N$  partículas como:

$$H_N(x_1 \dots x_N) = h(x_1) + \sum_{j=2}^N V(x_1, x_j) + \sum_{i=2}^N h(x_i) + \sum_{i=2}^N \sum_{j>i}^N V(x_i, x_j) \quad (4-1)$$

onde o primeiro termo, do lado direito, é o Hamiltoniano para uma partícula, o segundo termo é a interação de uma partícula com todas as outras  $N-1$  partículas, e os dois últimos termos são interpretado como o Hamiltoniano de  $N-1$  partículas.

Podemos escrever a equação (4-1) na forma mais compacta

$$H_N(x_1 \dots x_N) = h(x_1) + \sum_{j=2}^N V(x_1, x_j) + H_{N-1}(x_2 \dots x_N) \quad (4-2)$$

onde

$$H_{N-1}(x_2 \dots x_N) = \sum_{i=2}^N h(x_i) + \sum_{i=2}^N \sum_{j>i}^N V(x_i, x_j) \quad (4-3)$$

Seja  $\psi(x_1, x_2 \dots x_N)$  uma função de onda anti-simétrica, autofunção do Hamiltoniano  $H_N$ , isto é,

$$H_N(x_1 \dots x_N) \psi(x_1 \dots x_N) = E \psi(x_1 \dots x_N) \quad (4-4)$$

Seja  $\phi_i(x_2 \dots x_N)$  as funções que diagonalizam o Hamiltoniano de  $N-1$  partículas, isto é,

$$\langle \phi_i(x_2 \dots x_N) | H_{N-1}(x_2 \dots x_N) | \phi_j(x_2 \dots x_N) \rangle = E_j^{N-1} \delta_{ij} \quad (4-5)$$

onde supomos que os  $\phi_i(x_2 \dots x_N)$  são ortonormalizados,

$$\langle \phi_i(x_2 \dots x_N) | \phi_j(x_2 \dots x_N) \rangle = \delta_{ij} \quad (4-6)$$

Escrevamos a função de onda  $\psi(x_1 \dots x_N)$ , como uma

combinação linear de produtos de funções de uma partícula

$\psi_i(x_1)$  e das funções ortonormais de  $N-1$  partículas,  $\phi_i(x_2 \dots x_N)$ . isto é,

$$\psi(x_1 \dots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^{\infty} \psi_i(x_1) \phi_i(x_2 \dots x_N) \quad (4-7)$$

onde as funções  $\psi_i(x_1)$  formam um conjunto infinito e completo, não necessariamente ortonormalizados,

$$\langle \psi_i(x_1) | \psi_j(x_1) \rangle \neq \delta_{ij} \quad (4-8)$$

Estamos interessados em saber qual é o operador cujas autofunções são os  $\psi_i(x_1)$ . Para tanto, vamos multiplicar escalarmente ambos os membros da equação (4-4) por  $\langle \phi_k(x_2 \dots x_N) |$ .

$$\langle \phi_k(x_2 \dots x_N) | H_N | \psi(x_1 \dots x_N) \rangle = E^N \langle \phi_k(x_2 \dots x_N) | \psi(x_1 \dots x_N) \rangle \quad (4-9)$$

Substituindo, nesta equação, a expansão para  $\psi(x_1 \dots x_N)$  equação (4-7), assim como o Hamiltoniano  $H_N$  temos:

$$\langle \phi_k(x_2 \dots x_N) | \left[ h(x_1) + \sum_{j=2}^N V(x_1, x_j) + H_{N-1}(x_2 \dots x_N) \right] | \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^{\infty} \psi_i(x_1) \times \phi_i(x_2 \dots x_N) \rangle = E^N \langle \phi_k(x_2 \dots x_N) | \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^{\infty} \psi_i(x_1) \phi_i(x_2 \dots x_N) \rangle \quad (4-10)$$

Utilizando o fato que os  $\phi_i(x_2 \dots x_N)$  são ortonormalizados, equação (4-6), podemos escrever:

$$\begin{aligned} h(x_1) \psi_k(x_1) + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=2}^N \langle \phi_k(x_2 \dots x_N) | V(x_1, x_j) | \phi_i(x_2 \dots x_N) \rangle \psi_i(x_1) = \\ = (E^N - E_k^{N-1}) \psi_k(x_1). \end{aligned} \quad (4-11)$$

Observe que o segundo termo do primeiro membro da equação (4-11) é igual a  $N-1$  termos iguais à

$$\langle \phi_k(x_2 \dots x_N) | V(x_1, x_2) | \phi_i(x_2 \dots x_N) \rangle$$

Isto é verdade porque

$$\begin{aligned} \sum_i \langle \phi_k(x_2 \dots x_j \dots x_N) | V(x_1, x_j) | \phi_i(x_2 \dots x_j \dots x_N) \rangle &= \\ = \sum_i \langle \phi_k(x_j \dots x_2 \dots x_N) | V(x_1, x_2) | \phi_i(x_j \dots x_2 \dots x_N) \rangle \end{aligned}$$

onde troquei o índice 2 pelo índice j.

Levando em conta a anti-simetria de  $\phi_i(x_2 \dots x_N)$ , podemos escrever:

$$\begin{aligned} \sum_i \langle \phi_k(x_2 \dots x_j \dots x_N) | V(x_1, x_j) | \phi_i(x_2 \dots x_j \dots x_N) \rangle &= \\ = \sum_i (-1)^i \langle \phi_k(x_2 \dots x_j \dots x_N) | V(x_1, x_2) | \phi_i(x_2 \dots x_j \dots x_N) \rangle \end{aligned} \quad (4-12)$$

Finalmente, podemos escrever a equação (4-11) como:

$$\begin{aligned} h(x_1) \psi_k(x_1) + (N-1) \sum_i \langle \phi_k(x_2 \dots x_N) | V(x_1, x_2) | \phi_i(x_2 \dots x_N) \rangle \psi_i(x_1) &= \\ = (E^N - E_k^{N-1}) \psi_k(x_1) \end{aligned} \quad (4-13)$$

Nosso objetivo, agora, é escrever o segundo termo da equação (4-13) em termo da matriz de densidade de segunda ordem,  $\Gamma$ . Primeiramente, vamos utilizar uma base recíproca, formada pelos orbitais spin  $\varphi^i$ , a base direta, formada pelos orbitais  $\psi_i$ . Dessa forma podemos escrever os orbitais  $\psi_i$  como uma combinação linear dos orbitais da base recíproca  $\varphi^i$ , ou vice-versa, podemos escrever os orbitais da base recíproca  $\varphi^i$  como uma combinação linear dos orbitais da base direta  $\psi_i$ . Isto é:

$$\begin{aligned} |\psi_m\rangle &= \sum_n |\varphi^n\rangle S_{nm} \\ |\varphi^l\rangle &= \sum_k |\psi_k\rangle S^{kl} \end{aligned} \quad (4-14)$$

onde

$$\begin{aligned} \langle \varphi_m | \varphi^l \rangle &= \delta_{ml} \\ \langle \varphi_m | \varphi_m \rangle &= S_{mm} \\ \langle \varphi^k | \varphi^l \rangle &= S^{kl} \end{aligned} \quad (4-15)$$

A matriz de densidade de segunda ordem,  $\Gamma(x_1 x_2 / x'_1 x'_2)$ , equação (1-2), escrita em termo dos  $\varphi_i$ , fica

$$\begin{aligned} \Gamma(x_1 x_2 / x'_1 x'_2) &= \frac{N-1}{2} \sum_{j,l} \varphi_j(x_1) \varphi_l^*(x'_1) \int \phi_j(x_2 \dots x_N) \times \\ &\times \phi_l^*(x'_2 \dots x_N) dx_3 \dots dx_N \end{aligned} \quad (4-16)$$

Multiplicando ambos os membro da equação (4-16) por  $\varphi^k(x'_1)$  e integrando em  $x'_1$ , fica:

$$\begin{aligned} \int \Gamma(x_1 x_2 / x'_1 x'_2) \varphi^k(x'_1) dx'_1 &= \frac{N-1}{2} \sum_{j,l} \varphi_j(x_1) \int \varphi^k(x'_1) \varphi_l(x'_1) dx'_1 \times \\ &\times \int \phi_j(x_2 \dots x_N) \phi_l^*(x'_2 \dots x_N) dx_3 \dots dx_N \end{aligned} \quad (4-17)$$

Levando-se em conta a ortonormalidade entre  $\varphi^k$  e  $\varphi_l$ , e fazendo  $x'_2 = x_2$  podemos escrever a equação (4-17) como:

$$\begin{aligned} \int \Gamma(x_1 x_2 / x'_1 x'_2) \varphi^k(x'_1) dx'_1 &= \frac{N-1}{2} \sum_j \varphi_j(x_1) \int \phi_j(x_2 \dots x_N) \times \\ &\times \phi_k^*(x_2 \dots x_N) dx_3 \dots dx_N \end{aligned} \quad (4-18)$$

Multipliquemos ambos os membros da equação (4-18) por  $2 V(x_1 x_2)$ , e integremos em  $x_2$ . Resulta

$$\begin{aligned} 2 \int V(x_1 x_2) \Gamma(x_1 x_2 / x'_1 x'_2) \varphi^k(x'_1) dx'_1 dx_2 &= (N-1) \sum_j \langle \phi_k(x_2 \dots x_N) | \\ &| V(x_1 x_2) | \phi_j(x_2 \dots x_N) \rangle \varphi_j(x_1) \end{aligned} \quad (4-19)$$

Temos como objetivo eliminar o orbital  $\varphi^k(x'_1)$  da equação (4-19). Antes, porem, escrevamos a matriz de densidade de

primeira ordem, equação (1-2), em termo da função de onda  $\psi$  equação (4-7). Isto é

$$\gamma(x_1|x_1') = \sum_{ij} \psi_i(x_1) \psi_j^*(x_1') \int \phi_i(x_2 \dots x_N) \phi_j^*(x_2 \dots x_N) dx_2 \dots dx_N$$

Levando em conta a ortonormalidade dos  $\phi_i(x_2 \dots x_N)$ , equação (4-6), a equação acima fica:

$$\gamma(x_1|x_1') = \sum_i \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1') \quad (4-20)$$

De uma maneira análoga, podemos escrever a inversa de  $\gamma(x_1|x_1')$  como:

$$\gamma^{-1}(x_1|x_1') = \sum_j \varphi_j(x_1) \varphi_j^*(x_1') \quad (4-21)$$

Calculemos a integral abaixo para uso futuro.

$$\int \gamma(x_1|x_1') \gamma^{-1}(x_1'|x_1'') dx_1' = \sum_{ij} \psi_i(x_1) \int \psi_i^*(x_1') \varphi_j(x_1') dx_1' \varphi_j^*(x_1'')$$

Utilizando a condição de ortonormalidade entre  $\varphi_i$  e  $\varphi_j$ , a expressão acima fica:

$$\int \gamma(x_1|x_1') \gamma^{-1}(x_1'|x_1'') dx_1' = \sum_i \psi_i(x_1) \varphi_i^*(x_1'') \quad (4-22)$$

Mostremos que  $\gamma^{-1}(x_1/x_1')$  é realmente a matriz de densidade de primeira ordem inversa a  $\gamma(x_1/x_1')$ . Isto é, desejamos mostrar que

$$\langle \psi_i(x_1) | \gamma(x_1|x_1') \gamma^{-1}(x_1'|x_1'') | \psi_j(x_1'') \rangle = \langle \psi_i(x_1) | \psi_j(x_1) \rangle \quad (4-23)$$

Fazendo uso das equações (4-20) e (4-21), podemos escrever que:

$$\langle \varphi_i(x_1) | \delta(x_1, x'_1) \delta^{-1}(x'_1, x''_1) | \varphi_j(x''_1) \rangle = \sum_{k=1} \int \varphi_i^*(x_1) \varphi_k(x_1) dx_1 \times \int \varphi_k^*(x'_1) \varphi^l(x'_1) dx'_1 \int \varphi^l(x''_1) \varphi_j(x''_1) dx''_1$$

Utilizando a condição de ortonormalidade entre os  $\varphi_k$  e  $\varphi^l$ , equação (4-15), podemos escrever a equação acima como:

$$\langle \varphi_i(x_1) | \delta(x_1, x'_1) \delta^{-1}(x'_1, x''_1) | \varphi_j(x''_1) \rangle = \langle \varphi_i(x_1) | \varphi_j(x_1) \rangle \quad (4-24)$$

Observe que

$$\int \delta^{-1}(x'_1, x''_1) \varphi_k(x''_1) dx''_1 = \varphi^k(x'_1) \quad (4-25)$$

Substituindo equação (4-25) na equação (4-19), fica:

$$2 \int V(x_1, x_2) \Gamma(x_1, x_2 | x'_1, x'_2) \delta^{-1}(x'_1, x''_1) \varphi_k(x''_1) dx'_1 dx'_2 dx''_1 = (N-1) \sum_j \langle \phi_k(x_2 \dots x_N) | V(x_1, x_2) | \phi_j(x_2 \dots x_N) \rangle \varphi_j(x_1) \quad (4-26)$$

Chegamos, finalmente, a escrever o segundo termo da equação (4-13), em função da matriz densidade de segunda ordem.

Substituindo a equação (4-26) na equação (4-13), temos:

$$h(x_1) \varphi_k(x_1) + 2 \int V(x_1, x_2) \Gamma(x_1, x_2 | x'_1, x'_2) \delta^{-1}(x'_1, x''_1) \varphi_k(x''_1) \times dx'_1 dx'_2 dx''_1 = \epsilon_k \varphi_k(x_1) \quad (4-27)$$

$$\text{onde } \epsilon_k = E^N - E_k^{N-1} \quad (4-28)$$

Fazendo uso da função delta de Dirac, reescrevemos a equação (4-27) como:

$$\int \left\{ h(x_1'') \delta(x_1 - x_1'') + 2 \int V(x_1, x_2) \Gamma(x_1, x_2 | x'_1, x'_2) \delta^{-1}(x'_1, x''_1) dx'_1 dx'_2 \right\} \times \varphi_k(x_1'') dx_1'' = \epsilon_k \varphi_k(x_1) \quad (4-29)$$

Seja

$$\hat{F}(x_1, x_1'') = \delta(x_1 - x_1'') h(x_1'') + 2 \int V(x_1, x_2) \Gamma(x_1, x_2 | x_1', x_2') \delta^{-1}(x_1' | x_1'') dx_1' dx_2' \quad (4-30)$$

Daí, a equação (4-29) fica:

$$\int \hat{F}(x_1, x_1'') \psi_k(x_1'') dx_1'' = \epsilon_k \psi_k(x_1) \quad (4-31)$$

Temos, portanto obtido o operador  $\hat{F}$  que possui como autofunções os orbitais spin de uma partícula  $\psi_k(x_1)$ . Estes orbitais chamaremos de Orbitais Naturais de Transição (NTO) que são necessários para escrever a função de onda do sistema físico de  $N$  partículas, como uma combinação linear das funções de uma partícula e das funções de  $N-1$  partículas que diagonalizam o Hamiltoniano de  $N-1$  partículas. O autovalor do operador  $\hat{F}$  é interpretado como a energia de ionização daquele orbital spin.

#### 4.2 - Cálculo da energia total

Calcularemos a expressão para a energia total, utilizada nesta tese.

Multiplicando ambos os membros da equação (4-31) por  $\sum_k \psi_k^*(x_1)$ , integrando em  $dx_1$ , e substituindo o operador  $\hat{F}$ , equação (4-30), resulta:

$$\int h(x_1) \delta(x_1 | x_1') dx_1 + 2 \sum_j \int V(x_1, x_2) \Gamma(x_1, x_2 | x_1', x_2') \psi_j^*(x_1') \psi_j^*(x_1) \times dx_1 dx_1' dx_2 = \sum_k \epsilon_k n_k \quad (4-32)$$

onde

$$n_k = \langle \psi_k | \psi_k \rangle \quad (4-33)$$

representa o número de ocupação do orbital spin  $\psi_k$ , e estão compreendidos entre 0 e 1 ( $0 \leq n_k \leq 1$ ) (MATOS, (1981)).

Lembrando que

$$\sum_{j=1}^{\infty} \psi^j(x'_1) \psi_j^*(x_1) = \delta(x'_1 - x_1) \quad (4-34)$$

podemos escrever que

$$\int h(x_1) \gamma(x_1|x'_1) dx_1 + 2 \int V(x_1, x_2) \Gamma(x_1, x_2|x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \sum_K \epsilon_K n_K \quad (4-35)$$

Multiplicando a equação (3-24) por 2, a mesma pode ser reescrita como:

$$2E = \int h(x_1) \gamma(x_1|x'_1) dx_1 + \int h(x_1) \gamma(x_1|x'_1) dx_1 + 2 \int V(x_1, x_2) \Gamma(x_1, x_2|x_1, x_2) dx_1 dx_2 \quad (4-36)$$

Substituindo a equação (4-35) na equação (4-36), fica:

$$E = \frac{1}{2} \sum_K \epsilon_K n_K + \frac{1}{2} \sum_K \langle \psi_K | h | \psi_K \rangle \quad (4-37)$$

Usando o fato que

$$\sum_j |\psi_j\rangle \langle \psi_j| = 1 \quad (4-38)$$

Podemos reescrever a equação (4-37) como:

$$E = \frac{1}{2} \sum_K \epsilon_K n_K + \frac{1}{2} \sum_{jK} n_{Kj} h_{jK} \quad (4-39)$$

onde

$$n_{Kj} = \langle \psi_K | \psi_j \rangle \quad \text{e} \quad h_{jK} = \langle \psi_j | h | \psi_K \rangle \quad (4-40)$$

Concluimos, então, que podemos escrever a energia em

termo da energia de ionização  $\epsilon_k$  e da energia  $h_{jk}$  vezes o número de ocupação correspondente.

Poderíamos ter escrito a função de onda  $\psi(x_1 \dots x_N)$  como uma combinação linear de produto de funções de uma partícula  $\chi_i(x_1)$ , normalizadas e das funções ortonormais de  $N-1$  partículas,  $\phi_i(x_2 \dots x_N)$ , como:

$$\psi(x_1 \dots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^{\infty} \sqrt{n_i} \chi_i(x_1) \phi_i(x_2 \dots x_N) \quad (4-41)$$

onde  $\sqrt{n_i}$  é um fator que torna  $\chi_i(x_1)$  normalizado. Isto é,

$$\psi_i(x) = \sqrt{n_i} \chi_i(x) \quad (4-42)$$

Podemos, então, escrever a equação (4-33) como:

$$\langle \chi_i(x) | \chi_i(x) \rangle = 1 \quad (4-43)$$

O número de ocupação  $n_i$  põe em evidência a contribuição do orbital spin  $\chi_i(x_1)$  para a função de onda  $\psi(x_1 \dots x_N)$ . Dessa forma a matriz de densidade de primeira ordem  $\gamma(x_1 / x_1')$  tem a seguinte forma:

$$\gamma(x_1 / x_1') = \sum_i \chi_i(x_1) n_i \chi_i^*(x_1') \quad (4-44)$$

#### 4.3 - Redução do operador $\hat{F}$ ao operador $\hat{F}^{\text{MC-SCF}}$

Multipliquemos ambos os membros da equação (4-30) por  $\gamma(x_1' / x) dx_1'$  e integremos.

$$\int \hat{F}(x, x'') \gamma(x'' | x) dx'' = \int \delta(x_1 - x'') h(x'') \gamma(x'' | x) dx'' + \\ + 2 \int V(x_1, x_2) \Gamma(x_1, x_2 | x'_1, x'_2) \gamma^{-1}(x'_1 | x'') \gamma(x'' | x) dx'_1 dx'_2 dx'' \quad (4-45)$$

Utilizando a equação (4-34), podemos reescrever a equação (4-45) como:

$$\int \hat{F}(x_1, x'') \gamma(x'' | x) dx'' = h(x_1) \gamma(x_1 | x) + 2 \int V(x_1, x_2) \times \\ \times \Gamma(x_1, x_2 | x, x_2) dx_2 \quad (4-46)$$

que é o operador  $F^{\text{MC-SCF}}$ , equação (3-71).

Esta é a razão porque os autovalores de  $F^{\text{MC-SCF}}$  não representam as energias de ionização. Na verdade, os autovalores de  $F^{\text{MC-SCF}}$  representam, de fato, o produto de uma energia de ionização vezes o número de ocupação (que é diferente de 1 quando incluimos a correlação).

5 - CÁLCULOS E CONCLUSÕES

5.1 - Cálculos

O ponto fundamental desta tese é testar se as condições, dadas abaixo, de autoconsistência de  $\gamma(x_1/x'_1)$ , juntas às condições já conhecidas de  $\Gamma(x_1, x_2/x'_1, x'_2)$  e de  $\gamma(x_1/x'_1)$  são suficientes para garantir que um  $\Gamma_t$  tentativo não dá uma energia abaixo do valor experimental.

As condições de autoconsistência de  $\gamma(x_1/x'_1)$  são tais que  $\gamma(x_1/x'_1)$  deve satisfazer às duas equações, abaixo, simultaneamente.

$$\gamma(x_1, x'_1) = \sum_i \chi_i(x_1) n_i \chi_i^*(x'_1) \quad (5-1)$$

onde os  $\chi_i(x_1)$  são autofunções do operador não Hermitiano  $\hat{F}$  e  $n_i$  é o número de ocupação do orbital spin  $\chi_i(x_1)$ ; e

$$\gamma(x_1, x'_1) = \frac{2}{N-1} \int \Gamma(x_1, x_2, x'_1, x'_2) dx_2 \quad (5-2)$$

Observe que as expressões para  $\gamma(x_1/x'_1)$ , equações (5-1) e (5-2), são expressões totalmente independentes, embora  $\chi_i(x_1)$  seja autofunção de  $\hat{F}$  o qual tem  $\Gamma(x_1, x_2/x'_1, x'_2)$  em sua definição. A equação para  $\gamma(x_1/x'_1)$  reduzida de  $\Gamma(x_1, x_2/x'_1, x'_2)$  é uma equação que surge da própria definição da matriz de densidade. Daí fazemos a exigência da simultaneidade das equações, acima re-

feridas, para que tenhamos autoconsistência de  $\gamma(x_1/x_1')$ .

Exigimos, por outro lado, que o número de ocupação  $n_i$  sempre se mantivesse entre 0 e 1 ( $0 \leq n_i \leq 1$ ). A condição para N-representabilidade é que os  $n_i$ 's estejam entre 0 e 1 ( $0 \leq n_i \leq 1$ ) (A.J. COLEMAN (1963)), como é o caso, quando utilizamos Orbitais Spin Naturais (NSO) [1]. Uma vez mantidos os  $n_i$ 's entre 0 e 1, para  $\gamma(x_1/x_1')$  expressa em termo dos orbitais NSO, já teremos garantido, também, o número de ocupação entre 0 e 1, para a matriz  $\gamma(x_1/x_1')$  na sua expressão dos orbitais NTO.

Utilizamos, também, as condições (i), (ii), (iii) e (iv) da seção 1-2. Além do mais exigimos que os elementos da diagonal de  $\Gamma_t$  se mantivesse entre 0 e 1/2. Esta exigência vem da própria definição dos elementos da diagonal de  $\Gamma(x_1 x_2/x_1' x_2')$ , isto é,

$$\Gamma_{i,i} = \frac{1}{2} \langle \psi | a_i^\dagger a_i a_i a_i | \psi \rangle \quad (5-3)$$

É sabido que o operador  $\hat{F}$ , equação (4-30), é um operador não Hermitiano (MATOS (1981)), porém o produto do operador  $\hat{F}$  com a matriz de densidade de primeira ordem  $\gamma(x_1/x_1')$  resulta um operador Hermitiano, se as condições de autoconsistência de  $\gamma(x_1/x_1')$  são satisfeitas.

Provaremos esta afirmação, utilizando a representação discreta.

Sabemos que

$$\hat{F}^\dagger \chi_i(x_1) = \epsilon_i \chi_i(x_1) \quad (5-4)$$

onde os  $\chi_i(x_1)$  são autofunções normalizadas do operador  $\hat{F}$ .

Aplicando o operador  $\hat{F}$  à  $\gamma(x_1/x_1')$ , equação (5-1),

mos:

$$\hat{F} \gamma(x_1 | x_1') = \sum_i \chi_i(x_1) \epsilon_i \eta_i \chi_i^*(x_1') \quad (5-5)$$

Calculando o complexo conjugado da equação (5-5), fica:

$$[\hat{F} \gamma(x_1 | x_1')]^\dagger = \sum_i \chi_i(x_1) \epsilon_i \eta_i \chi_i^*(x_1') \quad (5-6)$$

onde utilizamos o fato de que a energia de ionização é real, assim como o número de ocupação, também, é real (MATOS (1981)). Daí

$$[\hat{F} \gamma(x_1 | x_1')]^\dagger = \hat{F} \gamma(x_1 | x_1') \quad (5-7)$$

como queríamos demonstrar.

Mostraremos, agora, que se não temos a solução autoconsistente das equações (5-1) e (5-2), então  $\gamma(x_1/x_1')$  não é diagonal na base das autofunções de  $\hat{F}$ , o que equivale dizer que  $\hat{F}\gamma(x_1/x_1')$  não é Hermitiano.

Suponhamos  $\gamma(x_1/x_1')$  na forma não diagonal, isto é,

$$\gamma(x_1 | x_1') = \sum_{ij} \chi_i(x_1) \eta_{ij} \chi_j^*(x_1') \quad (5-8)$$

Aplicando o operador  $\hat{F}$  à  $\gamma(x_1/x_1')$ , equação (5-8), e utilizando a equação (5-4), temos que:

$$\hat{F} \gamma(x_1 | x_1') = \sum_{ij} \chi_i(x_1) \epsilon_i \eta_{ij} \chi_j^*(x_1') \quad (5-9)$$

Calculando o complexo conjugado da equação (5-9), temos:

$$[\hat{F} \gamma(x_1 | x_1')]^\dagger = \sum_{ij} \chi_i(x_1) \epsilon_j^* \eta_{ji}^* \chi_j^*(x_1') \quad (5-10)$$

Como  $n_{ij} = n_{ji}^*$  (veja a equação (4-40)) e  $\epsilon_j^*$  é real, podemos reescrever a equação (5-10) como:

$$[\hat{F} \chi(x_1/x_1')] = \sum_{ij} \chi_i(x) n_{ij} \epsilon_j \chi_j^*(x_1') \quad (5-11)$$

Comparando as equações (5-9) e (5-11) podemos concluir que  $\hat{F} \chi(x_1/x_1')$  não é Hermitiano. Então, para que  $\hat{F} \chi(x_1/x_1')$  seja Hermitiano, devemos ter:

$$\sum_{ij} \chi_i(x) (\epsilon_i - \epsilon_j) n_{ij} \chi_j^*(x) = 0 \quad (5-12)$$

Para que a equação (5-12) seja verdadeira, devemos ter que

$$(\epsilon_i - \epsilon_j) n_{ij} = 0 \quad \text{para todo } i \text{ e } j \quad (5-13)$$

Se  $i$  é igual a  $j$ , a equação (5-12) é óbvia.

Se  $i$  é diferente de  $j$ , devemos ter que  $n_{ij}$  é igual a 0.

Dessa forma  $\chi(x_1/x_1')$  tem de estar na forma diagonal das autofunções de  $\hat{F}$  para  $\hat{F} \chi(x_1/x_1')$  ser Hermitiano. Com esta demonstração da equivalência das nossas equações de autoconsistência de  $\chi(x_1/x_1')$  com a hermiticidade do produto  $\hat{F} \chi(x_1/x_1')$  podemos citar o trabalho de (KUTZELNIGG (1980)). Ele demonstrou que a condição  $\hat{F} \chi(x_1/x_1')$ , sendo Hermitiano, é uma condição necessária e suficiente para que a energia permanecesse estacionária com respeito às transformações unitárias da base orbital.

Com essas explicações, estamos prontos para demonstrar a maneira como testamos esta teoria.

Para a realização dos nossos cálculos, utilizamos uma base orbital, constituída por 4 orbitais do tipo s, pois esta já é uma base suficiente para testar nossa teoria. Fizemos uso

de uma base ortonormal de uma partícula  $\{\phi_{i\ell m_\ell m_s}\}$ , constituída de autofunções de  $\{L^2, L_z, S^2, S_z\}$ .

Os  $\phi_{i\ell m_\ell m_s}$  são definidos assim

$$\phi_{i\ell m_\ell m_s} = R_{i\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) \xi_{m_s} \quad (5-14)$$

onde  $i$  é usado para distinguir os orbitais que têm os mesmos números quânticos  $\ell, m_\ell$  e  $m_s$ . Os  $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi)$  são os harmônicos esféricos na convenção de fase de Dirac (CONDON e SHORTLY (1967)); os  $\xi_{m_s}$  são as funções de spin usuais  $\alpha$  e  $\beta$  com autovalores  $m_s = \pm 1/2$ ;  $R_{i\ell}(r)$  são combinações lineares de orbitais tipo Slater (STO), onde

$$R_{i\ell} = \sum_j^{J(\ell)} S_{j\ell} a_{j\ell i} \quad (5-15)$$

$$S_{j\ell} = N_{j\ell} r^{(m_j+1)} Z_{j\ell}^{-n} \quad (5-16)$$

$$N_{j\ell} = \left[ \frac{(2Z_{j\ell})^{(2\ell+2m_j+3)}}{(2\ell+2m_j+2)!} \right]^{1/2} \quad (5-17)$$

com  $n_j$  um inteiro não negativo,  $Z_{j\ell}$  é um fator de blindagem (positivo e real) e  $N_{j\ell}$  é a normalização.

Observe que os  $R_{i\ell}$  são ortonormalizados

$$\int_0^\infty R_{i\ell}(r) R_{j\ell}(r) r^2 dr = \delta_{ij} \quad (5-18)$$

Na tabela 1, estão os parâmetros STO,  $n_j$  e  $Z_{j\ell}$  de (WATSON (1960)) para a construção da função radial  $R_{i\ell}$ . Na tabela 2, estão os coeficientes STO's  $a_{j\ell i}$ , que definem as funções de 1 elétron ( $R_{i\ell}(1)$ ), utilizados por (C.F.BUNGE (1968)).

Adotamos a seguinte convenção para os orbitais da base.

Os orbitais do tipo  $\alpha$  1s, 2s, 3s e 4s serao representados pelos números 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Os correspondentes orbitais do tipo  $\beta$  serao acrescidos de 100, resultando os índices 101, 102, 103 e 104.

A energia obtida para esta base foi -14,59033 u.a., enquanto a energia Hartree-Fock é -14,57299 u.a. Estas energias nos servirão como referência para as energias calculadas por diversos  $\Gamma_t$  tentativos.

Calculamos, em seguida, diversos elementos arbitrários de  $\Gamma_t$  e variamos estes elementos até as condições de autoconsistência serem satisfeitas. Apresentamos na tabela 3, os 97 elementos independentes de  $\Gamma_t$ , com os respectivos índices dos elementos de matriz nesta base.

O programa utilizado além de variar os elementos de  $\Gamma_t$ , calcula os autovalores e autovetores do operador não Hermitiano,  $\hat{F}_t$ . Veja na tabela 4 os elementos da matriz  $\hat{F}_t$ , não Hermitiana, correspondente ao  $\Gamma_t$  da tabela 3.

Calcula, por outro lado, a matriz  $\gamma_t$  em termo das autofunções do operador  $\hat{F}_t$ . A matriz  $\gamma_t$  é calculada, através da expressao

$$\gamma_t(x_i/x_j) = \sum_{ij} \chi_i(x_i) n_{ij} \chi_j^*(x_j) \quad (5-19)$$

onde os  $\chi_i(x_i)$  sao as autofunções do operador  $\hat{F}_t$  e  $n_{ij}$  sao os elementos da matriz  $\gamma(x_i/x_j)$  nesta base. Veja na tabela 5 que a forma da matriz  $\gamma_t$  é não diagonal.

Uma vez calculada a matriz  $\gamma_t$ , fazemos variar a soma,  $S_t$ , dos valores absolutos dos elementos fora da diagonal de  $\gamma_t$  até ir a zero.

Incluimos na tabela 6, algumas energias representativas e a soma  $S_t$  de uma série de variações em que minimizamos  $S_t$ . Como podemos ver na tabela 6, às vezes em que  $S_t$  é grande

temos uma energia acima ou abaixo do valor exato para esta base. Observamos, também, que quando  $S_t$  é pequeno a energia se mantém abaixo do valor exato. Um fato interessante, evidenciado nos estágios finais do processo de minimização (depois que  $S_t$  ser da ordem de  $10^{-4}$ ), é que quando  $S_t$  diminui, há um decréscimo na energia. É verdade que a energia obtida é menor do que a energia exata nesta base so por uma pequena quantidade (ou seja 11% da energia de correlação para esta base).

Parece que estamos quase num mínimo local uma vez que a minimização de  $S_t$  se processa muito lentamente. Para se ter uma idéia, durante as últimas chamadas da subrotina que calcula o valor de  $S_t$ , conseguimos minimizá-lo de 0,0000079 para 0,0000076. Na realidade, parece que nunca obteremos um valor de  $S_t$  da ordem de  $10^{-9}$  que é o valor obtido, quando utilizamos os elementos verdadeiros de  $\Gamma$  para esta base.

O programa de minimização utilizado é o programa da biblioteca NAG que utiliza o método simplex. Embora seja um programa lento, consegue minimizar nossa função. Utilizamos outros programas de minimização mais sofisticados cuja convergência é mais rápida quanto mais próximo estamos do mínimo. Não obstante não conseguimos minimizar  $S_t$  com estes programas.

Em comparação com outros trabalhos dentro desta mesma linha de raciocínio, podemos citar o trabalho de (KIJEWski (1972)). Kijewski utiliza uma base constituída por dois orbitais do tipo s e 1 orbital do tipo p, para o íon  $C^{++}$  que tem 4 elétrons como o átomo de Be. Seu  $\Gamma_t$  tentativo possui 19 elementos independentes.

Impondo uma série de condições de contorno, foi obtido uma energia de -37,806 u.a em comparação com o valor experimental de -36,564 u.a. Este resultado obtido é típico das experiências que vários pesquisadores realizaram, em que um  $\Gamma_t$  tentativo satisfaz à certas condições de contorno, porém a energia

se mantêm abaixo do valor experimental.

Fizemos, também, um cálculo em que utilizamos uma aproximação para a matriz de densidade de segunda ordem  $\Gamma(x_1 x_2 / x_1' x_2')$ . Isto é, tomamos  $\Gamma(x_1 x_2 / x_1' x_2')$  como sendo:

$$\Gamma_a(x_1 x_2 / x_1' x_2') = \left[ \gamma(x_1 / x_1') \gamma(x_2 / x_2') - \gamma(x_1 / x_2') \gamma(x_2 / x_1') \right] \quad (5-20)$$

uma soma de produtos de  $\gamma$ , que mantenha a anti-simetria e hermiticidade de  $\Gamma$ . Aqui  $c$  é um coeficiente que dá a normalização correta de  $\Gamma_a(x_1 x_2 / x_1' x_2')$ . Assim, para calcularmos o valor de  $c$ , basta tirarmos o traço de  $\Gamma_a$ .

$$\text{tr} \Gamma_a(x_1 x_2 / x_1' x_2') = \frac{N(N-1)}{2} \quad (5-21)$$

Substituindo  $\Gamma_a(x_1 x_2 / x_1' x_2')$ , equação (5-20), na equação (5-21), temos:

$$\frac{c}{2} \left\{ \int \gamma(x_1 / x_1') \gamma(x_2 / x_2') dx_1 dx_2 - \int \frac{\gamma(x_1 / x_2') \gamma(x_2 / x_1') dx_1 dx_2}{N(N-1)} \right\} = \quad (5-22)$$

Daí

$$c = \frac{N^2 - N}{N^2 - \text{tr}(\gamma^2)} \quad (5-23)$$

onde

$$\text{tr}(\gamma^2) = \int \gamma(x_1 / x_2) \gamma(x_2 / x_1) dx_2 dx_1 \quad (5-24)$$

Se a matriz  $\gamma$  tem  $N$  elementos iguais a 1 na diagonal e o restante dos elementos da diagonal são nulos, temos que  $\text{tr}(\gamma^2) = N$  e em consequência  $c = 1$  que é a aproximação de Hartree - Fock. No entanto, se  $\gamma$  tem elementos na diagonal entre 0 e 1 ( $0 \leq n_i \leq 1$ ), onde a soma dos elementos da diagonal é  $N$  ( $\sum_i n_i = N$ ), então a soma dos elementos diagonais ao quadrado é menor do que  $N$ , isto é,

$$\sum_i m_i^2 < N \quad (5-25)$$

Isto significa que  $c$  é menor do que 1

$$c = \frac{N^2 - N}{N^2 - \sum_i m_i^2} < 1 \quad (5-26)$$

Encontremos a forma do operador  $\hat{F}$ , quando utilizamos  $\Gamma_a(x_1 x_2 / x_1' x_2')$ .

Substituindo a equação (5-20) na equação (4-30), e utilizando as equações (4-22) e (4-34), podemos escrevê-la como:

$$\hat{F}(x_1 x_1'') = \delta(x_1 - x_1'') h(x_1'') + c \delta(x_1 - x_1'') \int V(x_1 x_2) \gamma(x_2 / x_2) dx_2 - c V(x_1 x_1'') \gamma(x_1 / x_1'') \quad (5-27)$$

Mostremos que o operador  $\hat{F}(x_1 x_1'')$ , equação (5-27), é Hermitiano:

Calculando o complexo conjugado da equação (5-27), fica:

$$[\hat{F}(x_1 x_1'')]^\dagger = \delta(x_1 - x_1'') h^*(x_1'') + c \delta(x_1 - x_1'') \int V^*(x_2 x_1) \gamma^*(x_2 / x_2) dx_2 - c V^*(x_1'' x_1) \gamma^*(x_1'' / x_1) \quad (5-28)$$

Como  $h(x_1)$  e  $\gamma(x_1/x_2)$  são Hermitianos e  $V(x_1 x_2)$  é um operador real e simétrico, podemos escrever a equação (5-28) como:

$$[\hat{F}(x_1 x_1'')]^\dagger = \delta(x_1 - x_1'') h(x_1'') + c \delta(x_1 - x_1'') \int V(x_1 x_2) \gamma(x_2 / x_2) dx_2 - c V(x_1 x_1'') \gamma(x_1 / x_1'') \quad (5-29)$$

Isto significa que  $\hat{F}(x_1 x_1'')$  é Hermitiano nesta aproximação.

$$[\hat{F}(x_1 x_1'')]^\dagger = \hat{F}(x_1 x_1'') \quad (5-30)$$

Observe que a forma do operador  $\hat{F}$ , equação (5-27), se assemelha à forma do operador Hartree-Fock, equação (4-30), onde temos no primeiro termo o Hamiltoniano de uma partícula, o segundo termo é a interação Coulombiana, o último termo é a interação de troca e  $c$  é um fator menor do que 1. Este fator diminui a interação Coulombiana e de troca entre os elétrons devido à correlação entre as posições eletrônicas. No entanto, para nossa aproximação o número de ocupação está entre 0 e 1, ao invés de ser 0 ou 1 como no caso Hartree-Fock.

Os dados utilizados, para testar esta aproximação, foram os dados utilizados por (SABELLI e HINZE (1969)) para o átomo de Be. A base é formada por 4 orbitais do tipo s, 3 orbitais do tipo p e 2 orbitais do tipo d.

Na tabela 7 estão os 19 elementos da matriz de densidade de primeira ordem, utilizados para a formação de  $\Gamma_a$  aproximado. Fizemos variar estes elementos no processo de minimização da energia, respeitando o vínculo de manter os autovalores de  $\chi$  entre 0 e 1, assim como os traços de  $\chi$  e  $\Gamma_a$ .

A energia total encontrada após a minimização é de -14,6940 u.a que é abaixo do valor exato não relativístico (-14,6669 u.a). Para esta base, a energia exata é aproximadamente -14,6590 u.a (LOIOLA (1982)). Era de se esperar um valor da energia acima ou igual ao valor -14,6590 u.a, mas o valor obtido para a energia é consideravelmente abaixo deste valor. Os elementos de  $\chi$  após a minimização da energia estão na tabela 7.

Observamos também que quando desprezamos a normaliza

é maior do que a energia Hartree-Fock, para  $\gamma$  correspondente aos resultados de Sabelli e Hinze.

## 5.2 - Conclusões

Podemos concluir que nossas condições de autoconsistência, juntas as condições dadas aos elementos da diagonal de  $\gamma_t$  e  $\Gamma_t$  são insuficientes para se obter um  $\Gamma$  N-representável, uma vez que a energia obtida no processo de minimização é abaixo da energia exata para esta base.

Continuaremos em pesquisas futuras a procurar uma condição adicional para se obter um  $\Gamma$  N-representável, pois a energia obtida é abaixo do valor exato por uma pequena quantidade.

Embora tenhamos feito uma aproximação para  $\Gamma$  que é expressa, inteiramente, em termo de  $\gamma$  N-representável, encontramos, também, uma energia abaixo do valor exato. Isto evidencia que a aproximação para  $\Gamma$  expressa em termo de  $\gamma$  não é boa, apesar de que  $\Gamma_a$  forneça uma forma para o operador  $\hat{F}$  que contenha uma interação Coulombiana e uma interação de troca.

TABELA 1

Parâmetros STO de Watson para Be. ( $\ell = 0$ ).

ORBITAL	$n_j$	$Z_j$
S <sub>10</sub>	0	6,0
S <sub>20</sub>	0	1,0
S <sub>30</sub>	1	6,0
S <sub>40</sub>	1	1,0
S <sub>50</sub>	2	6,0
S <sub>60</sub>	2	1,0
S <sub>70</sub>	3	6,0
S <sub>80</sub>	3	1,0
S <sub>90</sub>	4	6,0

TABELA 2

Coeficiente da expansão orbital em termo da base STO.

ORBITAIS TIPO S PARA O Be				
$j$	$s_1$	$s_2$	$s_3$	$s_4$
1	0,484847048	-0,081129323	0,236378724	-0,851510600
2	0,217606868	-0,147345521	-0,023812423	1,463671983
3	0,264166060	-0,051149614	0,167902301	-0,685884011
4	-0,268301860	1,332911822	-2,906858860	-4,155520278
5	0,168224986	-0,041063909	-0,013116037	1,445011855
6	0,167584376	-0,386780254	3,543805952	3,499072719
7	0,045127695	-0,007522402	-0,086177264	-0,217448010
8	-0,045287495	0,224825231	-0,597044312	-0,735281328
9	0,066882692	-0,027648005	0,170930863	0,272415025

TABELA 3

Matriz  $2\Gamma_t$ 

COEFICIENTE	ÍNDICE		COEFICIENTE	ÍNDICE	
0,99930000	1101	1101	0,00000600	2104	4102
0,00030000	1101	2102	-0,00000200	2104	4103
-0,00700000	1101	3103	0,00020000	3104	3104
-0,02000000	1101	4104	0,00020000	3104	4103
0,99600000	2102	2102	0,00010000	1101	1102
-0,06000000	2102	3103	-0,00090000	1101	1103
-0,00300000	2102	4104	-0,00020000	1101	1104
0,00400000	3103	3103	0,00000700	1101	2103
0,00030000	3103	4104	-0,00003000	1101	2104
0,00040000	4104	4104	0,01000000	1101	3104
0,99500000	1102	1102	0,00010000	1102	2102
0,00100000	1102	1103	0,00300000	1102	3103
0,00070000	1102	1104	0,00400000	1102	4104
0,00004000	1102	2101	-0,00005000	1103	2102
-0,00000300	1102	2103	0,00000800	1103	3103
0,00000100	1102	2104	-0,00000100	1103	4104
0,00000400	1102	3101	-0,00000300	1104	2102
-0,00090000	1102	3102	0,00000400	1104	3103
-0,00300000	1102	3104	0,00000300	1104	4104
-0,00000010	1102*	4101	0,00200000	2102	2103
-0,00020000	1102	4102	0,00070000	2102	2104
-0,00200000	1102	4103	-0,00800000	2102	3104

## CONTINUAÇÃO - TABELA 3

Matriz  $2\Gamma_t$ 

COEFICIENTE	ÍNDICE		COEFICIENTE	ÍNDICE	
0 00400000	1103	1103	-0,00010000	2103	3103
0,00050000	1103	1104	-0,00000900	2103	4104
0 00020000	1103	2103	-0,00004000	2104	3103
-0,000 000	1103	2104	0,00000050	2104	4104
0	1103	3101	0,00040000	3103	3104
0,00001000	1103	3102	-0,00020000	3104	4104
-0,00001000	1103	3104	0,99500000	1002	1002
-0 00000080	1103	4101	0,00100000	1002	1003
-0,0000 000	1103	4102	0,00070000	1002	1004
-0,00000700	1103	4103	0,00090000	1002	2003
0,00009000	1104	1104	0,00020000	1002	2004
-0,00004000	1104	2103	-0,00080000	1002	3004
0,00008000	1104	2104	0,00400000	1003	1003
0,00000700	1104	3102	0,00050000	1003	1004
-0,00000400	1104	3104	0,00020000	1003	2003
-0,00000300	1104	4101	-0,00020000	1003	2004
-0,00002000	1104	4102	-0,00000400	1003	3004
-0,00000200	1104	4103	0,00009500	1004	1004
0,00020000	2103	2103	-0,00005000	1004	2003
-0,00030000	2103	2104	0,00009500	1004	2004
-0,00000097	2103	3102	-0,00000200	1004	3004
-0,00001000	2103	3104	0,00020000	2003	2003
0,00000200	2103	4102	-0,00030000	2003	2004
-0,00001000	2103	4103	-0,00000100	2003	3004
0,00050000	2104	2104	0,00050000	2004	2004
-0,00000200	2104	3104	-0,00000050	2004	3004
0,00000300	3004	3004			

TABELA 4

Matriz  $\mathbb{F}_t$  e seus Autovalores

$\mathbb{F}$				AUTOVALORES
-4,744852	-0,011532	-3,792105	28,8833	-14,880523
0,003273	-0,312883	1,631925	-3,882498	- 4,697776
-0,006116	0,002372	-1,637835	7,755608	- 0,764177
0,015549	0,005956	1,512027	-13,947031	- 0,300124

TABELA 5

Matriz  $\gamma_t$  e  $S_t$ 

$\gamma_t$				$S_t = \sum_{ij}  n_{ij}  = 0.003071$
0,005752	-0,000147	-0,000446	0,000322	
-0,000147	0,994463	0,001137	-0,000727	
-0,000446	0,001137	0,031448	-0,000292	
0,000322	-0,000727	-0,000292	0,969044	

TABELA 6A Soma  $S_t$  com as energias correspondentes

Energia exata = -14,59038 u.a

$S_t$	ENERGIA (u.a)
0,003071	-14,58934
0,001394	-14,59163
0,002972	-14,58847
0,002149	-14,59123
0,000768	-14,59029
0,000578	-14,59170
0,000353	-14,59189
0,000119	-14,59222
0,000072	-14,59205
-0,000069	-14,59209
0,000029	-14,59217
0,000012	-14,59219
0,000011	-14,59220
0,000009	-14,59221
0,0000076	-14,59222

TABELA 7

Matriz  $\gamma$ 

$\gamma$ INICIAL COEFICIENTES	ELEMENTOS	$\gamma$ FINAL COEFICIENTES
0,99999778	$s_I$ $s_I$	0,99996030
0,99999667	$s_{II}$ $s_{II}$	0,65513165
0,00020000	$s_{III}$ $s_{III}$	0,00592017
0,00019000	$s_{IV}$ $s_{IV}$	0,00001436
0,00018000	$p_I$ $p_I$	0,11293346
0,00017000	$p_{II}$ $p_{II}$	0,00004748
0,00016000	$p_{III}$ $p_{III}$	0,00000157
0,00015000	$d_I$ $d_I$	0,00000499
0,00014000	$d_{II}$ $d_{II}$	0,00000011
0,00000000	$s_I$ $s_{II}$	-0,00347392
0,00000000	$s_I$ $s_{III}$	0,00047735
0,00000000	$s_I$ $s_{IV}$	-0,00200278
0,00000000	$s_{II}$ $s_{III}$	-0,03379008
0,00000000	$s_{II}$ $s_{IV}$	0,00054492
0,00000000	$s_{III}$ $s_{IV}$	-0,00023723
0,00000000	$p_I$ $p_{II}$	0,00230851
0,00000000	$p_I$ $p_{III}$	-0,00040601
0,00000000	$p_{II}$ $p_{III}$	-0,00000812
0,00000000	$d_I$ $d_{II}$	0,00000072

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AYRES, R.U., Phys. Rev. 111, 1453 (1958).
- BLINDER, S.M., Amer. Jour. Phys. 33, 431 (1965).
- BOPP, F., Z. Physik 156, 1421 (1957).
- BUNGE, C.F., Phys. Rev. 14, (1976).
- BUNGE, C.F., Phys. Rev., 168, 92 (1968).
- CARLSON, B.C. e KELLER, J.M., Phys. Rev. 121, 659 (1961).
- COLEMAN, A.J., Rev. Mod. Phys. 35, 668 (1963).
- COLEMAN, A.J., J. Math. Phys. 6, 1425 (1965).
- COLEMAN, A.J., J. Math. Phys. 13, 214 (1972).
- COULSON, C.A., Rev. Mod. Phys. 32, 175 (1960).
- DAS, G. e WAHL, A.C., J. Chem. Phys. 44, 87 (1966).
- DAVIDSON, E.R., J. Chem. Phys. 39, 875 (1963).
- DIRAC, P.A.M., Proc. Roy. Soc. (London) A112, 661 (1926).
- FOCK, V.Z., Physik 61, 126 (1930).
- FRENKEL, J., Wave Mechanics, vol. 2; Advanced General Theory-  
Claredon, Oxford (1934), pp 460-462.
- GARROD, C., MIHAIOLVIC, M.V. e ROSINA, M., J. Math. Phys. 16,  
868 (1975).
- GARROD, C. e PERCUS, J.K., J. Math. Phys. 5, 1756 (1964).
- GARROD, C. e ROSINA, M., J. Math. Phys. 10, 1855 (1969).
- HAAR, D. ter, Rept. Progr. Phys. 24, 304 (1961).
- HARTREE, D.R., Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89, 111 (1928).
- HARTREE, D.R., Philos. Trans. R. Soc. Lond. A 238, 229 (1939)
- HEISENBERG, W.Z., Physik 38, 411 (1926); 39, 499 (1926); 41,  
239 (1927).
- HINZE, J., J. Chem. Phys. 59, 6424 (1973).
- JUCYS, A.P., Adv. Chem. Phys. 14, 191 (1969); here much of the  
work on atoms done by Jucys (Yutsis, Iutsis) and others,

dating back to 1950 is reviewed.

KIJEWSKI, L. J. e PERCUS, J.K., Phys. Rev. A2(5), 1659 (1970).

KIJEWSKI, L. J., Intern. J. Quan. Chem. 5, 67 (1971).

KUTZENIGG, W., Intern. J. Quantum Chem. 18, 3-9 (1980).

LOIOLA, N., Estudo da Estabilidade dos Orbitais Naturais de Transição. Tese de Mestrado, Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, (1982).

LOWDIN, P.O., Phys. Rev. 97, 1474 (1955).

MATOS, J.M.O., O Operador  $\hat{F}$ , não Hermitiano da Estrutura Eletrônica de Átomos e Moléculas. Tese de Mestrado, Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, (1981).

MAYER, J.E., Phys. Rev. 100, 1579 (1955).

McWEENY, R., Rev. Mod. Phys. 32, 335 (1960).

MIHAIOVIC, M.V. e ROSINA, M., Nucl. Phys. A130 (1969) 386.

MIYUNO, Y. e IYUYAMA, T., Progr. Theor. Phys. Kyoto 18, 33 (1957).

NEUMANN, J.V., Mathematical Foundations of Quantum Mechanics- Princeton University Press, Princeton, New Jersey (1955). German edition - Springer - Verlag, Berlin (1932).

SABELLI, N. e HINZE, J., J. Chem. Phys. 50, 684 (1969).

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

SMITH, D.W., J. Chem. Phys. 43, S253 - S264 (1965).

SMITH, D.W., Phys. Rev. 147, 896 (1966).

TREGOLD, R.H., Phys. Rev. 105, 1421 (1957).

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

WEINHOLD, F. e WILSON, B., J. Chem. Phys. 47, 2298 (1967).

[ 1 ] Os Orbitais Spin Naturais (NSO) são os orbitais que dão uma convergência mais rápida, e fornecem uma matriz  $\gamma$  na forma diagonal. O número de ocupação quando se utiliza os NSO's estão compreendidos entre 0 e 1 ( $0 < n_i < 1$ ) (LOWDIN (1955)).