

LUIZ AUGUSTO CARVALHO MALBOUISSON

"UM ESTUDO SOBRE AS MÚLTIPLAS SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO DE  
HARTREE-FOCK-ROOTHAAN PARA SISTEMAS DE CAMADA FECHADA"

T e s e

de

D O U T O R A D O

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro

1 9 8 5

pra Boneca que tem o toque  
delicado e eu não percebi  
em tempo e pra Taninha que  
com seu toque mágico, me  
transformou.

## Agradecimentos

Silvinha - mil conversas diversas ; Eduardo (CNPq) - atraso nos relatórios; Nilo Makiuchi - Writes e formats; Arthur - contraponto; Miró - foguetes diversos; Pessoal do CPD/UnB - galhos variados; David Vianna - sessões coruja; Regina e Belisário - agradáveis noites de domingo; Profº Magrão (sobre o BH) - "isso não existe! isso não satisfaz a regra do octeto!"; Tânia Regina (resumo de muitas discussões) - "não existem indivíduos, existem relações sociais"; Ademir (tabelas) - diagramação, montagem, corte e cola; Wrivelton - ídem + piadas; Agnelo - teclados; Liliane Maia (Depto.Mat.UnB) - discussões relativas ao apêndice E; Leonardo Lazarte (Depto.Mat.UnB) - discussões sobre a teoria dos pontos extremos de funções e sugestão bibliográfica; Maria Helena Vicaro (IFUFERS) - estímulo importante num momento delicado; Pessoal do Depto. de Física da UnB (funcionários, docentes e estudantes) - hospitalidade.

Agradecimento especial a David Vianna pela sua contribuição para a minha formação em Física e pelas discussões durante o desenvolvimento deste trabalho.

Suporte Financeiro: UFBA e CNPq.

...Nos últimos tempos eu dificilmente consigo concluir alguma coisa e quando concluo são tantas as ressalvas...

... curioso; eu nunca vi teste vocacional indicar tendências para, gari, pedreiro, prostituta, leão de chácara...

Wriavelton da Rocha

Era uma vez um dado que perdeu as arestas e as caras O. Dado hoje é uma bola que rola, rola, rola

Pichação no bandeirão da UnB

Nós somos do Asfalto, do Neon e do vidro Blindex. Nossa floresta de aventuras é de plástico e os tigres são infláveis.

Em parceria com Iuri M. Pepe

Sem perigo, não dá para ser feliz.

R. Muniz T. Filho

Dois diferentes estados de capitalização:

Rico, Bonito e Brilhante. Pobre, Preto, Feio, Paraplégico, Analfabeto, cumprindo pena numa penitenciária de Pretória.

...E em chegando ao lugarejo, encontrou um moribundo e na cabeceira da cama, ao lado esquerdo pendurados, uma aranha e um transistor. O jovem médico exclamou indignado e estarecido: como se pode pensar em tratar um doente desta febre colocando uma aranha e um transistor do lado esquerdo da sua cama? Eu venho como Doutor nas Ciências da Vida da Academia de Salamanca e como mostrou-se lá modernamente, a aranha e o transistor devem ser colocados do lado direito da cama.

Contaram-me algo assim como sendo devido a Cervantes

O verso difere da prosa não só materialmente, mas mentalmente. Se não diferisse, não haveria nem uma coisa nem outra, ou haveria só uma que fosse uma espécie de mistura de ambas. O estado mental que produz versos é diferente do estado mental que produz prosa. A diferença exterior entre a prosa e o verso é o ritmo; a diferença interior entre a prosa e o verso será a entre um estado mental que naturalmente se projeta em simples palavras, e um estado mental que naturalmente se projeta em ritmo feito com palavras...

...Há ritmo na prosa, e há ritmo no verso. No verso, porém, o ritmo é essencial; na prosa não é, é acessório - uma vantagem, mas não uma necessidade. No fundo não há verso nem prosa...

Fernando Pessoa\*

Não há pacto possível entre desiguais

Jair Meneguelli

\* F. Pessoa, Poemas Dramáticos, Poemas Ingleses, Poemas Franceses, Poemas Traduzidos, pág. 17 - Rio de Janeiro, Editora Nova Fronteira (1983).

Há quanto tempo este Nordeste! Até o Isaac já sabia dele!\*. Enquanto aqui se pegava índio "a dente de cachorro" , eles, além dessas coisas, mediam a variação do campo gravitacional com a latitude. A diferença passa por aí.

... After this, M. Couplet, the son, in the month of July, 1697, at the Royal Observatory of Paris, so fitted his pendulum clock to the mean motion of the sun, that for a considerable time together the clock agreed with the motion of the sun. In November following, upon his arrival at Lisbon, he found his clock to go slower than before at rate of  $2^m.13^s$ . in 24 hours. And the following March, coming to PARAIBA, he found his clock to go slower than at Paris, and the rate  $4^m.12^s$ . in 24 hours; and he affirms that the pendulum vibrating in seconds was shorter at Lisbon by  $2\frac{1}{2}$  lines, and at PARAIBA by  $3\frac{2}{3}$  lines, than at Paris. He would have done better to have reckoned those differences  $1\frac{1}{3}$  and  $2\frac{5}{9}$ : for these differences correspond to the differences of the times  $2^m.12^s$  and  $4^m.12^s$ . But this gentleman's observations are so gross, that we cannot confide in them...

... Now the latitude of PARAIBA is  $6^{\circ}38'$  south ; that of Puerto Bello,  $9^{\circ}33'$  north; and the latitudes of the islands Cayenne, Goree, Guadaloupe, Martinico, Granada, St. Christopher, and St. Domingo, are respectively  $4^{\circ}55'$ ,  $14^{\circ}40''$ ,  $15^{\circ}00'$ ,  $14^{\circ}44'$ ,  $12^{\circ}06'$ ,  $17^{\circ}19'$ , and  $19^{\circ}48'$ , north...

\* I. Newton, Mathematical Principles of Natural Philosophy, Book III, Proposition 20, Problem 4, pp. 293. Great Books of the Western World.

...O campo científico, enquanto sistema de relações objetivas entre posições adquiridas (em lutas anteriores), é o lugar, o espaço de jogo de uma luta concorrencial. O que está em jogo especificamente nessa luta é o monopólio da autoridade científica definida, de maneira inseparável, como capacidade técnica e poder social; ou, se quisermos, o monopólio da competência científica, compreendida enquanto capacidade de falar e de agir legitimamente (isto é, de maneira autorizada e com autoridade), que é socialmente outorgada a um agente determinado...

...Dizer que o campo é um lugar de lutas não é simplesmente romper com a imagem irenista da "comunidade científica" tal como a hagiografia científica descreve - e, muitas vezes, depois dela, a própria sociologia da ciência. Não é simplesmente romper com a idéia de uma espécie de "reinos dos fins" que não conheceria senão as leis da concorrência pura e perfeita das idéias, infalivelmente recortada pela força intrínseca da idéia verdadeira. É também recordar que o próprio funcionamento do campo científico produz e supõe uma forma específica de interesse (as práticas científicas não aparecendo como "desinteressadas" senão quando referidas a interesses diferentes, produzidos e exigidos por outros campos)...

... A luta pela autoridade científica, espécie particular de capital social que assegura um poder sobre os mecanismos constitutivos do campo e que pode ser reconvertido em outras espécies de capital, deve o essencial de suas características ao fato de que os produtores tendem, quanto maior for a autonomia do campo, a só ter como possíveis clientes seus próprios concorrentes. Isto significa que, num campo científico fortemente autônomo, um produtor particular só pode esperar o reconhecimento do valor de seus produtos ("reputação", "prestígio", "autoridade", "competência" etc.) dos outros produtores que, sendo também seus

concorrentes, são os menos inclinados a reconhecê-lo sem discussão ou exame...

... Na luta em que cada um dos agentes deve engajar-se para impor o valor de seus produtos e de sua própria autoridade de produtor legítimo, está sempre em jogo o poder de impor uma definição da ciência (isto é, a de limitação do campo dos problemas, dos métodos e das teorias que podem ser considerados científicos) que mais esteja de acordo com seus interesses específicos. A definição mais apropriada será a que lhe permita ocupar legitimamente a posição dominante e a que assegure, aos talentos científicos de que ele é detentor a título pessoal ou institucional, a mais alta posição da hierarquia dos valores científicos (por exemplo, enquanto detentor de uma espécie determinada de capital cultural, como ex-aluno de uma instituição de ensino particular ou então como membro de uma instituição científica determinada, etc.). Existe assim, a cada momento, uma hierarquia social dos campos científicos - as disciplinas - que orienta fortemente as práticas e, particularmente, as "escolhas" de "vocações". No interior de cada um deles há uma hierarquia social dos objetos e dos métodos de tratamento...

... Assim, a definição do que está em jogo na luta científica faz parte do jogo da luta científica: os dominantes são aqueles que conseguem impor uma definição da ciência segundo a qual a realização mais perfeita consiste em ter, ser e fazer aquilo que eles têm, são e fazem...

... A autoridade científica é, pois, uma espécie particular de capital que pode ser acumulado, transmitido e até mesmo, em certas condições, reconvertido em outras espécies. Podemos retomar a descrição de Fred Reif sobre o processo de acumulação de capital científico e as formas de sua reconversão. Isto no caso particular do campo da física contemporânea, onde a posse de capital científico tende a favorecer a aquisição de capital suplementar e onde a carreira científica "bem sucedida" tor-



na-se um processo contínuo de acumulação no qual o capital inicial, representado pelo título escolar, tem um papel determinante...

... Esse processo continua com o acesso aos cargos administrativos, às comissões governamentais etc. O pesquisador depende também de sua reputação junto aos colegas para obter fundos para pesquisa, para atrair estudantes de qualidade, para conseguir subvenções e bolsas, convites, consultas, distinções (como Prêmio Nobel, National Academy of Science etc.)...

... A ciência jamais teve outro fundamento senão o da crença coletiva em seus fundamentos, que o próprio funcionamento do campo científico produz e supõe...

Pierre Bourdieu\*

\* Extraído de: Pierre Bourdieu, O Campo Científico - Coleção Grandes Cientistas Sociais, Vol. 39, pag. 122. Editora Ática, São Paulo (1983).

## RESUMO

Neste trabalho é desenvolvida uma análise sobre as múltiplas soluções da equação de Hartree-Fock-Roothaan para sistemas de camada fechada. Discute-se o significado destas, em quanto soluções autoconsistentes da equação de pseudo-autovalor e propõe-se um método geral para obtê-las. Desenvolve-se um critério de estabilidade para classificar as soluções, quanto à natureza do ponto de extremo da função energia eletrônica que estas representam. Mostra-se também a existência de uma correspondência entre as múltiplas soluções e as várias regras de ordenamento que se pode introduzir para o procedimento iterativo usual de resolução da equação. Todas as análises e procédimentos desenvolvidos são aplicados aos sistemas LiH, BH, Be e He.

## SUMMARY

An analysis of the multiple solutions of the Hartree-Fock-Roothaan equation for closed shell systems is developed in the present work. The significance of these solutions is discussed as self-consistent solutions of the pseudo-eigenvalue equation and a general method for obtaining them is proposed. It is developed a criterion of stability for classifying the solutions depending on the type of the extremum point of the electronic energy function that the solution represent. It is also shown the existence of a correspondence between the multiple solutions and the several ordering rules that can be introduced for the usual iterative procedure of resolution of the equation. All the analysis and procedures developed are applied to the systems LiH, BH, Be and He.

## SUMÁRIO

|  |            |
|--|------------|
| RESUMO   | i          |
| FIGURA 1   | 106        |
| TABELA 1   | 81         |
| TABELAS A e TABELAS B  | Suplemento |
| INTRODUÇÃO   | 1          |
| CAPÍTULO 1 - A TEORIA DE HARTREE-FOCK  |            |
| 1.1 - Introdução   | 4          |
| 1.2 - O Método Variacional   | 7          |
| 1.3 - A Aproximação de Hartree-Fock  | 9          |
| 1.3.a - Hartree-Fock Não-Restrito  | 15         |
| 1.3.b - Hartree-Fock Restrito  | 24         |
| 1.4 - A Aproximação LCAO do Campo Auto-consistente   | 26         |
| CAPÍTULO 2 - RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE HARTREE-FOCK - ROOTHAAN PARA O PROBLEMA DE CAMADA FECHADA                   |            |
| 2.1 - Introdução   | 35         |
| 2.2 - Um Método Novo de Resolução da Equação de Hartree-Fock-Roothaan  | 37         |
| 2.2.a - O Sistema de Equações Algébricas   | 39         |
| 2.2.b - O Sistema de Equações Algébricas na Aproximação CNDO   | 42         |
| 2.3 - Algumas Observações  | 46         |
| CAPÍTULO 3 - CRITÉRIO DE ESTABILIDADE PARA O PROBLEMA HFR DE CAMADA FECHADA                                      |            |
| 3.1 - Introdução   | 48         |
| 3.2 - A Função Energia Eletrônica e os Vínculos Funcionais   | 49         |
| 3.3 - A Equação de Hartree-Fock-Roothaan como Condição Necessária para a Ocorrência de Extremos da Função $E(X)$ | 54         |

|   |     |
|---|-----|
| 3.4 - Classificação dos Pontos Extremos<br>de $E(X)$  | 60  |
| 3.4.a - O Subespaço Tangente $M$  | 61  |
| 3.4.b - Critério de Estabilidade  | 65  |
| <br>CAPÍTULO 4 - APLICAÇÕES E RESULTADOS  |     |
| 4.1 - Introdução  | 77  |
| 4.2 - O Método Algébrico  | 77  |
| 4.2.a - Resolução das Equações Algébricas<br>para $LiH$ , $BH$ e $Be$   | 81  |
| 4.3 - O Procedimento Iterativo Usual  | 85  |
| 4.4 - O Átomo de $He$ com Duas Funções Bási-<br>cas   | 90  |
| 4.5 - Sumário e Conclusões  | 92  |
| <br>APÊNDICE A - PROPRIEDADES DOS OPERADORES $J, K$ E DAS<br>MATRIZES $F^\alpha$ e $F^\beta$  |     |
| A.1 - Linearidade e Hermiticidade dos<br>Operadores $J$ e $K$   | 95  |
| A.2 - Invariância da Forma dos Operado-<br>res $\sum_i J_{i\xi}$ e $\sum_i K_{i\xi}$ por Transforma-<br>ções Unitárias sobre os Orbitais<br>Moleculares | 96  |
| A.3 - Invariância da Forma das Matri-<br>zes $F^\alpha$ e $F^\beta$ , por Transformações<br>Unitárias sobre os LCAO-MOs                                 | 97  |
| <br>APÊNDICE B - RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES MATRICIAIS (1.4.14)   | 99  |
| <br>APÊNDICE C - MÉTODO DE RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO HFR SE-<br>GUNDO STANTON  | 101 |
| <br>APÊNDICE D - ALGUNS RESULTADOS MATEMÁTICOS I  |     |
| D.1 - Notação e Definições  | 111 |
| D.2 - Problemas de Extremo com Vínculos   | 113 |
| D.2.a - Plano Tangente e Subespaço Tangen-<br>te  | 114 |

|  |     |
|--|-----|
| D.2.b - Condições Necessárias e Suficientes de Extremo                 | 115 |
| APÊNDICE E - ALGUNS RESULTADOS MATEMÁTICOS II                          |     |
| E.1 - Estudo do Sinal da Forma Quadrática $X^T L X$ , no Subespaço $M$ | 117 |
| E.2 - Sobre a Ordem das Colunas na Matriz $T$                          | 121 |
| BIBLIOGRAFIA E REFERÊNCIAS   | 123 |

## INTRODUÇÃO

O trabalho que apresentamos é um estudo sobre a multiplicidade de soluções da equação Hartree-Fock-Roothaan (HFR) para os sistemas de camada fechada (1). Para tal, desenvolvemos um método geral capaz de fornecer, em princípio, todas as soluções da referida equação, ou seja, pontos de máximo, de mínimo ou pontos de sela do funcional energia eletrônica. O estudo baseia-se na obtenção de um sistema de equações algébricas não-lineares equivalente à equação HFR e na dedução de um critério de estabilidade. A motivação principal para o desenvolvimento deste trabalho é a análise das instabilidades do método Hartree-Fock (HF) em sistemas moleculares (2, 3, 4, 5, 6). Como é conhecido, no estudo das instabilidades HF procura-se a existência de uma solução  $\Phi_{\text{UHF}}$  (solução do problema Hartree-Fock não restrito) com energia eletrônica mais baixa que a solução  $\Phi_{\text{RHF}}$  (solução do problema Hartree-Fock restrito), correspondente. Contudo o fato da solução  $\Phi_{\text{RHF}}$  ser estável, não significa, como observam Chambaud et al (6) e Stanton (3), que esta solução seja o único ponto de mínimo do funcional energia eletrônica. A possibilidade de detectar uma tal situação, salvo nas situações particulares tratadas por Stanton e King (7) e Stanton (3), não tem sido estudada na literatura de uma forma sistemática, como a que ora apresentamos; isto se deve, acreditamos, à inexistência de um método que propicie a análise da superfície energia eletrônica  $E(\Phi)$ , em cada ponto. O nosso método ao fornecer as possíveis soluções e classificá-las quanto à natureza do ponto de extremo encontrado, vem dar uma contribuição efetiva a tal estudo.

O trabalho está dividido em quatro capítulos, cinco apêndices e um suplemento onde estão todos os resultados de interesse para as análises e conclusões. No primeiro capítulo apresentamos as idéias básicas que suportam a teoria Hartree-Fock; desenvolvemos, por completeza, tanto o método HF não-restrito (UHF<sup>(\*)</sup>), como o HF restrito (RHF<sup>(\*\*)</sup>) e suas correspondentes formas aproximadas em termos de funções básicas, formas essas devidas a Pople, Nesbet (8) e Roothaan (1). No Capítulo 2 desenvolvemos o nosso método para o problema HFR *ab initio* e para a sua aproximação CNDO<sup>(\*\*\*)</sup> (9). No Capítulo 3 dedicamo-nos ao desenvolvimento do critério de estabilidade, obtido ali de uma maneira nova, considerando o problema HFR como um problema de encontrar extremos da energia eletrônica, enquanto uma função polinomial com condições subsidiárias. No quarto capítulo discutimos os resultados das aplicações aos sistemas LiH, BH, Be e He que estudamos para testar o nosso método, relacionando-o com o procedimento iterativo usual e obter alguma informação sobre as soluções HFR. Os sistemas LiH e BH são estudados em três distâncias de separação entre os átomos e o He com uma família de funções básicas caracterizadas por um parâmetro variável,  $f$ . Com base no conceito de regras de ordenamento, que introduzimos neste capítulo para o procedimento iterativo usual, mostramos que há uma relação entre as múltiplas soluções da equação HFR e as regras de ordenamento. Ainda neste capítulo, apresentamos as

---

(\*) Do inglês, "Unrestricted Hartree-Fock".

(\*\*) Do inglês, "Restricted Hartree-Fock".

(\*\*\*) Do inglês, "Complete Neglect of Differential Overlap".

conclusões que julgamos mais importantes. A apresentação dos resultados sob forma de suplemento, acreditamos, facilita a localização das tabelas de resultados; além disso, é sabida a dificuldade de evitar erros na transcrição de números e compondo o suplemento com tabelas obtidas diretamente da impressora do computador, a fidelidade aos resultados é máxima.

Os apêndices contêm resultados e demonstrações que julgamos necessários ao melhor entendimento do texto principal. No apêndice A são mostradas propriedades dos operadores coulombiano e de troca. O apêndice B refere-se às transformações que devem ser realizadas para a resolução da equação matricial de pseudo-autovalor pelo método iterativo usual. No apêndice C apresentamos o método de resolução da equação HFR conforme Stanton e indicamos as dificuldades para sua generalização. Os apêndices D e E contem um conjunto de definições, teoremas e resultados básicos para o desenvolvimento do Capítulo 3.



## CAPÍTULO 1 - A TEORIA DE HARTREE-FOCK

### 1.1 - Introdução

O estudo do problema de muitos corpos ocupa uma posição relevante na física moderna. Isto porque, a maior parte dos sistemas físicos de interesse, são descritos como sistemas compostos de partes interagentes. Essa descrição, faz com que se busque encontrar as propriedades dos sistemas, como construídas a partir das propriedades das partes constituintes. Isso se reflete dentro da estrutura matemática da mecânica quântica, na construção do espaço vetorial dos estados dinâmicos acessíveis do sistema composto. Assim, assume-se que os estados dinâmicos acessíveis do sistema composto, pertencem ao espaço vetorial definido pelo produto tensorial, dos espaços vetoriais dos estados dinâmicos acessíveis dos sistemas componentes (10,11).

Os elementos do espaço-produto são os tensores (12) obtidos a partir dos espaços vetoriais associados aos sistemas constituintes. Uma base do espaço-produto é construída usando bases dos espaços primários, formando com os vetores destas, os tensores básicos do espaço-produto. As bases dos espaços primários são, por sua vez, definidas a partir de qualquer conjunto completo de observáveis, que sirva para a completa caracterização dos estados do sistema primário em questão. Assim por exemplo, para o elétron em um campo central, enquanto sistema primário, os auto-estados do conjunto completo de observáveis,  $\{H, L^2, L_z, S_z\}$  (ou do conjunto completo  $\{x, y, z, S_z\}$ ) constitui um desses possíveis conjuntos. Se os sistemas constituintes são

idênticos e, portanto, indistinguíveis do ponto de vista quântico (13), podemos usar o mesmo conjunto completo de variáveis dinâmicas, para caracterizar todos os sistemas primários, definindo assim o que se chama, na teoria das transformações (14), uma representação simétrica (15). Para a caracterização dos sistemas primários, existem, em geral, diversos conjuntos completos de observáveis, como  $\{H, L^2, L_z, S_z\}$  e  $\{x, y, z, S_z\}$  no exemplo citado. Essa liberdade de escolha, no que se refere ao conjunto completo de variáveis dinâmicas do sistema primário, que se pode usar para definir a representação simétrica do sistema composto, implica em uma correspondente liberdade de escolha da base do espaço dos sistemas primários, a partir da qual se constrói a base do espaço do sistema composto.

Para os sistemas constituídos de partículas idênticas, existem condições específicas sobre os elementos do espaço-produto, que podem representar estados dinâmicos acessíveis do sistema (16,17,18). Na realidade, o espaço-produto contém dois subespaços (\*): o subespaço simétrico e o subespaço antissimétrico. Os vetores desses subespaços, são simétricos e antissimétricos, respectivamente, com respeito à permutação das partículas entre estados. Para os sistemas de partículas idênticas, o espaço dos estados dinâmicos acessíveis, é um desses dois subespaços: o simétrico para os sistemas de partículas de spin inteiro (bosons) e o antissimétrico para os sistemas de partículas de spin semi-inteiro (fermions). Dito de outra maneira, a evolução temporal de cada um desses tipos de sistema ocorre no respectivo subespaço (19).

---

(\*) Não é a soma direta.

Pode-se encontrar uma base do subespaço antissimétrico, onde todos os vetores básicos são escritos sob a forma de determinantes, construídos com os vetores básicos dos sistemas primários (20). Dessa maneira, qualquer estado de um sistema de partículas fermiônicas, será em geral uma combinação linear desses determinantes.

Os sistemas atômicos e moleculares em particular, quando se considera os núcleos atômicos e os núcleos atômicos nas moléculas, como fixos, são problemas de muitos corpos, onde os sistemas primários são os elétrons que interagem entre si, via lei de Coulomb, submetidos ao campo do(s) núcleo(s). Para resolver este problema, isto é, estudar a sua dinâmica, dentro do escopo da mecânica quântica não-relativística, deve-se resolver a equação estacionária de Schrödinger e encontrar seus estados estacionários. E deles então obter a informação que é possível se ter sobre o sistema em questão.

Para a determinação dos estados estacionários do problema de partículas idênticas, tem-se desenvolvido os métodos denominados de primeira e segunda quantização. Este último, é introduzido pela adoção de uma representação simétrica particular, a dos operadores número de partículas (21). Os dois tratamentos, no entanto, são equivalentes, no sentido de que os axiomas básicos mecânico-quânticos, são os mesmos nos dois métodos. Por fim, é conveniente observar, que a linguagem de estados de uma partícula, é muito acentuada nos desenvolvimentos das teorias de muitos corpos, mas deve-se, contudo, ter sempre em mente que, a rigor, a menos de partículas não interagentes, carece de significado, propriedades de uma partícula em um sistema de par

tículas interagentes.

No presente capítulo são apresentadas as idéias básicas do método variacional na secção 1.2, a aproximação de Hartree-Fock em 1.3 e na última secção, a forma aproximada em termos de funções básicas, da equação de Hartree-Fock.

Uma apresentação mais detalhada da estrutura matemática da mecânica quântica dos sistemas de muitos corpos, pode ser encontrada na referência (22).

Neste trabalho nos limitaremos ao formalismo da primeira quantização.

## 1.2 - O Método Variacional (23)

Suponhamos que uma certa equação que desejamos resolver, possa ser posta sob a forma de um problema variacional, isto é: pode-se definir um funcional  $Q$ , dependente de uma ou várias funções  $\psi_i$ , num certo espaço de funções, tal que, a equação definida pela primeira variação do funcional  $Q$

$$\delta Q(\psi_i) = 0 \quad (1.2.1)$$

seja uma forma equivalente da equação em questão. Se a equação de interesse pode ser formulada desta maneira, esperamos encontrar soluções aproximadas dessa equação, formulando este problema variacional sobre um domínio mais restrito do espaço geral de definição do funcional  $Q$ . O sucesso do método, ou seja, a qualidade das aproximações obtidas, estará dependente da escolha da classe de funções onde buscar-se-á os extremos do funcional.

Apresentamos os enunciados de dois teoremas, cujas demonstrações são encontradas na referência (23). O primeiro mos

tra que a equação estacionária de Schrödinger pode ser formulada variacionalmente, como descrito anteriormente. O segundo garante que, para qualquer vetor de estado do espaço funcional de um sistema quântico, o valor do funcional energia eletrônica, é sempre uma cota superior (ou igual) da energia do estado fundamental. Esses dois resultados introduzem o método variacional para fins de cálculo.

Teorema 1: Seja  $H$  o hamiltoniano independente do tempo de um sistema quântico e  $E(\Phi)$  o valor médio dele no estado  $\Phi$ ,

$$E(\Phi) = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (*) \quad (1.2.2)$$

Considerando  $E(\Phi)$  como um funcional dos vetores do espaço de Hilbert, o espaço dos estados do sistema, então todo estado que satisfaça a equação,

$$\delta E(\Phi) = 0, \quad (1.2.3)$$

é um auto-estado do espectro discreto de  $H$  e vice-versa. O autovalor correspondente a este autovetor é o valor do funcional  $E(\Phi)$ , calculado neste auto-estado.

Teorema 2: Qualquer que seja o estado do sistema, o valor do funcional  $E$ , definido no teorema 1, é sempre maior ou igual à energia do estado fundamental,

$$E(\Phi) \geq E_0 \quad (1.2.4)$$

---

(\*) Isto equivale a formular o problema variacional sobre o funcional  $E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$ , sujeito à condição subsidiária  $\langle \Phi | \Phi \rangle < \infty$  (finito).

### 1.3 - A Aproximação de Hartree-Fock

O método variacional descrito na secção 1.2, pode ser usado para encontrar funções aproximadas dos estados estacionários e, em particular, do estado fundamental dos sistemas atômicos e moleculares. A equação (1.2.3), envolvendo a primeira variação do funcional energia eletrônica, nos conduz a uma equação de condição necessária (24,25) para a ocorrência de valores extremos desse funcional. Assim, pode-se formular o problema variacional da secção anterior, em uma classe conveniente de funções do espaço dos estados do sistema eletrônico atômico-molecular em questão, definindo assim uma forma específica do funcional  $E$  e encontrando, em princípio, uma correspondente equação de condição necessária para a ocorrência de extremos desse funcional, definido nessa classe. Se escolhermos para classe de funções todo o espaço, obteremos pelo teorema 1 da secção 1.2, a própria equação de Schrödinger.

Por ser o sistema de elétrons dos átomos e moléculas, um sistema de férmions, o espaço dos estados acessíveis deste, será o subespaço antissimétrico do espaço produto tensorial dos espaços dos estados de um elétron. A base desse subespaço será constituída por estados antissimétricos com respeito as permutações. Assim, um estado acessível do sistema eletrônico será, em geral, uma combinação linear infinita de determinantes, construídos com o conjunto completo dos estados de um elétron. A aproximação de Hartree-Fock do estado fundamental é aquela obtida, quando formulamos o problema variacional sobre uma classe de funções, as quais, são constituídas de apenas um

determinante e cujos estados de um elétron usados para construí-lo, ficam a serem determinados como solução do problema de extremo. Assim, ficam como argumentos no problema variacional, os estados de um elétron, que estão, em geral, sujeitos às condições subsidiárias de ortogonalidade. Com uma classe de funções deste tipo (monodeterminantes), a interpretação dos estados do sistema pode ser feita em termos de estados de uma partícula, o que é conveniente; a aproximação de Hartree-Fock é o que de melhor se pode conseguir, para uma descrição do estado fundamental, que preserve esta interpretação simples (26). Como veremos, a equação de Hartree-Fock, resultante do procedimento variacional, é de uma forma particular tal, que os estados de um elétron dela determinados, entram na definição do potencial do operador de uma partícula que os gera. Assim, essas soluções são denominadas autoconsistentes e o potencial do operador de uma partícula, de potencial autoconsistente.

Nos passos seguintes vamos proceder desenvolvimentos para a obtenção da equação de Hartree-Fock. Os resultados são válidos para átomos, moléculas ou sistemas fermiônicos em geral. Contudo, tendo em vista o interesse específico deste trabalho, utilizaremos linguagem e definições típicas dos sistemas moleculares. A equação de Hartree-Fock que obteremos é para o problema variacional não-restrito (8,27), que é definido sobre uma classe de funções (monodeterminantes), mais ampla que a classe de funções do problema restrito (28).

Os resultados do problema restrito, mais simples, serão apresentados com vistas ao desenvolvimento dos capítulos posteriores.

Os estados de um elétron são chamados de spin-orbitais moleculares (MSOs)<sup>(\*)</sup>. Assumiremos que os MSOs empregados para construir os determinantes, são autovetores de algum problema de um elétron, sem termos magnéticos, como a interação relativística, spin-órbita. Dessa maneira, serão escritos como um produto de uma função espacial por uma das funções ortonormais de spin,  $\alpha$  ou  $\beta$ . A função espacial é chamada de orbital molecular (MO)<sup>(\*\*)</sup>. Todos os MSOs, bem como os MOs, são assumidos ortonormais. Na representação das coordenadas, escrevemos:

$$\phi_k(\mu) = \psi_k(x^\mu, y^\mu, z^\mu, s^\mu) = \psi_{k\xi}(\mu)\xi(\mu) \quad (1.3.1)$$

onde  $\xi = \alpha$  ou  $\beta$  e  $\mu$  indica o  $\mu$ -ésimo elétron. Usaremos provisoriamente, a notação de "bras" e "kets", para representar os MSOs e MOs, para simplificar a escrita, depois retornaremos à notação usual de função de onda, da representação de coordenadas. Assim indicaremos os MSOs e MOs por,

$$\psi_{k\xi}(\mu)\xi(\mu) \equiv |k_\xi, \xi\rangle \equiv |k_\xi\rangle \otimes |\xi\rangle \equiv |k_\xi\rangle |\xi\rangle \quad (1.3.2.a)$$

ou mais simplesmente por,  $\psi_{k\xi}(\mu)\xi(\mu) \equiv |i\rangle$  (1.3.2.b)

Para construir um determinante para um sistema de  $n$  elétrons, precisamos de  $n$  MSOs. Definimos um produto  $|\Phi_H\rangle$ , como sendo o produto tensorial de  $n$  MSOs,

$$|\Phi_H\rangle = |1\rangle |2\rangle \dots |n\rangle \quad (1.3.3)$$

onde o índice interno ao "ket" refere-se ao estado de um elétron e o índice externo, à partícula. Definimos um operador de

(\*) Do inglês, Molecular spin orbital.

(\*\*) Do inglês, Molecular orbital.



antissimetriação, atuando no espaço-produto,

$$A = \frac{1}{n!} \sum_{\sigma} P_{\sigma} \sigma \quad (1.3.4)$$

onde  $\sigma$  é uma permutação qualquer dos números  $1, 2, \dots, n$ , índices internos dos "kets" e  $P_{\sigma}$  é a paridade da permutação  $\sigma$ ,  $\pm 1$ , conforme  $\sigma$  efetue um número par ou ímpar de trocas. O operador  $A$  é idempotente (29), isto é,  $A^2 = A$ . Aplicando o operador  $A$  sobre o produto  $|\Phi_H\rangle$ , obtemos um determinante construído com os MSDs, com aparência seguinte:

$$A|\Phi_H\rangle = \frac{1}{n!} \begin{vmatrix} |1^1\rangle & |2^1\rangle & \dots & |n^1\rangle \\ |1^2\rangle & |2^2\rangle & \dots & |n^2\rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |1^n\rangle & |2^n\rangle & \dots & |n^n\rangle \end{vmatrix} \quad (1.3.5)$$

Se dois estados de um elétron são iguais implica em duas colunas iguais e o determinante definido na equação (1.3.5) anula-se. Esse resultado é conhecido como o princípio de Pauli. Quando normalizados à unidade, temos:

$$|\Phi_S\rangle = (n!)^{1/2} A|\Phi_H\rangle \quad (1.3.6)$$

O problema variacional Hartree-Fock é portanto, o de encontrar os extremos do funcional energia eletrônica,

$$E = \langle \Phi_S | H | \Phi_S \rangle ,$$

com os estados  $|\Phi_S\rangle$  sujeitos à condição de normalização

$$\langle \Phi_S | \Phi_S \rangle = 1 \quad (1.3.7)$$

Essa condição de normalização pode ser expressa em termos das condições de ortonormalidade sobre os MSDs. Com efeito, da definição de operador adjunto e da idempotência de  $A$ , temos:

$$\langle \Phi_S | \Phi_S \rangle = (n!) \{ \langle \Phi_H | A^\dagger \} A | \Phi_H \rangle = (n!) \langle \Phi_H | A^2 | \Phi_H \rangle = (n!) \langle \Phi_H | A | \Phi_H \rangle ,$$

$$\langle \Phi_S | \Phi_S \rangle = \langle 1 | \langle 2 | \dots \langle n | \left\{ \sum_{\sigma} P_{\sigma} \right\} | 1 \rangle | 2 \rangle \dots | n \rangle$$

Designando por  $\sigma_1$ , a permutação identidade, temos,

$$\begin{aligned} \langle \Phi_S | \Phi_S \rangle &= \langle 1 | \langle 2 | \dots \langle n | | 1 \rangle | 2 \rangle \dots | n \rangle + \langle 1 | \langle 2 | \dots \langle n | \left\{ \sum_{\sigma \neq \sigma_1} P_{\sigma} \right\} | 1 \rangle | 2 \rangle \dots | n \rangle \\ &= \langle 1 | 1 \rangle \langle 2 | 2 \rangle \dots \langle n | n \rangle + B \end{aligned} \quad (1.3.8)$$

A parcela B é uma soma de termos, cada um dos quais contém um ou mais produtos escalares  $\langle i | j \rangle$ , entre MSDs diferentes e pela ortogonalidade destes, é nula. A primeira parcela é igual a 1 devido à normalização dos MSDs. Dessa maneira, a condição de vínculo sobre o determinante  $|\Phi_S\rangle$ , é equivalente a um conjunto de condições de vínculo sobre os MSDs,

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, \dots, n . \quad (1.3.9)$$

Assim, o funcional energia eletrônica é visto como tendo por argumentos os MSDs, que estão sujeitos às condições subsidiárias definidas pelas equações (1.3.9).

Agora simplificaremos o funcional E, usando as propriedades do operador A e a definição do operador hamiltoniano. Assim, temos:

$$\begin{aligned} E &= \langle \Phi_S | H | \Phi_S \rangle = (n!) \{ \langle \Phi_H | A^\dagger \} H A | \Phi_H \rangle \\ &= (n!) \langle \Phi_H | A H A | \Phi_H \rangle . \end{aligned}$$

Desde que H é o hamiltoniano de um sistema de partículas idênticas,  $\{H, A\}_- = 0$ , donde,

$$E = (n!) \langle \Phi_H | H A A | \Phi_H \rangle = (n!) \langle \Phi_H | H A | \Phi_H \rangle \quad (1.3.10)$$

Para os sistemas eletrônicos moleculares que trataremos, o ha-

miltoniano é definido como:

$$H = \sum_{i=1}^n h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n g(i,j), \quad (1.3.11)$$

onde, na representação das coordenadas e em unidades atômicas ( $m_e = 1$ ,  $\hbar = 1$ ,  $e = 1$ , energia em hartrees e unidade de distância  $a_0$ , o raio de Bohr), temos:

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_N \frac{1}{r_{iN}} \quad (1.3.11.a)$$

$$g(i,j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.3.11.b)$$

A soma sobre  $N$  é a soma sobre os núcleos fixos dos átomos constituintes da molécula, ou os caroços atômicos, se não incluímos no sistema eletrônico, os elétrons mais internos desses átomos. Com essa definição de  $H$  reescrevemos a equação (1.3.10), como:

$$\begin{aligned} E &= (n!) \langle \Phi_H | \{ \sum_{i=1}^n h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n g(i,j) \} A | \Phi_H \rangle \\ &= (n!) \sum_{i=1}^n \langle \Phi_H | h(i) A | \Phi_H \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \langle \Phi_H | g(i,j) A | \Phi_H \rangle \end{aligned}$$

Das definições de  $A$  e  $|\Phi_H\rangle$ , dadas nas equações (1.3.3 e 1.3.4) e da ortogonalidade dos MSOs, temos que, da primeira parcela, para cada  $i$ , somente a permutação identidade deixará contribuição não nula e, da segunda parcela, para cada par  $i,j$ , somente a permutação identidade e a permutação  $\sigma_{ij}$  que faz uma troca ( $i \leftrightarrow j$ ) (logo de paridade ímpar), restarão. E da normalização à unidade dos MSOs (equação (1.3.9)), obtem-se:

$$E = \sum_{i=1}^n \langle i | h(i) | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \{ \langle i | \langle j | g(i,j) | i \rangle | j \rangle - \langle i | \langle j | g(i,j) | j \rangle | i \rangle \}.$$

Desde que temos uma partícula por estado  $|i\rangle$ , as somas em  $i$  e  $j$ , podem ser lidas como somas sobre partículas, ou somas sobre es-

tados. Assim reescrevemos, mais simplificadamente,

$$E = \sum_{i=1}^n \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \{ \langle i | \langle j | g | i \rangle | j \rangle - \langle i | \langle j | g | j \rangle | i \rangle \} \quad (1.3.12)$$

### 1.3.a - Hartree-Fock Não-Restrito

Tendo o funcional  $E$  dado na equação (1.3.12), podemos estabelecer restrições adicionais à classe de monodeterminantes, na qual buscaremos os extremos desse funcional  $E$ , impondo algum tipo de regra para a construção dos MSDs a partir dos MOs. Com efeito, temos a possibilidade de construir para cada MO dois MSDs diferentes, associando diferentes funções de spin  $\alpha$  e  $\beta$ , a qualquer dos MOs. Segue que podemos formular problemas variacionais diversos, como por exemplo, para um sistema com um número par de elétrons, impondo que cada MO seja duplamente "ocupado", ou que cada MSD seja formado por diferentes MOs. O problema variacional denominado aproximação Hartree-Fock não-restrita, no qual cada MSD é construído com um MO diferente, será desenvolvido no que segue; também apresentaremos os resultados do caso restrito, somente aplicável aos sistemas com um número par de elétrons, no qual cada MO é usado para construir dois MSDs. Os sistemas eletrônicos tratáveis por esse caso mais simples (restrito), são denominados sistemas de camada fechada, e os demais, sistemas de camada aberta.

Assumiremos então, diferentes MOs para diferentes MSDs havendo  $p$  MSDs com spin  $\alpha$  e  $q$  MSDs com spin  $\beta$ ,  $p + q = n$ . Com a notação introduzida nas equações (1.3.2.a e b) reescreveremos o funcional energia eletrônica, dado na equação (1.3.12), como:

$$\begin{aligned}
E &= \sum_{k=1}^P \langle k_\alpha, \alpha | h | k_\alpha, \alpha \rangle + \sum_{k=1}^Q \langle k_\beta, \beta | h | k_\beta, \beta \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^P \langle k_\alpha, \alpha | \langle \ell_\alpha, \alpha | g | k_\alpha, \alpha \rangle | \ell_\alpha, \alpha \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^Q \langle k_\beta, \beta | \langle \ell_\beta, \beta | g | k_\beta, \beta \rangle | \ell_\beta, \beta \rangle \\
&- \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^P \langle k_\alpha, \alpha | \langle \ell_\alpha, \alpha | g | \ell_\alpha, \alpha \rangle | k_\alpha, \alpha \rangle - \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^Q \langle k_\beta, \beta | \langle \ell_\beta, \beta | g | \ell_\beta, \beta \rangle | k_\beta, \beta \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^{P, Q} \langle k_\alpha, \alpha | \langle \ell_\beta, \beta | g | k_\alpha, \alpha \rangle | \ell_\beta, \beta \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^{Q, P} \langle k_\beta, \beta | \langle \ell_\alpha, \alpha | g | k_\beta, \beta \rangle | \ell_\alpha, \alpha \rangle \\
&- \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^{P, Q} \langle k_\alpha, \alpha | \langle \ell_\beta, \beta | g | \ell_\beta, \beta \rangle | k_\alpha, \alpha \rangle - \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^{Q, P} \langle k_\beta, \beta | \langle \ell_\alpha, \alpha | g | \ell_\alpha, \alpha \rangle | k_\beta, \beta \rangle
\end{aligned}$$

Devido à ortogonalidade das funções de spin  $\alpha$  e  $\beta$ , os dois últimos termos são nulos, e denotando o produto de dois MOs, por  $|k_\xi\rangle |\ell_\eta\rangle \equiv |k_\xi, \ell_\eta\rangle$ , reescrevemos:

$$\begin{aligned}
E &= \sum_{k=1}^P \langle k_\alpha | h | k_\alpha \rangle + \sum_{k=1}^Q \langle k_\beta | h | k_\beta \rangle + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^Q \langle k_\beta, \ell_\beta | g | k_\beta, \ell_\beta \rangle - \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^P \langle k_\alpha, \ell_\alpha | g | \ell_\alpha, k_\alpha \rangle - \\
&- \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^Q \langle k_\beta, \ell_\beta | g | \ell_\beta, k_\beta \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^{P, Q} \langle k_\alpha, \ell_\beta | g | k_\alpha, \ell_\beta \rangle + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^{Q, P} \langle k_\beta, \ell_\alpha | g | k_\beta, \ell_\alpha \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^P \langle k_\alpha, \ell_\alpha | g | k_\alpha, \ell_\alpha \rangle
\end{aligned}$$

Definimos as quantidades,

$$J_{k_\xi, \ell_\eta} = \langle k_\xi, \ell_\eta | g | k_\xi, \ell_\eta \rangle \text{ e } K_{k_\xi, \ell_\eta} = \langle k_\xi, \ell_\eta | g | \ell_\eta, k_\xi \rangle$$

com  $\xi, \eta = \alpha$  ou  $\beta$ , que na representação de coordenadas são,

$$J_{k_\xi, \ell_\eta} = \iint \psi_{k_\xi}^*(\mu) \psi_{\ell_\eta}^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \psi_{k_\xi}(\mu) \psi_{\ell_\eta}(\nu) d\nu^\mu d\nu^\nu \quad (1.3.13.a)$$

$$K_{k_\xi, \ell_\eta} = \iint \psi_{k_\xi}^*(\mu) \psi_{\ell_\eta}^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \psi_{\ell_\eta}(\mu) \psi_{k_\xi}(\nu) dv^\mu dv^\nu \quad (1.3.13.b)$$

e também

$$\langle k_\xi | h | k_\xi \rangle = \int \psi_{k_\xi}^*(\mu) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 - \sum_N \frac{1}{r_{\mu N}} \right\} \psi_{k_\xi}(\mu) dv^\mu, \quad \xi = \alpha \text{ ou } \beta. \quad (1.3.14)$$

Definindo os operadores  $J_{k_\xi}(\mu)$  e  $K_{k_\xi}(\mu)$ ,

$$J_{k_\xi}(\mu) \psi(\mu) = \left\{ \int \psi_{k_\xi}^*(\nu) \psi_{k_\xi}(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} dv^\nu \right\} \psi(\mu) \quad (1.3.15.a)$$

$$K_{k_\xi}(\mu) \psi(\mu) = \left\{ \int \psi_{k_\xi}^*(\nu) \psi(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} dv^\nu \right\} \psi_{k_\xi}(\mu) \quad (1.3.15.b)$$

as integrais dadas nas equações (1.3.13), são reescritas como:

$$J_{k_\xi, \ell_\eta} = \int \psi_{k_\xi}^*(\mu) J_{\ell_\eta}(\mu) \psi_{k_\xi}(\mu) dv^\mu \quad (1.3.16.a)$$

$$K_{k_\xi, \ell_\eta} = \int \psi_{k_\xi}^*(\mu) K_{\ell_\eta}(\mu) \psi_{k_\xi}(\mu) dv^\mu$$

As integrais dadas pelas equações (1.3.13) e os operadores correspondentes expressos nas equações (1.3.15), são chamados de coulombianos (J) e de troca (K). O funcional E é então reescrito como,

$$\begin{aligned} E = & \sum_{k=1}^p \int \psi_{k_\alpha}^*(\mu) h(\mu) \psi_{k_\alpha}(\mu) dv^\mu + \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^p \left\{ \int \psi_{k_\alpha}^*(\mu) J_{\ell_\alpha}(\mu) \psi_{k_\alpha}(\mu) dv^\mu \right. \\ & - \left. \int \psi_{k_\alpha}^*(\mu) K_{\ell_\alpha}(\mu) \psi_{k_\alpha}(\mu) dv^\mu \right\} + \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^{p, q} \left\{ \int \psi_{k_\alpha}^*(\mu) J_{\ell_\beta}(\mu) \psi_{k_\alpha}(\mu) dv^\mu \right. \\ & + \sum_{k=1}^q \int \psi_{k_\beta}^*(\mu) h(\mu) \psi_{k_\beta}(\mu) dv^\mu + \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^q \left\{ \int \psi_{k_\beta}^*(\mu) J_{\ell_\beta}(\mu) \psi_{k_\beta}(\mu) dv^\mu \right. \\ & - \left. \int \psi_{k_\beta}^*(\mu) K_{\ell_\beta}(\mu) \psi_{k_\beta}(\mu) dv^\mu \right\} + \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^{q, p} \left\{ \int \psi_{k_\beta}^*(\mu) K_{\ell_\alpha}(\mu) \psi_{k_\beta}(\mu) dv^\mu \right. \end{aligned} \quad (1.3.17)$$

Os operadores  $J_{k\xi}(\mu)$  e  $K_{k\xi}(\mu)$ , são lineares e hermitianos (vide apêndice A).

As equações de vínculo (1.3.9), sobre os MSOs, são reescritas na representação de coordenadas, como:

$$\begin{aligned} \langle k_\xi, \xi | \ell_\eta, \eta \rangle &= \langle k_\xi | \ell_\eta \rangle \langle \xi | \eta \rangle = \delta_{k_\xi \ell_\eta} \delta_{\xi \eta} \\ &= \int \psi_{k_\xi}^*(\mu) \psi_{\ell_\xi}(\mu) dv^\mu = \delta_{k_\xi \ell_\xi} \end{aligned}$$

ou seja,

$$\int \psi_{k_\alpha}^*(\mu) \psi_{\ell_\alpha}(\mu) dv^\mu = \delta_{k_\alpha \ell_\alpha} \quad (1.3.18.a)$$

$$\int \psi_{k_\beta}^*(\mu) \psi_{\ell_\beta}(\mu) dv^\mu = \delta_{k_\beta \ell_\beta} \quad (1.3.18.b)$$

Não existem equações correspondentes, envolvendo  $\psi_{k_\alpha}$  e  $\psi_{k_\beta}$ , uma vez que a exigência de ortogonalidade dos MSOs  $\phi_{k_\alpha}$  e  $\phi_{k_\beta}$  é sempre assegurada, para quaisquer MOs, devido às diferentes funções de spin.

Chegamos à fase final de formulação do problema variacional de nosso interesse, para o funcional  $E$  com a condição subsidiária  $\langle \phi_S | \phi_S \rangle = 1$ . Com efeito, temos o funcional energia eletrônica dado pela equação (1.3.17), com os MOs como argumentos, que estão sujeitos às condições de vínculo dadas pelas equações (1.3.18); devemos encontrar a equação de condição necessária para a ocorrência de valores extremos deste problema. De acordo com os métodos do cálculo variacional, para problemas de extremos condicionados (30,31), redefinimos o funcional como,

$$E' = E + \sum_{\text{vínculos}} \lambda_i \gamma_i \quad (1.3.19)$$

onde os  $\lambda_i$ , em número igual ao número de equações de vínculo

independentes, são multiplicadores a serem determinados como parte da solução;  $\gamma_1$  são as formas funcionais que definem as equações de condição (1.3.18). A equação procurada será obtida da primeira variação de  $E'$ , fazendo,

$$\delta E' = 0 \quad (1.3.20)$$

Calculando as variações das integrais dadas nas equações (1.3.14, 1.3.16 e 1.3.18), i.é.,

$$\delta \langle k_\xi | h | k_\xi \rangle = \int \delta \psi_{k_\xi}^* h \psi_{k_\xi} dv + \int \psi_{k_\xi}^* h \delta \psi_{k_\xi} dv, \quad (1.3.20.a)$$

$$\delta \langle k_\xi | l_\xi \rangle = \int \delta \psi_{k_\xi}^* \psi_{l_\xi} dv + \int \psi_{k_\xi}^* \delta \psi_{l_\xi} dv, \quad (1.3.20.b)$$

$$\begin{aligned} \delta J_{k_\xi, l_\eta} &= \int \delta \psi_{k_\xi}^* J_{l_\eta} \psi_{k_\xi} dv + \int \delta \psi_{l_\eta}^* J_{k_\xi} \psi_{l_\eta} dv + \\ &+ \int \psi_{k_\xi}^* J_{l_\eta} \delta \psi_{k_\xi} dv + \int \psi_{l_\eta}^* J_{k_\xi} \delta \psi_{l_\eta} dv \end{aligned} \quad (1.3.20.c)$$

$$\begin{aligned} \delta K_{k_\xi, l_\eta} &= \int \delta \psi_{k_\xi}^* K_{l_\eta} \psi_{k_\xi} dv + \int \delta \psi_{l_\eta}^* K_{k_\xi} \psi_{l_\eta} dv + \\ &+ \int \psi_{k_\xi}^* K_{l_\eta} \delta \psi_{k_\xi} dv + \int \psi_{l_\eta}^* K_{k_\xi} \delta \psi_{l_\eta} dv, \end{aligned} \quad (1.3.20.d)$$

introduzindo os multiplicadores indeterminados como  $-\epsilon_{k_\xi l_\xi}$ , usando a hermiticidade dos operadores  $h, J$  e  $k$  e observando que os incrementos  $\delta \psi_{k_\alpha}$ ,  $\delta \psi_{k_\beta}$ ,  $\delta \psi_{k_\alpha}^*$ ,  $\delta \psi_{k_\beta}^*$  são independentes, obtemos das equações (1.3.20), o seguinte conjunto de equações:

$$\left\{ h + \sum_{\ell=1}^p (J_{\ell_\alpha} - K_{\ell_\alpha}) + \sum_{\ell=1}^q J_{\ell_\beta} \right\} \psi_{k_\alpha} = \sum_{\ell=1}^p \epsilon_{k_\alpha \ell_\alpha} \psi_{\ell_\alpha} \quad (1.3.21.a)$$

$$\left\{ h^* + \sum_{\ell=1}^p (J_{\ell_\alpha}^* - K_{\ell_\alpha}^*) + \sum_{\ell=1}^q J_{\ell_\beta}^* \right\} \psi_{k_\alpha}^* = \sum_{\ell=1}^p \epsilon_{\ell_\alpha k_\alpha} \psi_{\ell_\alpha}^* \quad (1.3.21.b)$$



$$\left\{ h + \sum_{\ell=1}^q (J_{\ell\beta} - K_{\ell\beta}) + \sum_{\ell=1}^p J_{\ell\alpha} \right\} \psi_{k\beta} = \sum_{\ell=1}^q \epsilon_{k\beta\ell\beta} \psi_{\ell\beta} \quad (1.3.21.c)$$

$$\left\{ h^* + \sum_{\ell=1}^q (J_{\ell\beta}^* - K_{\ell\beta}^*) + \sum_{\ell=1}^p J_{\ell\alpha}^* \right\} \psi_{k\beta}^* = \sum_{\ell=1}^q \epsilon_{\ell\beta k\beta} \psi_{\ell\beta}^* \quad (1.3.21.d)$$

Tomando o complexo conjugado da equação (1.3.21.b) e subtraindo-a da equação (1.3.21.a), tomando o complexo conjugado da equação (1.3.21.d) e subtraindo-a da equação (1.3.21.c), temos:

$$\sum_{\ell=1}^p \psi_{\ell\alpha} (\epsilon_{k\alpha\ell\alpha} - \epsilon_{\ell\alpha k\alpha}^*) = 0 \quad \text{e} \quad \sum_{\ell=1}^q \psi_{\ell\beta} (\epsilon_{k\beta\ell\beta} - \epsilon_{\ell\beta k\beta}^*) = 0 \quad (1.3.22)$$

respectivamente. Desde que os MOs  $\psi_{\ell\alpha}$  e  $\psi_{\ell\beta}$  são linearmente independentes, as equações (1.3.22) sã serão satisfeitas se,

$$\epsilon_{k\alpha\ell\alpha} = \epsilon_{\ell\alpha k\alpha}^* \quad \text{e} \quad \epsilon_{k\beta\ell\beta} = \epsilon_{\ell\beta k\beta}^* \quad (1.3.23)$$

As equações (1.3.23) permitem organizar os multiplicadores indeterminados, formando matrizes hermitianas  $\epsilon_{\alpha}$  e  $\epsilon_{\beta}$ . Com as equações (1.3.23), vemos que as equações (1.3.21) reduzem-se a duas, dada a equivalência da equação (1.3.21.a) com a equação (1.3.21.b) e da equação (1.3.21.c) com a equação (1.3.21.d).

Definindo os operadores  $F^{\alpha}$  e  $F^{\beta}$  como,

$$F^{\alpha} = h + \sum_{\ell=1}^p (J_{\ell\alpha} - K_{\ell\alpha}) + \sum_{\ell=1}^q J_{\ell\beta} \quad (1.3.24.a)$$

e

$$F^{\beta} = h + \sum_{\ell=1}^q (J_{\ell\beta} - K_{\ell\beta}) + \sum_{\ell=1}^p J_{\ell\alpha} \quad (1.3.24.b)$$

reescrevemos as equações (1.3.21), na forma:

$$F^{\alpha} \psi_{k\alpha} = \sum_{\ell=1}^p \epsilon_{k\alpha\ell\alpha} \psi_{\ell\alpha} \quad , \quad k=1, \dots, p \quad (1.3.25.a)$$

$$F^{\beta} \psi_{k\beta} = \sum_{\ell=1}^q \epsilon_{k\beta\ell\beta} \psi_{\ell\beta} \quad , \quad k=1, \dots, q \quad (1.3.25.b)$$

Estas são as equações Hartree-Fock para o problema não-restrito.

O fato das matrizes  $\epsilon_\alpha$  e  $\epsilon_\beta$  dos multiplicadores indeterminados serem hermitianas, nos permite colocar estas equações numa forma mais adequada aos cálculos, como segue: consideremos o conjunto das  $n$  funções ( $n=p+q$ ),  $\psi_{k_\alpha}$  e  $\psi_{k_\beta}$  e definamos o vetor,

$$\psi = (\psi_{1_\alpha}, \dots, \psi_{p_\alpha}, \psi_{1_\beta}, \dots, \psi_{q_\beta}) \equiv (\psi_\alpha, \psi_\beta).$$

Definamos também o operador  $F$ ,

$$F\psi = (F^\alpha \psi_{1_\alpha}, \dots, F^\alpha \psi_{p_\alpha}, F^\beta \psi_{1_\beta}, \dots, F^\beta \psi_{q_\beta}) \equiv (F^\alpha \psi_\alpha, F^\beta \psi_\beta)$$

e uma matriz  $\epsilon$ , como:

$$F\psi = (F^\alpha \psi_\alpha, F^\beta \psi_\beta) = \psi \epsilon = (\psi_\alpha, \psi_\beta) \left[ \begin{array}{c|c} \epsilon_{p \times p}^\alpha & 0 \\ \hline 0 & \epsilon_{q \times q}^\beta \end{array} \right]. \quad (1.3.26)$$

Seja uma transformação unitária  $U$ ,

$$U = \left[ \begin{array}{c|c} U_{p \times p}^\alpha & 0 \\ \hline 0 & U_{q \times q}^\beta \end{array} \right], \quad (1.3.27)$$

onde  $U^\alpha$  e  $U^\beta$ , são transformações unitárias sobre os vetores  $\psi_\alpha$  e  $\psi_\beta$ . Logo,  $U^{\alpha+} U^\alpha = I^\alpha$ ,  $U^{\beta+} U^\beta = I^\beta$  e  $U^+ U = I$ , onde  $I$  designa a matriz identidade. Por essa transformação, novos MOs serão dados por:

$$\psi' = \psi U = (\psi_\alpha U^\alpha, \psi_\beta U^\beta) \quad (1.3.28)$$

e não haverá mistura entre funções  $\psi_{k_\alpha}$  e  $\psi_{k_\beta}$ . Os Operadores  $\sum_{\ell} J_{\ell \xi}$  e  $\sum_{\ell} K_{\ell \xi}$ , têm a mesma forma, quando definidos em termos do vetor  $\psi$  e quando em termos de  $\psi'$  (vide Apêndice A). Seja também a matriz transformada dos multiplicadores,  $\epsilon'$ ,

$$\epsilon' = U^+ \epsilon U. \quad (1.3.29)$$

A invariância da forma dos operadores  $\sum_{\ell}^J l_{\ell}$  e  $\sum_{\ell}^K l_{\ell}$ , as definições de  $\mathbf{U}$  e  $\epsilon'$  e a transformação dada pela equação (1.3.28), permitem escrever,

$$F' \psi' = (F^{\alpha'} \psi'_{\alpha}, F^{\beta'} \psi'_{\beta}) = (\psi'_{\alpha}, \psi'_{\beta}) \begin{bmatrix} \epsilon^{\alpha'} & 0 \\ 0 & \epsilon^{\beta'} \end{bmatrix} \quad (1.3.29.a)$$

$$\text{onde, } \epsilon^{\alpha'} = \mathbf{U}^{\alpha+} \epsilon^{\alpha} \mathbf{U}^{\alpha} \text{ e } \epsilon^{\beta'} = \mathbf{U}^{\beta+} \epsilon^{\beta} \mathbf{U}^{\beta}. \quad (1.3.30)$$

Então, como as matrizes  $\epsilon^{\alpha}$  e  $\epsilon^{\beta}$  são hermitianas, existem transformações unitárias  $\mathbf{U}^{\alpha}$  e  $\mathbf{U}^{\beta}$ , que as diagonalizam. Portanto, podemos escrever as equações (1.3.25) como,

$$F^{\alpha} \psi_{k_{\alpha}} = \epsilon_{k_{\alpha}} \psi_{k_{\alpha}}, \quad k=1, \dots, p \quad (1.3.31.a)$$

$$F^{\beta} \psi_{k_{\beta}} = \epsilon_{k_{\beta}} \psi_{k_{\beta}}, \quad k=1, \dots, p \quad (1.3.31.b)$$

que é a forma diagonal das equações Hartree-Fock.

Verifiquemos como se transforma o produto antissimetrizado  $|\phi_s\rangle$ , sob a transformação  $\mathbf{U}$ : - em geral, se submetemos os MSOs a uma transformação  $\mathbf{A}$ , isto é,  $\phi' = \phi \mathbf{A}$ , então  $|\phi'_s\rangle = |\phi_s\rangle \det(\mathbf{A})$ . Introduzindo a notação matricial  $\alpha \equiv (\beta)$  e  $\beta \equiv (\beta)$ , para as funções de spin  $\alpha$  e  $\beta$ , o vetor  $\phi$  dos MSOs, pode ser escrito como:

$$\phi = (\psi_{1_{\alpha}}^{\alpha}, \dots, \psi_{p_{\alpha}}^{\alpha}, \psi_{1_{\beta}}^{\beta}, \dots, \psi_{q_{\beta}}^{\beta}) = (\psi_{\alpha} \otimes \alpha, \psi_{\beta} \otimes \beta)$$

onde  $\otimes$ , indica o produto direto de matrizes. Considerando o vetor  $\phi'$ , construído com os vetores  $\psi'_{\alpha}$  e  $\psi'_{\beta}$ , obtidos dos vetores  $\psi_{\alpha}$  e  $\psi_{\beta}$  pelas transformações  $\mathbf{U}^{\alpha}$  e  $\mathbf{U}^{\beta}$  respectivamente, obtemos o seguinte resultado:

$$\phi' = (\psi'_{\alpha} \otimes \alpha, \psi'_{\beta} \otimes \beta)$$

$$\begin{aligned}
&= ((\psi_\alpha U^\alpha) \otimes \alpha, (\psi_\beta U^\beta) \otimes \beta) \\
&= ((\psi_\alpha \otimes \alpha) U^\alpha, (\psi_\beta \otimes \beta) U^\beta) \\
&= (\phi_\alpha U^\alpha, \phi_\beta U^\beta) \\
&= \phi U
\end{aligned}$$

Como  $U$  é unitária,  $\det(U) = 1$ ; assim por essa transformação sobre os MSOs,

$$|\phi'_s\rangle = |\phi_s\rangle \det(U),$$

continua satisfazendo a condição de normalização,

$$\langle \phi'_s | \phi'_s \rangle = 1$$

e tal resultado mostra que a utilização da forma diagonal das equações Hartree-Fock, não constitui perda de generalidade do problema.

O método adotado para resolver essas equações, é um procedimento iterativo, que pode ser descrito como segue: consideramos os operadores  $F^\alpha$  e  $F^\beta$  como definindo dois problemas de pseudo-autovalor acoplados e realizamos as etapas seguintes:

1. Com  $n$  funções  $\psi_{k_\alpha}$  e  $\psi_{k_\beta}$ , tentativas iniciais, formamos os operadores  $F^\alpha$  e  $F^\beta$ .
2. Resolvem-se as equações de autovalor resultantes, escolhem-se os  $p$  e  $q$  autovetores de  $F^\alpha$  e  $F^\beta$ , correspondentes aos autovalores  $\epsilon_{k_\alpha}$  e  $\epsilon_{k_\beta}$  mais baixos e retoma-se o processo em 1.
3. Os ciclos repetem-se, até a concordância entre as soluções  $\psi_{k_\alpha}$  e  $\psi_{k_\beta}$  de um ciclo, com as do ciclo anterior, dentro de alguma tolerância pré-estabelecida.

As soluções encontradas têm as propriedades gerais seguintes:

- a. Todos os autovalores de  $F^\alpha$  e  $F^\beta$  são reais, uma vez que  $F^\alpha$  e  $F^\beta$  são hermitianos.
- b. Os autovetores de  $F^\alpha$  e  $F^\beta$  constituem conjuntos ortonormais.
- c. As funções  $\psi_{k_\alpha}$  e  $\psi_{k_\beta}$  podem sempre ser escolhidas reais.

Outras propriedades, relativas às simetrias, são discutidas por Nesbet e outros (32).

### 1.3.b - Hartree-Fock Restrito

O problema de camada fechada é definido fazendo todos os MOs, associados a ambas as funções de spin  $\alpha$  e  $\beta$ . Isso significa que definimos o vetor  $\phi$  dos MSOs, como sendo,

$$\phi = \psi \otimes \eta, \text{ com } \psi = (\psi_1, \dots, \psi_n) \text{ e } \eta = (\alpha, \beta)$$

Daí,

$$\phi = (\psi_1\alpha, \psi_1\beta, \psi_2\alpha, \psi_2\beta, \dots, \psi_n\alpha, \psi_n\beta).$$

Isso impõe que os sistemas tratáveis por esse esquema, devem ter um número par de elétrons. Neste caso o problema variacional nos conduz à equações de condição mais simples que podem, como mostra Roothaan (1), sem perda de generalidade, serem postas como antes, em uma forma diagonal:

$$F\psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad i=1, \dots, n \quad (1.3.32.a)$$

com os MOs  $\psi_i$  satisfazendo as condições da ortonormalização,

$$\int \psi_k^*(\mu) \psi_\ell(\mu) dV^\mu = \delta_{k\ell}, \quad k, \ell = 1, \dots, n \quad (1.3.32.c)$$

sendo,

$$F = h + \sum_{i=1}^n (2J_i - K_i). \quad (1.3.32.b)$$

e  $n$  é igual a metade do número de elétrons do sistema em estudo.

Os operadores  $J_i$  e  $K_i$ , são definidos de forma análoga às definições de  $J_{k_\xi}$  e  $K_{k_\xi}$ , dadas nas equações (1.3.15):

$$J_i(\mu)\psi(\mu) = \left\{ \int \psi_i^*(v)\psi_i(v) \frac{1}{r_{\mu v}} dv^v \right\} \psi(\mu) \quad (1.3.33.a)$$

$$K_i(\mu)\psi(\mu) = \left\{ \int \psi_i^*(v)\psi(v) \frac{1}{r_{\mu v}} dv^v \right\} \psi_i(\mu) \quad (1.3.33.b)$$

O procedimento de resolução e as propriedades das soluções, são análogas às correspondentes do caso não restrito e são apresentadas por Roothaan (1),

Os multiplicadores indeterminados das equações (1.3.31 e 1.3.32.a), são chamados de energias orbitais. É possível obter expressões explícitas para as energias orbitais e para a energia eletrônica (em função destas). Para isso, multiplica-se as equações (1.3.31) por  $\psi_{k_\alpha}^*$  e  $\psi_{k_\beta}^*$  e integra-se, donde

$$\int \psi_{k_\xi}^*(\mu) F^\xi(\mu) \psi_{k_\xi}(\mu) dv^\mu = \epsilon_{k_\xi} \int \psi_{k_\xi}^*(\mu) \psi_{k_\xi}(\mu) dv^\mu$$

o que, pelas equações de ortonormalidade dos MOs, equações (1.3.18), nos dá:

$$\epsilon_{k_\xi} = \int \psi_{k_\xi}^*(\mu) F^\xi(\mu) \psi_{k_\xi}(\mu) dv^\mu .$$

E com as expressões (1.3.24) para  $F^\xi$ , segue que,

$$\epsilon_{k_\xi} = \int \psi_{k_\xi}^* h \psi_{k_\xi} dv + \sum_{\ell} \left\{ \int \psi_{k_\xi}^* J_{\ell_\xi} \psi_{k_\xi} dv - \int \psi_{k_\xi}^* K_{\ell_\xi} \psi_{k_\xi} dv \right\} + \sum_{\ell} \int \psi_{k_\xi}^* J_{\ell_\eta} \psi_{k_\xi} dv \quad (1.3.34.a)$$

ou ainda,

$$\epsilon_{k_\xi} = \int \psi_{k_\xi}^* h \psi_{k_\xi} dv + \sum_{\ell} \{ J_{k_\xi \ell_\xi} - K_{k_\xi \ell_\xi} \} + \sum_{\ell} J_{k_\xi \ell_\eta} \quad (1.3.34.b)$$

com,  $\xi, \eta = \alpha$  ou  $\beta$  e  $\xi \neq \eta$ . Por outro lado, com alguns rearran-

jos simples e usando a equação (1.3.34.b), a expressão (1.3.17) da energia eletrônica pode ser escrita como,

$$E = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^p \{ \epsilon_{k\alpha} + \int \psi_{k\alpha}^* h \psi_{k\alpha} dv \} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^q \{ \epsilon_{k\beta} + \int \psi_{k\beta}^* h \psi_{k\beta} dv \} \quad (1.3.35)$$

É oportuno observar, que as duas expressões (1.3.35 e 1.3.17) da energia eletrônica são fornecirão o mesmo valor no final do procedimento iterativo de resolução das equações (1.3.31), isto é, quando se tem atingido a autoconsistência, ou seja, quando se obtém uma solução.

No caso de camada fechada, as expressões (1.3.34) e (1.3.35) tornam-se respectivamente,

$$\epsilon_k = \int \psi_k^* h \psi_k dv + \sum_{\ell=1}^n [2J_{k\ell} - K_{k\ell}] \quad (1.3.36)$$

$$E = \sum_{k=1}^n \{ \epsilon_k + \int \psi_k^* h \psi_k dv \} , \quad (1.3.37)$$

com n igual a metade do número de eletrons.

#### 1.4 - A Aproximação LCAO<sup>(\*)</sup> do Campo Autoconsistente.

Para os sistemas eletrônicos moleculares, devido a ausência de simetria central, como nos problemas atômicos, torna-se impraticável a resolução direta das equações de Hartree-Fock, obtidas anteriormente (1). Assim, introduzimos para representar os MOs, uma combinação linear de funções básicas  $\chi_i$ , centradas em cada átomo que constitui a molécula; essas funções são chamadas orbitais atômicos, AOs<sup>(\*\*)</sup> e têm, em geral, as mes

(\*) Do inglês, "Linear Combination of Atomic Orbitals".

(\*\*) Do inglês, "Atomic Orbitals".

mas características angulares dos orbitais atômicos do átomo de hidrogênio. Definimos então um conjunto de  $m$  AOs, normalizados,

$$\chi = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m) \quad (1.4.1.a)$$

$$\int \chi_\lambda^*(\mu) \chi_\lambda(\mu) dV^\mu = 1 \quad (1.4.1.b)$$

e assim, todos os  $n$  MOs necessários à construção do determinante de Slater, que representa a função de onda do estado fundamental molecular na aproximação de Hartree-Fock, são escritos como:

$$\psi_{k\alpha}(\mu) = \sum_{\lambda=1}^m C_{\lambda k\alpha} \chi_\lambda(\mu) \quad , k=1, \dots, p \quad (1.4.2.a)$$

$$\psi_{k\beta}(\mu) = \sum_{\lambda=1}^m C_{\lambda k\beta} \chi_\lambda(\mu) \quad , k=1, \dots, q \quad (1.4.2.b)$$

onde, uma vez que precisamos construir  $n$  MOs linearmente independentes, devemos ter  $m \geq n$  ( $n=p+q$ ).

Cada das  $n$  equações (1.4.2) define um conjunto de coeficientes  $C_{\lambda k\xi}$ , que por sua vez define um vetor coluna  $\bar{C}_{k\xi}$  (a barra indica o transposto),

$$\bar{C}_{k\xi} = (C_{1k\xi}, C_{2k\xi}, \dots, C_{mk\xi}) \quad (1.4.3.a)$$

$$\psi_{k\xi} = \chi \bar{C}_{k\xi} \quad (1.4.3.b)$$

Os MOs, representados por essas combinações lineares, são chamados de LCAO-MOs. E, de maneira compacta, o conjunto de  $n$  LCAO-MOs, que deveremos determinar, podem ser escritos como,

$$\psi = (\psi_\alpha, \psi_\beta) = \chi \bar{C} \quad (1.4.4)$$

onde a matriz  $\bar{C}$  é



$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11\alpha} & \dots & C_{1p\alpha} & C_{11\beta} & \dots & C_{1q\beta} \\ C_{21\alpha} & \dots & C_{2p\alpha} & C_{21\beta} & \dots & C_{2q\beta} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{m1\alpha} & \dots & C_{mp\alpha} & C_{m1\beta} & \dots & C_{mq\beta} \end{bmatrix}_{m \times n} \quad (1.4.5)$$

Deve-se observar que se o conjunto de funções  $\chi$  fosse um conjunto completo (no sentido matemático do termo), não se estaria introduzindo nenhuma aproximação, além da aproximação de Hartree-Fock (HF). Porém, na prática, utiliza-se um conjunto básico truncado de AOs, e assim introduzem-se aproximações adicionais à aproximação HF anterior. Resulta daí, que a boa escolha do conjunto de  $m$  AOs, para construir os LCAO-MOs, é de fundamental importância para a qualidade dos resultados, quando comparados aos resultados HF.

Com a introdução da base dos AOs, o problema variacional a ser formulado tem como argumentos do funcional, os LCAO-MOs, isto é, os vetores  $\mathbf{C}_{k\xi}$ . Assim, os operadores do problema da secção 1.3, serão substituídos por matrizes, definidas como segue.

$$\begin{aligned} \int \psi_{k\xi}^*(\mu) h(\mu) \psi_{k\xi}(\mu) dv^\mu &= \sum_{\lambda, \sigma=1}^m C_{\lambda k\xi}^* C_{\sigma k\xi} \int \chi_\lambda^*(\mu) h(\mu) \chi_\sigma(\mu) dv^\mu \\ &= \sum_{\lambda, \sigma=1}^m C_{\lambda k\xi}^* C_{\sigma k\xi} h_{\lambda\sigma} \\ &= \mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{h} \mathbf{C}_{k\xi} \end{aligned} \quad (1.4.6)$$

(a cruz indica transposição e conjugação complexa).

Definindo uma matriz  $\mathbf{J}_{\ell_n}$  com elementos dados por:

$$(\mathbf{J}_{\ell_n})_{\lambda\sigma} = \int \chi_\lambda^*(\mu) \mathbf{J}_{\ell_n}(\mu) \chi_\sigma(\mu) dv^\mu \quad (1.4.7.a)$$

e expandindo  $J_{\ell_\eta}(\mu)$ , dado pela equação (1.3.15.a), em termos dos LCAO-MOs, dados nas equações (1.4.2), temos:

$$(\mathbf{J}_{\ell_\eta})_{\lambda\sigma} = \sum_{\lambda',\sigma'=1}^m C_{\lambda',\ell_\eta}^* C_{\sigma',\ell_\eta} \iint \chi_{\lambda'}^*(\mu) \chi_{\lambda'}^*(\nu) \chi_{\sigma'}(\mu) \chi_{\sigma'}(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} dv^{\mu\nu} \quad (1.4.7.b)$$

ou ainda,

$$(\mathbf{J}_{\ell_\eta})_{\lambda\sigma} = \sum_{\lambda',\sigma'=1}^m C_{\lambda',\ell_\eta}^* I_{\lambda',\sigma'} C_{\sigma',\ell_\eta} = \mathbf{C}_{\ell_\eta}^+ \mathbf{I} \mathbf{C}_{\ell_\eta} \quad (1.4.7.c)$$

onde fica explícita a dependência em  $\mathbf{C}_{\ell_\eta}$ , dos elementos da matriz  $\mathbf{J}_{\ell_\eta}$ . Multiplicando a equação (1.4.7.c) por  $C_{\lambda k_\xi}^* C_{\sigma k_\xi}$  e somando sobre  $\lambda$  e  $\sigma$  encontramos

$$\sum_{\lambda,\sigma=1}^m C_{\lambda k_\xi}^* (\mathbf{J}_{\ell_\eta})_{\lambda\sigma} C_{\sigma k_\xi} = \mathbf{C}_{k_\xi}^+ \mathbf{J}_{\ell_\eta} (\mathbf{C}_{\ell_\eta}) \mathbf{C}_{k_\xi}, \quad \xi, \eta = \alpha, \beta \quad (1.4.7.d)$$

Analogamente, definindo uma matriz  $\mathbf{K}_{\ell_\xi}$  com elementos dados por,

$$(\mathbf{K}_{\ell_\xi})_{\lambda\sigma} = \int \chi_{\lambda'}^*(\mu) \kappa_{\ell_\xi}(\mu) \chi_{\sigma'}(\mu) dv^\mu \quad (1.4.8.a)$$

e expandindo  $\kappa_{\ell_\xi}(\mu)$ , dado pela equação (1.3.15.b), em termos dos LCAO-MOs, dados nas equações (1.4.2), temos:

$$(\mathbf{K}_{\ell_\xi})_{\lambda\sigma} = \sum_{\lambda',\sigma'=1}^m C_{\lambda',\ell_\xi}^* C_{\sigma',\ell_\xi} \iint \chi_{\lambda'}^*(\mu) \chi_{\lambda'}^*(\nu) \chi_{\sigma'}(\mu) \chi_{\sigma'}(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} dv^{\mu\nu} \quad (1.4.8.b)$$

ou ainda,

$$(\mathbf{K}_{\ell_\xi})_{\lambda\sigma} = \sum_{\lambda',\sigma'=1}^m C_{\lambda',\ell_\xi}^* I_{\lambda',\sigma'}^t C_{\sigma',\ell_\xi} = \mathbf{C}_{\ell_\xi}^+ \mathbf{I}^t \mathbf{C}_{\ell_\xi}, \quad (1.4.8.c)$$

onde a integral  $I_{\lambda',\sigma'}^t$ , comparada com  $I_{\lambda',\sigma'}$ , apresenta as funções  $\chi_{\sigma'}$  e  $\chi_{\lambda'}$ , permutadas. Multiplicando a equação (1.4.8.c) por  $C_{\lambda k_\xi}^* C_{\sigma k_\xi}$  e somando sobre  $\lambda$  e  $\sigma$ , encontramos

$$\sum_{\lambda,\sigma=1}^m C_{\lambda k_\xi}^* (\mathbf{K}_{\ell_\xi})_{\lambda\sigma} C_{\sigma k_\xi} = \mathbf{C}_{k_\xi}^+ \mathbf{K}_{\ell_\xi} (\mathbf{C}_{\ell_\xi}) \mathbf{C}_{k_\xi}, \quad \xi = \alpha, \beta. \quad (1.4.8.d)$$

As expressões (1.4.6, 1.4.7.d e 1.4.8.d), são as integrais da-

das, respectivamente nas equações (1.3.14, 1.3.13.a e 1.3.13.b), quando essas últimas são reescritas em termos dos LCAO-MOs. Assim o funcional energia eletrônica da equação (1.3.17) é reescrito em termos dos  $\mathbf{C}_{k\xi}$  como

$$E = \sum_{k=1}^p \mathbf{C}_{k\alpha}^+ \mathbf{h} \mathbf{C}_{k\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{k,\ell=1}^p \{ \mathbf{C}_{\ell\alpha}^+ \mathbf{J}_{\ell\alpha} \mathbf{C}_{k\alpha} - \mathbf{C}_{k\alpha}^+ \mathbf{K}_{\ell\alpha} \mathbf{C}_{k\alpha} \} + \frac{1}{2} \sum_{k,\ell=1}^{p,q} \mathbf{C}_{k\alpha}^+ \mathbf{J}_{\ell\beta} \mathbf{C}_{k\alpha} \\ + \sum_{k=1}^q \mathbf{C}_{k\beta}^+ \mathbf{h} \mathbf{C}_{k\beta} + \frac{1}{2} \sum_{k,\ell=1}^q \{ \mathbf{C}_{k\beta}^+ \mathbf{J}_{\ell\beta} \mathbf{C}_{k\beta} - \mathbf{C}_{k\beta}^+ \mathbf{K}_{\ell\beta} \mathbf{C}_{k\beta} \} + \frac{1}{2} \sum_{k,\ell=1}^{q,p} \mathbf{C}_{k\beta}^+ \mathbf{J}_{\ell\alpha} \mathbf{C}_{k\beta} . \quad (1.4.9)$$

Correspondentemente, as equações de condição (1.3.18) são agora em termos dos LCAO-MOs, dadas por,

$$\int \psi_{k\xi}^*(\mu) \psi_{\ell\xi}(\mu) d\nu^\mu = \sum_{\lambda,\sigma=1}^m \mathbf{C}_{\lambda k\xi}^* \mathbf{C}_{\sigma k\xi} \int \chi_\lambda^*(\mu) \chi_\sigma(\mu) d\nu^\mu \\ = \mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{S} \mathbf{C}_{\ell\xi} = \delta_{k\xi\ell\xi} \quad , \quad \xi = \alpha, \beta \quad , \quad (1.4.10)$$

onde  $\mathbf{S}$  é a matriz das integrais de superposição dos AOs.

Para encontrar as equações de condição, todos os passos realizados na secção 1.3 podem ser seguidos, sem modificações essenciais. As matrizes  $\mathbf{h}$ ,  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{J}$  e  $\mathbf{K}$  são hermitianas, como pode ser visto das suas definições; os incrementos nos argumentos na forma LCAO, são dados por,

$$\delta \psi_{k\xi} = \sum_{\lambda=1}^m \delta \mathbf{C}_{\lambda k\xi} \chi_\lambda \quad ,$$

e as funções  $\chi$  são fixas. Assim, as variações das integrais dadas nas equações (1.4.6, 1.4.7.d, 1.4.8.d e 1.4.10), correspondentes às equações (1.3.20.a, 1.3.20.b, 1.3.20.c e 1.3.20.d), são:

$$\delta (\mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{h} \mathbf{C}_{k\xi}) = \delta \mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{h} \mathbf{C}_{k\xi} + \mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{h} \delta \mathbf{C}_{k\xi} \quad (1.4.11.a)$$

$$\delta (\mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{S} \mathbf{C}_{\ell\xi}) = \delta \mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{S} \mathbf{C}_{\ell\xi} + \mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{S} \delta \mathbf{C}_{\ell\xi} \quad (1.4.11.b)$$

$$\delta(\mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{J}_{l\eta} \mathbf{C}_{k\xi}) = \delta\mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{J}_{l\eta} \mathbf{C}_{k\xi} + \delta\mathbf{C}_{l\eta}^+ \mathbf{J}_{k\xi} \mathbf{C}_{l\eta} + \mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{J}_{l\eta} \delta\mathbf{C}_{k\xi} + \mathbf{C}_{l\eta}^+ \mathbf{J}_{k\xi} \delta\mathbf{C}_{l\eta} \quad (1.4.11.c)$$

$$\delta(\mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{J}_{k\xi} \mathbf{C}_{k\xi}) = \delta\mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{J}_{l\eta} \mathbf{C}_{k\xi} + \delta\mathbf{C}_{l\eta}^+ \mathbf{J}_{k\xi} \mathbf{C}_{l\eta} + \mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{J}_{l\eta} \delta\mathbf{C}_{k\xi} + \mathbf{C}_{l\eta}^+ \mathbf{J}_{k\xi} \delta\mathbf{C}_{l\eta} \quad (1.4.11.d)$$

Introduzindo os multiplicadores indeterminados  $-\varepsilon_{k\xi} l_{\xi}$ , usando a hermiticidade das matrizes  $\mathbf{S}, \mathbf{h}, \mathbf{J}$  e  $\mathbf{K}$  e observando que os incrementos  $\delta\mathbf{C}_{k\alpha}^+$ ,  $\delta\mathbf{C}_{k\beta}^+$ ,  $\delta\mathbf{C}_{k\alpha}$  e  $\delta\mathbf{C}_{k\beta}$  são independentes, obtemos:

$$\mathbf{F}^{\alpha} \mathbf{C}_{k\alpha} = \sum_{l=1}^p \mathbf{S} \mathbf{C}_{l\alpha} \varepsilon_{l\alpha} k_{\alpha} \quad , \quad k=1, \dots, p \quad (1.4.12.a)$$

$$\mathbf{F}^{\beta} \mathbf{C}_{k\beta} = \sum_{l=1}^q \mathbf{S} \mathbf{C}_{l\beta} \varepsilon_{l\beta} k_{\beta} \quad , \quad k=1, \dots, q \quad (1.4.12.b)$$

onde

$$\mathbf{F}^{\alpha} = \mathbf{h} + \sum_{k=1}^p (\mathbf{J}_{k\alpha} - \mathbf{K}_{k\alpha}) + \sum_{k=1}^q \mathbf{J}_{k\beta} \quad (1.4.13.a)$$

$$\mathbf{F}^{\beta} = \mathbf{h} + \sum_{k=1}^q (\mathbf{J}_{k\beta} - \mathbf{K}_{k\beta}) + \sum_{k=1}^p \mathbf{J}_{k\alpha} \quad (1.4.13.b)$$

Como na secção 1.3, os multiplicadores indeterminados constituem uma matriz hermitiana. É possível mostrar também que as matrizes  $\mathbf{F}^{\alpha}$  e  $\mathbf{F}^{\beta}$  têm a mesma forma se submetermos os LCAO-MOs a transformações unitárias (vide apêndice A). As condições de normalização do determinante formado com os LCAO-MOs e a ortonormalidade dos LCAO-MOs é preservada por transformações unitárias sobre estes e assim pode-se, sem perda de generalidade, reescrever as equações (1.4.12) como,

$$\mathbf{F}^{\alpha} \mathbf{C}_{k\alpha} = \varepsilon_{k\alpha} \mathbf{S} \mathbf{C}_{k\alpha} \quad , \quad k=1, \dots, p \quad (1.4.14.a)$$

$$\mathbf{F}^{\beta} \mathbf{C}_{k\beta} = \varepsilon_{k\beta} \mathbf{S} \mathbf{C}_{k\beta} \quad , \quad k=1, \dots, q \quad (1.4.14.b)$$

Essa é a forma diagonal das equações Hartree-Fock

na aproximação LCAO, para o problema não-restrito. Essas são, como na secção 1.3, acopladas pelos termos  $\sum_{k=1}^q \mathbf{J}_{k\beta}$  em  $F^\alpha$  e  $\sum_{k=1}^p \mathbf{J}_{k\alpha}$  em  $F^\beta$ . Introduzindo a notação

$$\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle = \iint \chi_\mu^*(1) \chi_\lambda^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_\nu(1) \chi_\sigma(2) d\mathbf{v}^{12} \quad (1.4.14.c)$$

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^*(1) h(1) \chi_\nu(1) d\mathbf{v}^1 \quad (1.4.14.d)$$

para as integrais de correlação eletrônica e integrais do caroço molecular, definindo a matriz de população (33)

$$P_{\mu\nu}^\xi = \sum_k C_{\mu k_\xi}^* C_{\nu k_\xi} \quad , \quad \xi = \alpha, \beta \quad , \quad (1.4.15.a)$$

e usando as definições dos elementos das matrizes  $h$ ,  $\mathbf{J}$  e  $\mathbf{K}$ , dados nas equações (1.4.6, 1.4.7.b e 1.4.8.b), obtemos os elementos das matrizes  $F^\alpha$  e  $F^\beta$ , dadas nas equações (1.4.13), como:

$$F_{\mu\nu}^\xi = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda, \sigma=1}^m \{ (P_{\lambda\sigma}^\xi + P_{\lambda\sigma}^\eta) \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle - P_{\lambda\sigma}^\xi \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle \} \quad , \quad (1.4.15.b)$$

com  $\xi, \eta = \alpha, \beta$  e  $\xi \neq \eta$ .

A maneira de resolver as equações (1.4.14) é similar ao caso HF. Devemos contudo, ressaltar algumas diferenças. No caso HF, para iniciar cada ciclo, as funções são fornecidas numericamente. No método LCAO-MO, em cada ciclo do procedimento de resolução autoconsistente, são fornecidos os valores das componentes dos  $p$  vetores  $\mathbb{C}_{k_\alpha}$  e  $q$  vetores  $\mathbb{C}_{k_\beta}$ . Pode-se iniciar o processo com os vetores  $\mathbb{C}_{k_\alpha}^0$  e  $\mathbb{C}_{k_\beta}^0$ , soluções do problema sem correlação coulombiana, isto é, os  $n = p+q$  autovetores correspondentes aos  $n$  autovalores  $\epsilon_k^0$  mais baixos, da equação

$$h\mathbb{C}_k^0 = \epsilon_k^0 \mathbf{S} \mathbb{C}_k^0 \quad .$$

É possível (vide Apêndice B) transformar as equações (1.4.14), num problema típico de autovalor, eliminando a matriz  $\mathbf{S}$  do lado

direito das equações.

As propriedades das soluções, enumeradas para o caso HF, são válidas também para a aproximação LCAO das equações HF. Para o problema de camada fechada, tem-se a forma LCAO correspondente das equações (1.3.32.a e 1.3.32.c), a saber,

$$\mathbf{F} \mathbf{C}_k = \epsilon_k \mathbf{S} \mathbf{C}_k \quad , \quad k=1, \dots, n \quad (1.4.16.a)$$

e

$$\mathbf{C}_k^+ \mathbf{S} \mathbf{C}_\ell = \delta_{k\ell} \quad , \quad k, \ell=1, \dots, n \quad (1.4.16.d)$$

onde,  $n$  é igual a metade do número de elétrons e

$$\mathbf{F} = \mathbf{h} + \sum_{i=1}^n (2\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i) \quad (1.4.16.b)$$

As matrizes  $\mathbf{J}$  e  $\mathbf{K}$  são as correspondentes aos operadores coulombianos e de troca, definidos nas equações (1.3.33). Os elementos da matriz  $\mathbf{F}$  são mais simplifadamente escritos, neste caso, como

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda, \sigma=1}^m P_{\lambda\sigma} \{2\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle - \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle\} \quad (1.4.16.c)$$

O procedimento de resolução e as propriedades das soluções, são análogas às correspondentes do caso não restrito e são dadas na referência (1). Para se obter a expressão das energias orbitais e da energia eletrônica multiplica-se as equações (1.4.14) à esquerda, por  $\mathbf{C}_{k\alpha}^+$  e  $\mathbf{C}_{k\beta}^+$  e, usando as condições de ortonormalidade dos LCAO-MOs, dadas nas equações (1.4.10), tem-se:

$$\mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{F}_{k\xi} \mathbf{C}_{k\xi} = \epsilon_{k\xi} \mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{S} \mathbf{C}_{k\xi} = \epsilon_{k\xi} \quad ,$$

ou com  $\mathbf{F}_\xi$  dado pela

$$\epsilon_{k\xi} = \mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{h} \mathbf{C}_{k\xi} + \sum_k \{ \mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{J}_{k\xi} \mathbf{C}_{k\xi} - \mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{K}_{k\xi} \mathbf{C}_{k\xi} \} + \sum_\ell \mathbf{C}_{k\xi}^+ \mathbf{J}_{\ell\eta} \mathbf{C}_{k\xi} \quad , \quad \eta \neq \xi \quad (1.4.17)$$

A energia eletrônica é então obtida, rearranjando termos na

equação (1.4.9) e usando a equação (1.4.17), o que nos dá,

$$E = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^p \{ \epsilon_{k\alpha} + \mathbb{C}_{k\alpha}^+ \mathbf{h} \mathbb{C}_{k\alpha} \} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^q \{ \epsilon_{k\beta} + \mathbb{C}_{k\beta}^+ \mathbf{h} \mathbb{C}_{k\beta} \} \quad (1.4.18)$$

Para o problema da camada fechada, tem-se, correspondendo à equação (1.4.17), a expressão

$$\epsilon_k = \mathbb{C}_k^+ \mathbf{h} \mathbb{C}_k + \sum_{\ell=1}^n \mathbb{C}_k^+ (2\mathbf{J}_\ell - \mathbf{K}_\ell) \mathbb{C}_k \quad (1.4.19)$$

o que possibilita escrever energia eletrônica

$$E = \sum_{k=1}^n \mathbb{C}_k^+ \mathbf{h} \mathbb{C}_k + \sum_{k,\ell=1}^n \{ 2\mathbb{C}_k^+ \mathbf{J}_k \mathbb{C}_k - \mathbb{C}_k^+ \mathbf{K}_k \mathbb{C}_k \} \quad (1.4.20.a)$$

como

$$E = \sum_{k=1}^n \{ \epsilon_k + \mathbb{C}_k^+ \mathbf{h} \mathbb{C}_k \} . \quad (1.4.20.b)$$

Finalizando este capítulo, apresentamos um comentário sobre o uso das equações (1.4.14). Com efeito, apesar destas viabilizarem, sob diversos aspectos, o cálculo da aproximação Hartree-Fock do estado fundamental dos sistemas eletrônicos moleculares, ainda persistem dificuldades grandes para usá-las sem aproximações adicionais em moléculas maiores. A principal dessas dificuldades é o cálculo das integrais  $\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle$ . O número dessas integrais cresce com a quarta potência do número de funções básicas, os AOs. Essas integrais podem envolver um, dois, três e quatro centros. A menos das integrais de um centro, os procedimentos de cálculo das integrais são complicados e não muito rápidos, do ponto de vista computacional (34). Assim, esquemas de cálculo que, com sucesso, evitam alguns desses cálculos de integrais são usados. Existem diversos esquemas aproximados na literatura e podem ser revisados na referência (9).

CAPÍTULO 2 - A RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN PARA O PROBLEMA DE CAMADA FECHADA.

2.1 - Introdução

Conquanto na literatura, o procedimento de resolução da equação de Hartree-Fock-Roothaan (HFR), como descrito no Capítulo 1, seja adotado universalmente, existem alguns pontos que, julgamos, merecem algumas observações. Em primeiro lugar, como tem sido observado, a equação HFR é não-linear (2, 3, 4, 5). Isso pode ser visto diretamente do fato de ser ela, equação de condição para a ocorrência de extremos de uma função, como mostraremos no Capítulo 3. Com efeito, essa é em geral, uma característica de todo problema envolvendo a determinação de pontos extremos de uma função e somente para formas particulares da função e dos vínculos funcionais, é que se pode obter um sistema de equações lineares. A implicação imediata disso, é que o problema admite em princípio múltiplas soluções. Essa não-linearidade, na forma como Roothaan expõe o problema (21), isto é, apresentando-o como um problema de autovalor, aparece na dependência do operador de Hartree-Fock-Roothaan, das soluções do problema, o que conduz a um problema de pseudo-autovalor. As múltiplas soluções devem portanto, na forma de Roothaan, manifestar-se como múltiplos operadores de Hartree-Fock "convergidos", ou dito de outra maneira, diversas soluções autoconsistentes. Em segundo, o procedimento iterativo usual para o problema de pseudo-autovalor, baseado numa regra de ordenamento fixa (a de tomar para iniciar cada ciclo, os autovetores correspondentes aos autovalores mais baixos, do ciclo anterior), não parece permitir



a convergência para as outras soluções possíveis. Além disso, mesmo que estejamos interessados somente na solução que fornece a energia mais baixa (que seja o mínimo absoluto), não existe, de nosso conhecimento, nenhuma prova geral, ou mesmo condições gerais, exceto no caso de partículas não interagentes, que nos indique que um procedimento de resolução como o usual, nos conduz a tal solução. Isso deveria colocar a questão da obtenção das outras soluções com algum destaque, mas não é o que ocorre. Existe na literatura, uma tendência, pelo menos ao nível de linguagem, de identificação entre o conceito de campo autoconsistente e o método iterativo particular usual de resolução da equação HFR. Entretanto, pode haver outros métodos de determinação das soluções HFR. É assim oportuno observar, que toda solução obtida da equação HFR por qualquer procedimento é uma solução autoconsistente, no sentido que é solução (LCAD-MOs) de uma partícula num campo médio, determinada consistentemente com o campo que a gera. Se determinado método de resolver o problema HFR, permite ou não a convergência para determinadas soluções, isso dependerá das características do algoritmo iterativo utilizado. Não podemos então privilegiar nenhuma solução pela escolha do método utilizado em obtê-la, mas somente pelo fato dela corresponder a um ponto de mínimo, da superfície determinada pela função energia eletrônica e fornecer a energia mais baixa. Esse é de fato o único critério de escolha possível, uma vez que buscamos o estado fundamental. As demais soluções, além daquela que constroi o determinante correspondente à aproximação HFR do estado fundamental, prestam-se em princípio, para construir aproximações das demais soluções da equação estacionária

de Schrödinger, isto é, estados excitados (2,23). Não discutiremos neste trabalho esse último aspecto.

Motivados pela multiplicidade e estabilidade de soluções do método Hartree-Fock-Roothaan, desenvolvemos um método que permite determinar, em princípio, todas as soluções de extremo da função energia eletrônica do problema Hartree-Fock-Roothaan restrito. O método permite assim exibir outras soluções da equação HFR, possibilitando-nos uma análise da superfície de energia e permitindo assim, algum esclarecimento das questões relacionadas com a convergência e comportamento oscilatório do procedimento iterativo usual.

Na secção seguinte desenvolveremos o nosso método para o caso "ab initio" e para a aproximação CNDO e na secção 2.3 teceremos algumas considerações gerais.

## 2.2 - Um Método Novo de Resolução da Equação de Hartree-Fock-Roothaan.

Na forma apresentada por Roothaan (1), o problema de Hartree-Fock e a sua aproximação, em termos de um conjunto básico de funções, AOs, são tratados como problemas de autovalor. Assim, se o conjunto de funções básicas, os AOs, usado na expansão dos orbitais moleculares, os MOs, for um conjunto completo no sentido matemático do termo, a equação de Hartree-Fock Roothaan será uma representação matricial, na base determinada pelos AOs, da equação de autovalor de Hartree-Fock (35,36). A equação HRF é, nessas condições, a equação HF escrita numa base não ortogonal. Mas a equação HF pode também ser escrita na base constituída pelos seus próprios autovetores. Nessa base "espe-

cial", constituída dos orbitais moleculares, que são ortonormais o operador de Hartree-Fock apresenta-se sob a forma diagonal; a matriz  $\mathbf{S}$  das integrais de superposição (que representa o operador identidade na base arbitrária não ortogonal ( $\underline{1}$ )), apresenta-se na forma usual da matriz identidade,  $\mathbf{1}$ , ou seja  $S_{ij} = \delta_{ij}$ . Podemos escrever então, simbolicamente, as duas formas matriciais infinitas da equação de Hartree-Fock, como:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{F}_{HF} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{C}_{HF} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\epsilon}_{HF} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{C}_{HF} \end{bmatrix} \quad (2.2.1.a)$$

e

$$\begin{bmatrix} \mathbf{F}_{HFR} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{C}_{HFR} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\epsilon}_{HFR} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{S} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{C}_{HFR} \end{bmatrix} \quad (2.2.1.b)$$

As equações (2.2.1.a e b), estão conectadas por uma transformação de base no espaço de Hilbert, envolvendo a matriz  $\mathbf{S}$ . Desde que  $\mathbf{F}$  e  $\mathbf{S}$  são hermitianas e comutam ( $\mathbf{S}$  é o operador identidade), a transformação que efetua a mudança da forma dada na equação (2.2.1.b) para a forma diagonal dada na equação (2.2.1.a) e que, portanto, as diagonaliza simultâneamente, deve ser unitária. Assim, as matrizes  $\boldsymbol{\epsilon}_{HF}$  e  $\boldsymbol{\epsilon}_{HFR}$  dos autovalores devem ser diagonais e iguais, pois que uma transformação unitária deve deixar invariante o espectro de autovalores do operador HF. A matriz  $\mathbf{C}_{HFR}$  na equação (2.2.1.b), tem por colunas os coeficientes da expansão dos orbitais moleculares, na base de AOs,

$$\psi_{\mu'} = \sum_{\mu} C_{\mu\mu'}^{HFR} \chi_{\mu} \quad (2.2.2.a)$$

Por outro lado, a matriz  $\mathbf{C}_{HF}$  na equação (2.2.1.a), tem por colunas os coeficientes da expansão dos orbitais moleculares, os MOs, neles próprios, i.é,

$$\psi_{\mu'} = \sum_{\nu} C_{\nu\mu'}^{HF} \psi_{\nu} \quad (2.2.2.b)$$

o que dá nesse caso,

$$C_{\nu',\mu'}^{HF} = \delta_{\nu',\mu'} \quad (2.2.2.c)$$

Visto dessa maneira, o problema de determinar os orbitais moleculares, é o problema de diagonalização das matrizes  $F$  e  $S$ , simultaneamente. Este enfoque do problema nos possibilita transformar a equação de pseudo-autovalor HF, em um sistema infinito de equações algébricas não-lineares.

### 2.2.a - O Sistema de Equações Algébricas

Escrevamos a equação de pseudo-autovalor de Hartree-Fock, envolvendo os orbitais moleculares, que deve ser resolvida, como um sistema de equações algébricas: com o operador de Hartree-Fock dado na equação (1.3.32.b), i.é,

$$F = h + \sum_{\gamma=1}^n (2J_{\gamma} - K_{\gamma}) \quad (2.2.3)$$

onde  $n$  é o número de orbitais moleculares ocupados, calculamos os elementos da matriz de  $F_{HF}$ .

$$\langle \mu' | F | \nu' \rangle = \langle \mu' | h | \nu' \rangle + \sum_{\gamma=1}^n \{ 2 \langle \mu' | J_{\gamma} | \nu' \rangle - \langle \mu' | K_{\gamma} | \nu' \rangle \} \quad (2.2.4.a)$$

onde  $|\mu'\rangle$  e  $|\nu'\rangle$  designam os autovetores do operador  $F$  e  $\gamma$  indica desses autovetores os que entram nas definições dos operadores  $J_{\gamma}$  e  $K_{\gamma}$ , isto é, os ocupados. Com as definições de  $J_{\gamma}$  e  $K_{\gamma}$  dadas nas equações (1.3.33.a e b), a equação (2.2.4.a) pode ser reescrita como,

$$\langle \mu' | F | \nu' \rangle = \langle \mu' | h | \nu' \rangle + \sum_{\gamma=1}^n \{ 2 \langle \mu' \gamma | \nu' \gamma \rangle - \langle \mu' \gamma | \gamma \nu' \rangle \} \quad (2.2.4.b)$$

Os orbitais moleculares que desejamos determinar devem assim satisfazer as equações,

$$F_{\mu',\nu'} = \langle \mu' | h | \nu' \rangle + \sum_{\gamma=1}^n \{ 2\langle \mu'\gamma | \nu'\gamma \rangle - \langle \mu'\gamma | \gamma\nu' \rangle \} = 0, \text{ se } \mu' \neq \nu' \quad (2.2.5.a)$$

e

$$S_{\mu',\nu'} = \langle \mu' | \nu' \rangle = \delta_{\mu',\nu'} \quad (2.2.5.b)$$

Dado que as soluções do problema HF são reais, como mostra Roothaan (1), as matrizes  $F$  e  $S$  são simétricas; por conseguinte, o sistema de equações (2.2.5.a e b) restringe-se somente às equações para  $\mu' > \nu'$  (ou  $\mu' < \nu'$ ) nas equações (2.2.5.a) e para  $\mu' \geq \nu'$  (ou  $\mu' \leq \nu'$ ) nas equações (2.2.5.b). As equações (2.2.5) podem ser escritas com o uso da equação (2.2.2.a), como:

$$F_{\mu',\nu'} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu\mu'} C_{\nu\nu'} \langle \mu | h | \nu \rangle + \sum_{\gamma=1}^n \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu\mu'} C_{\lambda\gamma} C_{\nu\nu'} C_{\sigma\gamma} \{ 2\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle - \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle \} = 0 \quad (2.2.6.a)$$

e

$$S_{\mu',\nu'} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu\mu'} C_{\nu\nu'} \langle \mu | \nu \rangle = \delta_{\mu',\nu'} \quad (2.2.6.b)$$

onde os índices sem primas são relativos, como na equação (2.2.2.a), às funções da base não ortogonal arbitrária de AOs.

As equações (2.2.6), constituem um sistema de infinitas equações algébricas, nas infinitas variáveis  $C_{\xi\xi}$ . Introduzimos a aproximação LCAO-MO dos MOs, no sentido definido por Roothaan (1), nas nossas equações (2.2.6), truncando-as. Para isso supomos que  $m$  ( $m \geq n$ ) das funções  $\chi_{\xi}$  de (2.2.2.a), são suficientes para escrever  $m$  orbitais moleculares  $\psi_{\xi}$ , dos quais utilizaremos  $n$ , para construir o determinante de Slater que se busca. A qualidade da aproximação dependerá das funções  $\chi_{\xi}$  escolhidas. Agora, as equações (2.2.6.a) e (2.2.6.b), truncadas dessa maneira, constituem um conjunto de  $m^2$  equações algébricas não-lineares, independentes, do segundo e quarto graus, respectiva-

mente, nas variáveis  $C_{\xi\xi}$ . Dessas,  $(m^2+m)/2$  são da forma das equações (2.2.6.b) e  $(m^2-m)/2$  da forma das equações (2.2.6.a). Os orbitais moleculares  $\psi_{\xi}$ , obtidos dessa maneira, são chamados os LCAO-MOs. A resolução das equações não-lineares (2.2.6), truncadas, deve fornecer em princípio, as várias soluções do problema de camada fechada. Como veremos nas aplicações, a solução de que se obtém pelo procedimento iterativo usual, é uma delas, mas aparecerão outras relacionadas a outros pontos extremos da função  $E$ . As energias orbitais serão os elementos diagonais de  $F$ , que são dados por,

$$F_{\mu,\mu} = \sum_{\nu=1}^m C_{\mu\mu} C_{\nu\mu} \langle \mu | h | \nu \rangle + \sum_{\gamma=1}^n \sum_{\mu\nu\lambda\sigma=1}^m C_{\mu\mu} C_{\lambda\gamma} C_{\nu\mu} C_{\sigma\gamma} \{ 2\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle - \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle \} \quad (2.2.7)$$

com os coeficientes  $C_{\xi\xi}$ , determinados pelas equações (2.2.6), truncadas.

A resolução dessas equações algébricas, é evidentemente numérica, mas não envolve nenhuma regra de ordenamento, como a indicada no Capítulo 1 na descrição do procedimento numérico iterativo usual de resolução da equação HFR. Voltaremos a esse ponto, na discussão dos resultados obtidos nas aplicações.

Cada solução do sistema de equações (2.2.6), é um conjunto de  $m^2$  valores das variáveis  $C_{\xi\xi}$ , isto é,  $m$  vetores  $\mathbb{E}_{\xi}$ . Correspondendo a estes, temos  $m$  energias orbitais dadas por (2.2.7). De cada dessas soluções, existem  $n$  vetores  $\mathbb{E}_{\xi}$  e energias orbitais  $\epsilon_{\xi} = F_{\xi,\xi}$ , que satisfazem a equação HFR, isto é, os LCAO-MOs autoconsistentes (ou ocupados). Esses são precisamente os vetores e energias orbitais,

$$\mathbb{E}_{\xi} \text{ e } \epsilon_{\xi}, \quad \xi' = 1, \dots, n \quad (2.2.8)$$

para cada solução encontrada. Os demais, com  $\xi' = n+1, \dots, m$  são os respectivos orbitais e energias orbitais, virtuais, de cada solução. Os orbitais moleculares autoconsistentes de cada solução, não são necessariamente, os  $n$  correspondentes às  $n$  energias orbitais mais baixas. A solução autoconsistente da equação HFR, obtida com procedimento usual que é dotado de uma regra de ordenamento do tipo em que, cada novo ciclo é iniciado com os  $n$  autovetores mais baixos em energia orbital do ciclo anterior, deve, quando obtida pela presente formulação, ser constituída pelos vetores  $\mathbb{E}_{\xi}$ , correspondentes às energias orbitais  $\varepsilon_{\xi}$ , mais baixas. Isso de fato ocorre, como veremos nas aplicações.

#### 2.2.b - O Sistema de Equações Algébricas na Aproximação CNDO.

O sistema de equações algébricas apresentado na subsecção 2.2.a, é geral e correspondente ao método LCAO-MO "ab initio". É possível no entanto, desenvolver as equações algébricas correspondentes para os métodos aproximativos. Como uma elucidação (e visando aplicações) apresentaremos as equações correspondentes ao método CNDO, que é um dos mais utilizados em cálculos moleculares.

Usaremos a seguinte notação:  $n$  - número de orbitais moleculares ocupados;  $m(k)$  - número de orbitais básicos no  $k$ -ésimo centro;  $n_c$  - número de centros; cada componente do vetor  $\mathbb{E}_{\xi}$ , é indicada com três índices: um do orbital molecular e dois para a função básica, sendo um do centro e outro do orbital básico no centro; as funções básicas são indicadas por  $|\kappa\xi_k\rangle$ , onde  $\xi_k$  é o  $\xi_k$ -ésimo orbital básico, do  $k$ -ésimo centro.

Com essa notação, escrevemos as integrais que são mantidas no cálculo CNDO, seguindo Canuto (37):

i) para os termos do caroço molecular e integrais de superposição, temos:

$$\langle k\xi_k | l\eta_l \rangle = \delta_{kl} \delta_{\xi_k \eta_l} \quad (2.2.9.a)$$

$$\langle k\xi_k | \{-\frac{1}{2} \nabla^2 - V_k\} | k\xi_k \rangle = U_{k\xi_k, k\xi_k} \quad (2.2.9.b)$$

$$\langle k\xi_k | V_l | k\xi_k \rangle = V_{kl} \quad (2.2.9.c)$$

$$\langle k\xi_k | \{-\frac{1}{2} \nabla^2 - V_k - V_l\} | l\eta_l \rangle = \beta_{kl}^0 S_{k\xi_k, l\eta_l} \quad (2.2.9.d)$$

A equação (2.2.9.a) indica as integrais de superposição que são retidas dentro da aproximação ZDO<sup>(\*)</sup> (superposição diferencial nula) (38). A equação (2.2.9.b), indica a manutenção dos termos atômicos, tipo hidrogênio; representam esses termos o problema de um elétron no campo do centro  $k$ . O terceiro tipo de integral, dado na equação (2.2.9.c), representa a interação de um elétron ao redor do centro  $k$  com o caroço do átomo  $k'$ . As integrais do quarto tipo, dadas na equação (2.2.9.d), são mantidas e aproximadas dessa forma, tendo em vista a ligação química.

ii) para as integrais devidas à repulsão eletrônica, temos as expressões aproximadas por,

$$\langle k\xi_k, l\eta_l | k'\xi_{k'}, l'\eta_{l'} \rangle = \delta_{kk'} \delta_{\xi_k \xi_{k'}} \delta_{ll'} \delta_{\eta_l \eta_{l'}} \theta_{kl} \quad (2.2.10)$$

onde  $\theta_{kl}$  é um parâmetro que só depende dos centros  $k$  e  $l$ . Essa aproximação permite manter a invariância da matriz  $F$ , por transformações entre os orbitais da base atômica.

---

(\*) Do inglês, "Zero Differential Overlap".



A equação (2.2.6.a) com a notação que estamos usando, pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
 F_{\mu', \nu'} = & \sum_{k, \ell=1}^{nc} \sum_{\xi_k=1}^{m(k)} \sum_{\eta_\ell=1}^{m(\ell)} C_{k\xi_k\mu'} C_{\ell\eta_\ell\nu'} \langle k\xi_k | h | \ell\eta_\ell \rangle + \\
 & + 2 \sum_{\gamma=1}^n \sum_{\substack{k, \ell=1 \\ k', \ell'=1}}^{nc} \sum_{\xi_k, \eta_\ell=1}^{m(k), m(\ell)} \sum_{\xi_{k'}, \eta_{\ell'}=1}^{m(k'), m(\ell')} C_{k\xi_k\mu'} C_{\ell\eta_\ell\gamma} C_{k'\xi_{k'}\nu'} C_{\ell'\eta_{\ell'}\gamma} \times \\
 & \times \{ 2 \langle k\xi_k, \ell\eta_\ell | k'\xi_{k'}, \ell'\eta_{\ell'} \rangle - \langle k\xi_k, \ell\eta_\ell | \ell'\eta_{\ell'}, k'\xi_{k'} \rangle \} = 0
 \end{aligned} \tag{2.2.11.a}$$

ou

$$F_{\mu', \nu'} = A_{\mu', \nu'} + B_{\mu', \nu'} = 0 \quad . \tag{2.2.11.b}$$

Desenvolvendo então a primeira parcela  $A_{\mu', \nu'}$ , correspondente ao termo do caroço, temos:

$$\begin{aligned}
 A_{\mu', \nu'} = & \sum_{k=1}^{nc} \sum_{\xi_k=1}^{m(k)} C_{k\xi_k\mu'} C_{k\xi_k\nu'} \langle k\xi_k | \{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_k \} | k\xi_k \rangle + \\
 & + \sum_{k=1}^{nc} \sum_{\xi_k=1}^{m(k)} C_{k\xi_k\mu'} C_{k\xi_k\nu'} \langle k\xi_k | \{ -\sum_{k'=1(k' \neq k)}^{nc} V_{k'} \} | k\xi_k \rangle + \\
 & + \sum_{k=1}^{nc} \sum_{\xi_k, \eta_k=1(\xi_k \neq \eta_k)}^{m(k)} C_{k\xi_k\mu'} C_{k\eta_k\nu'} \langle k\xi_k | \{ -\sum_{k'=1(k' \neq k)}^{nc} V_{k'} \} | k\eta_k \rangle + \\
 & + \sum_{k, \ell=1(k \neq \ell)}^{nc} \sum_{\xi_k, \eta_\ell=1}^{m(k), m(\ell)} C_{k\xi_k\mu'} C_{\ell\eta_\ell\nu'} \langle k\xi_k | \{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_k - V_\ell \} | \ell\eta_\ell \rangle + \\
 & + \sum_{k, \ell=1(k \neq \ell)}^{nc} \sum_{\xi_k, \eta_\ell}^{m(k), m(\ell)} C_{k\xi_k\mu'} C_{\ell\eta_\ell\nu'} \langle k\xi_k | \{ -\sum_{k'=1(k' \neq k, \ell)}^{nc} V_{k'} \} | \ell\eta_\ell \rangle + \\
 & + \sum_{k=1}^{nc} \sum_{\xi_k, \eta_k=1(\xi_k \neq \eta_k)}^{m(k)} C_{k\xi_k\mu'} C_{k\eta_k\nu'} \langle k\xi_k | \{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_k \} | k\eta_k \rangle
 \end{aligned} \tag{2.2.12}$$

Impondo as aproximações CNDO (com as integrais mantidas, definidas nas equações (2.2.9)), temos que a expressão do termo do caroço da equação (2.2.12), é simplificada para:

$$\begin{aligned}
A_{\mu', \nu'} = & \sum_{k=1}^{nc} \sum_{\xi_k=1}^{m(k)} C_{k\xi_k\mu'} C_{k\xi_k\nu'} U_{k\xi_k, k\xi_k} + \sum_{k, l=1(k \neq l)}^{nc} \sum_{\xi_k=1}^{m(k)} C_{k\xi_k\mu'} C_{k\xi_k\nu'} V_{kl} + \\
& + \sum_{k, l=1(k \neq l)}^{nc} \sum_{\xi_k, \eta_l=1}^{m(k), m(l)} C_{k\xi_k\mu'} C_{l\eta_l\nu'} \beta_{kl}^0 S_{k\xi_k, l\eta_l} \quad (2.2.13)
\end{aligned}$$

De forma similar, com as aproximações definidas na equação (2.2.10) para as integrais de correlação, temos:

$$\begin{aligned}
B_{\mu', \nu'} = & \sum_{\gamma=1}^n \sum_{\substack{k, l=1 \\ k', l'=1}}^{nc} \sum_{\xi_k, \eta_l=1}^{m(k), m(l)} \sum_{\xi_{k'}, \eta_{l'}=1}^{m(k'), m(l')} C_{k\xi_k\mu'} C_{l\eta_l\nu'} C_{k'\xi_{k'}\nu'} C_{l'\eta_{l'}\gamma} \times \\
& \times \{2\delta_{kk}, \delta_{\xi_k\xi_k}, \delta_{ll}, \delta_{\eta_l\eta_l}, \theta_{kl} - \delta_{kl}, \delta_{\xi_k\eta_l}, \delta_{lk}, \delta_{\eta_l\xi_k}, \theta_{kl}\}
\end{aligned}$$

ou ainda,

$$\begin{aligned}
B_{\mu', \nu'} = & 2 \sum_{\gamma=1}^n \sum_{k, l=1}^{nc} \sum_{\xi_k, \eta_l=1}^{m(k), m(l)} \{C_{k\xi_k\mu'} C_{l\eta_l\nu'} C_{k\xi_k\nu'} C_{l\eta_l\gamma} \theta_{kl} - \\
& - \frac{1}{2} C_{k\xi_k\mu'} C_{l\eta_l\nu'} C_{k\xi_k\gamma} C_{l\eta_l\nu'} \theta_{kl}\} \quad (2.2.14)
\end{aligned}$$

Com as expressões (2.2.13) e (2.2.14), reescrevemos finalmente a equação (2.2.11.b), como:

$$\begin{aligned}
F_{\mu', \nu'} = & \sum_{k=1}^{nc} C_{k\xi_k\mu'} C_{k\xi_k\nu'} U_{k\xi_k, k\xi_k} + \sum_{k, l=1(k \neq l)}^{nc} \sum_{\xi_k=1}^{m(k)} C_{k\xi_k\mu'} C_{k\xi_k\nu'} V_{kl} + \\
& + \sum_{k, l=1(k \neq l)}^{nc} \sum_{\xi_k, \eta_l=1}^{m(k), m(l)} C_{k\xi_k\mu'} C_{l\eta_l\nu'} \beta_{kl}^0 S_{k\xi_k, l\eta_l} + \\
& + 2 \sum_{\gamma=1}^n \sum_{k, l=1}^{nc} \sum_{\xi_k, \eta_l=1}^{m(k), m(l)} \{C_{k\xi_k\mu'} C_{l\eta_l\nu'} C_{k\xi_k\nu'} C_{l\eta_l\gamma} \theta_{kl} \\
& - \frac{1}{2} C_{k\xi_k\mu'} C_{l\eta_l\nu'} C_{k\xi_k\gamma} C_{l\eta_l\nu'} \theta_{kl}\} = 0 \quad (2.2.15)
\end{aligned}$$

Por outro lado, com a imposição da superposição diferencial nu-

Fock-Roothaan é resolvida fora do caminho iterativo usual e que permite obter todas as soluções autoconsistentes é o método desenvolvido por Stanton (3); ele difere inteiramente do processo que apresentamos na secção 2.2 e é formulado somente para sistemas com dois eletrons, camada completa e usando a expansão dos orbitais moleculares em funções básicas ortonormais. Esse método devido a Stanton, para fins de cálculo admite uma interpretação geométrica no  $R^3$  apenas para o caso em que se tenha duas funções básicas, situação em que se obtém uma representação tridimensional do funcional energia eletrônica como uma superfície. A extensão para o caso de duas funções não ortogonais na base, o que desenvolvemos e apresentamos no Apêndice C, indica a dificuldade e complexidade dos argumentos geométricos de Stanton para o caso em que se pretenda a generalização de seu método.

la, i.é, com a equação (2.2.9.a), a equação (2.2.6.b) reduz-se a:

$$\begin{aligned}
 S_{\mu',\nu'} &= \sum_{k,\ell=1}^{nc} \sum_{\xi_k, \eta_\ell=1}^{m(k), m(\ell)} C_{k\xi_k\mu'} C_{\ell\eta_\ell\nu'} \langle k\xi_k | \ell\eta_\ell \rangle \delta_{k\ell} \delta_{\xi_k\eta_\ell} \\
 &= \sum_{k=1}^{nc} \sum_{\xi_k=1}^{m(k)} C_{k\xi_k\mu'} C_{k\xi_k\nu'} = \delta_{\mu',\nu'} \quad . \quad (2.2.16)
 \end{aligned}$$

Assim as equações (2.2.6.a) e (2.2.6.b), na aproximação CNDO, são dadas pelas equações (2.2.15) e (2.2.16). Essas são as equações que, resolvidas permitirão encontrar, em princípio, todas as soluções das equações HFR na aproximação CNDO. As energias orbitais são, como na subsecção 2.2.a, os elementos diagonais de  $F$ , aqui dados pela equação (2.2.15), fazendo  $\mu' = \nu'$ .

### 2.3 - Algumas Observações

Apresentamos na secção 2.2 um sistema de equações algébricas que, quando resolvido nos permitirá obter em princípio todas as soluções da equação de Hartree-Fock-Roothaan "ab initio" (secção 2.2.a) e na aproximação CNDO (secção 2.2.b); esse sistema de equações, salvo as limitações dos algoritmos de resolução de sistemas de equações algébricas não lineares, é aplicável a qualquer sistema molecular de camada completa com um número arbitrário de funções básicas para a expansão dos MOs. Conforme mostraremos com aplicações, pode ser usado com sucesso na obtenção de soluções da equação HFR sem o processo iterativo habitual e permitirá entre outras coisas, juntamente com os resultados que desenvolveremos no Capítulo 3, uma análise do tipo de extremo associado a cada solução. Deve-se observar que um dos raros exemplos na literatura onde a equação de Hartree-

### CAPÍTULO 3 - CRITÉRIO DE ESTABILIDADE PARA O PROBLEMA HFR DE CA MADA FECHADA.

#### 3.1 - Introdução

Na formulação do método variacional, no Capítulo 1, encontramos que dentro de uma determinada classe restrita de funções, os valores, assumidos pelo funcional energia eletrônica  $E(\Phi)$ , são sempre cotas superiores do valor exato da energia do estado fundamental, do sistema quântico em questão. Assim, para representar de forma aproximada o estado fundamental, devemos procurar a função dessa classe restrita, para a qual  $E(\Phi)$  tem o seu mínimo valor. Isto significa dizer, que devemos procurar o mínimo absoluto do funcional  $E(\Phi)$ , nessa classe restrita. O procedimento variacional apresentado no Capítulo 1, contudo, nos conduz a uma equação de condição necessária, para a ocorrência de extremos de  $E(\Phi)$ , isto é, mínimos, máximos ou outros pontos de extremo. No caso específico da classe de funções constituída de monodeterminantes, essa equação resulta na chamada equação de Hartree-Fock e na aproximação em termos de funções básicas, na equação de Hartree-Fock-Roothaan. Uma vez que o funcional  $E(\Phi)$  é contínuo e limitado inferiormente pelo valor exato da energia do estado fundamental, ele possui pelo menos um ponto de mínimo. Mas a equação HFR é não-linear e possui, em princípio, mais que uma solução. Na realidade, a não-linearidade da equação HFR, pode implicar na existência de varios pontos de mínimo de  $E(\Phi)$ . Não há prova geral, de que o procedimento iterativo usual (baseado na regra de ordenamento comum)

conduza a um ponto de mínimo e menos ainda, ao mínimo absoluto. Torna-se então por essas razões, necessário investigar a natureza do ponto de extremo encontrado na resolução da equação de Hartree-Fock-Roothaan. Com essa finalidade foi desenvolvido o método alternativo apresentado na secção 2.2 para obter outras soluções da equação HFR. E para classificar essas soluções com respeito a que tipo de ponto extremo correspondem, faz-se preciso analisar a segunda variação do funcional  $E(\Phi)$ ; esse é o objetivo do presente Capítulo. Nosso desenvolvimento difere dos apresentados por outros autores (2, 5), no sentido que consideramos o funcional  $E(\Phi)$ , quando escrito em termos dos LCAO-MOs de Roothaan (1), como uma função polinomial das componentes dos LCAO-MOs,  $C_{\xi_i}$ . Segue que, podemos aplicar a  $E(\Phi)$  os teoremas sobre máximos e mínimos de funções com condições subsidiárias (vide Apêndice D).

O Capítulo está dividido em três partes. Na secção 3.2 apresentamos as propriedades de interesse da energia eletrônica e dos vínculos funcionais enquanto funções polinomiais dos coeficientes  $C_{\xi_i}$ . Na secção 3.3 introduzimos a equação HFR, como equação de condição necessária para a ocorrência de extremos de um problema de extremos de funções com condições subsidiárias e na secção 3.4 usamos esse resultado para deduzir as condições suficientes de extremo do problema.

Na notação usada, salvo observação explícita, as letras gregas variam sempre de 1 a m e as latinas de 1 a n.

### 3.2 - A Função Energia Eletrônica e os Vínculos Funcionais

Deduziremos um teste para investigar a natureza dos extremos encontrados, na resolução da equação de

Hartree-Fock-Roothaan, para o problema de camada fechada. Utilizaremos-lo para estudar as múltiplas soluções, que são obtidas com o método proposto do Capítulo 2. A dedução do critério de estabilidade, será feita por um caminho não usual na literatura e o apresentaremos de forma inteiramente explícita. A idéia tem sua origem nas similaridades entre o cálculo variacional e o cálculo diferencial (24,25) e em particular no fato que, o problema de Hartree-Fock-Roothaan pode ser enfocado das duas maneiras, sem nenhuma perda de generalidade. Isso significa dizer que o funcional energia eletrônica  $E(\mathbb{C}_i)$ , dado na equação (1.4.20.a), que tem por argumentos, os LCAO-MOs  $\mathbb{C}_i$ ,

$$E(\mathbb{C}_1, \dots, \mathbb{C}_n) = 2 \sum_i \mathbb{C}_i^\dagger h \mathbb{C}_i + \sum_{ij} 2 \mathbb{C}_i^\dagger J_j(\mathbb{C}_j) \mathbb{C}_i - \sum_{ij} \mathbb{C}_i^\dagger K_j(\mathbb{C}_j) \mathbb{C}_i, \quad (3.2.1)$$

pode ser visto como a função energia eletrônica das  $m \cdot n$  variáveis,  $C_{\xi i}$ , as componentes dos vetores  $\mathbb{C}_i$ ,

$$E(C_{11}, \dots, C_{m1}, \dots, C_{1m}, \dots, C_{mn}) = 2 \sum_i \sum_{\xi\eta} C_{\xi i} C_{\eta i} h_{\xi\eta} + \sum_{ij} \sum_{\xi\eta\xi'\eta'} C_{\xi i} C_{\eta j} C_{\xi' i} C_{\eta' j} J_{\xi\eta, \xi'\eta'} \quad (3.2.2)$$

onde

$$h_{\xi\eta} = \langle \xi | h | \eta \rangle \quad (3.2.3.a)$$

e

$$J_{\xi\eta, \xi'\eta'} = 2 \langle \xi\eta | \xi'\eta' \rangle - \langle \xi\eta | \eta'\xi' \rangle \quad (3.2.2.b)$$

Do mesmo modo que os argumentos  $\mathbb{C}_i$  do funcional  $E$  estão sujeitos às equações de condição de ortonormalidade, as variáveis  $C_{\xi i}$  estão sujeitas aos vínculos funcionais, definidos por essas mesmas equações. Dessa maneira o problema

de determinar os extremos do funcional energia eletrônica, com os LCAO-MOs  $\mathbb{U}_i$ , sujeitos às condições de ortonormalidade (equações (1.4.16.d)), é o de determinar os extremos da função energia eletrônica, com as variáveis  $C_{\xi_i}$  sujeitas às condições subsidiárias definidas por essas equações.

Para tratar dessa maneira o problema utilizaremos os métodos matemáticos da teoria dos pontos de extremo de funções com condições subsidiárias (39) (vide Apêndice D). Consideraremos a função  $E$  e os vínculos funcionais, como funções de variáveis reais. Isso não constitui perda de generalidade, pois conforme mostra Roothaan (1), os LCAO-MOs  $\mathbb{U}_i$ , podem sempre serem escolhidos reais.

Algumas das propriedades importantes das funções e espaços envolvidos neste tratamento do problema, devem ser destacadas:

1. A função  $E$ , energia eletrônica, é de classe  $C^\infty$ .
2. Os vínculos funcionais definidos pelas condições de ortonormalização sobre as componentes dos vetores  $\mathbb{U}_i$  dadas nas equações (1.4.16.d), são dados por

$$\mathbb{U}_i^+ \mathbf{S} \mathbb{U}_j = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, \dots, n \quad (i \leq j) \quad (3.2.4)$$

onde  $\mathbb{U}_i^+$  é o transposto de  $\mathbb{U}_i$ ,  $\mathbf{S}$  é a matriz das integrais de superposição dos AOs e são funções de classe  $C^\infty$ . Denotemos os vínculos funcionais sobre as variáveis  $C_{\xi_i}$ , pelo símbolo  $f_{ij}$ , ou seja,

$$f_{ij} = \mathbb{U}_i^+ \mathbf{S} \mathbb{U}_j = \sum_{\xi\eta} C_{\xi_i} S_{\xi\eta} C_{\eta_j} = \delta_{ij}$$

$$i, j = 1, \dots, n \quad (i \leq j)$$

$$\xi, \eta = 1, \dots, m \quad (3.2.4.a)$$



3. Podemos pensar no conjunto das variáveis  $c_{\xi i}$ , com  $i=1, \dots, n$  e  $\xi=1, \dots, m$ , como designando os pontos  $\mathbf{X}$  do espaço  $\mathbb{R}^{m \cdot n (*)}$ , definindo assim as funções escalares  $E(\mathbf{X})$  e  $f_{ij}(\mathbf{X})$ .  $\mathbb{R}^{m \cdot n}$  é um espaço vetorial normado de dimensão  $\gamma = m \cdot n$ . A base canônica de  $\mathbb{R}^\gamma$  é o conjunto de  $m \cdot n$  vetores coluna, cada um com uma componente unitária e as demais nulas. Para o nosso problema específico, construiremos, na subsecção 3.4.a, uma outra base de  $\mathbb{R}^\gamma$ . A notação  $\mathbf{f}(\mathbf{X})$  será usada para designar a função vetorial  $\mathbf{f}(\mathbf{X}) = (f_{11}(\mathbf{X}), \dots, f_{ij}(\mathbf{X}), \dots, f_{nn}(\mathbf{X}))$ , cujas  $\tau = (n^2 + n)/2$  componentes são os vínculos funcionais definidos pelas equações (3.2.4.a). Reescrevemo-las como

$$\mathbf{f}(\mathbf{X}) = \mathbf{0} \quad (3.2.5)$$

4. Podemos verificar que todos os pontos  $\mathbf{X} \in \mathbb{R}^{m \cdot n}$ , que satisfazem a equação (3.2.5), são pontos regulares, como definidos no apêndice D. Com efeito, calculemos os vetores  $\nabla f_{ij}(\mathbf{X})$  o que nos dá

$$\nabla f_{ij} = \left( \dots, \frac{\partial f_{ij}}{\partial c_{\lambda k}}, \dots \right) \quad \begin{array}{l} i, j, k = 1, \dots, n \ (j \geq i) \\ \lambda = 1, \dots, m \end{array}$$

onde

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{ij}}{\partial c_{\lambda k}} &= \frac{\partial}{\partial c_{\lambda k}} \left\{ \sum_{\xi \eta} c_{\xi i} s_{\xi \eta} c_{\eta j} \right\} \\ &= \sum_{\xi \eta} \{ \delta_{\xi \lambda} \delta_{i k} s_{\xi \eta} c_{\eta j} + \delta_{\eta \lambda} \delta_{j k} s_{\xi \eta} c_{\xi i} \} \\ &= \sum_{\eta} s_{\lambda \eta} c_{\eta j} \delta_{i k} + \sum_{\eta} s_{\lambda \eta} c_{\eta i} \delta_{j k} \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

---

(\*) Na notação do Apêndice D,  $\mathbb{E}^n$  corresponde a  $\mathbb{R}^{m \cdot n}$  e  $\mathbb{E}^m$  a  $\mathbb{R}^m$ , onde  $\tau = (n^2 + n)/2$ .

Consideremos por absurdo, que os vetores  $\nabla f_{ij}$ , são linearmente dependentes. Então existem escalares  $\alpha_{ij}$ , não todos nulos, tais que,

$$\sum_{i \leq j} \alpha_{ij} \nabla f_{ij} = \mathbf{0}$$

Essa equação implica o conjunto de  $m \cdot n$  equações seguintes, uma para cada par  $\lambda, k$ :

$$\sum_{i \leq j} \alpha_{ij} \frac{\partial f_{ij}}{\partial c_{\lambda k}} = \sum_{i \leq j} \alpha_{ij} \left\{ \sum_{\eta} s_{\lambda \eta} c_{\eta j} \delta_{ik} + \sum_{\eta} s_{\lambda \eta} c_{\eta i} \delta_{jk} \right\} = 0 \quad .$$

Efetuada as somas  $i, j$ , temos:

$$\sum_{j \geq k} \alpha_{kj} \sum_{\eta} s_{\lambda \eta} c_{\eta j} + \sum_{i \leq k} \alpha_{ik} \sum_{\eta} s_{\lambda \eta} c_{\eta i} = 0 \quad .$$

Multiplicando à esquerda por  $c_{\lambda \ell}$  e somando sobre  $\lambda$ , temos:

$$\sum_{j \geq k} \alpha_{kj} \sum_{\lambda \eta} c_{\lambda \ell} s_{\lambda \eta} c_{\eta j} + \sum_{i \leq k} \alpha_{ik} \sum_{\lambda \eta} c_{\lambda \ell} s_{\lambda \eta} c_{\eta i} = 0$$

ou

$$\sum_{j \geq k} \alpha_{kj} \delta_{\ell j} + \sum_{i \leq k} \alpha_{ik} \delta_{\ell i} = 0.$$

Então:

i) Se  $\ell = k$ ,

$$\alpha_{kk} + \alpha_{kk} = 2 \alpha_{kk} = 0.$$

ii) Se  $\ell > k$ ,

$$\alpha_{k\ell} = 0.$$

iii) Se  $\ell < k$

$$\alpha_{\ell k} = 0.$$

Desde que esses resultados valem para qualquer  $\ell, k=1, \dots, n$ , chegamos a uma contradição com a suposição inicial de que nem todos os  $\alpha_{ij}$  eram nulos. Logo, os vetores  $\nabla f_{ij}$  são linearmente independentes. Logo todos os pontos  $\mathbf{X}$  de  $\mathbb{R}^{m \cdot n}$ , satisfazendo a equação (3.2.5), são pontos regulares.

### 3.3 - A equação de Hartree-Fock-Roothaan como Condição Necessária para a Ocorrência de Extremos da Função $E(\mathbf{X})$ .

Sendo  $E(\mathbf{X})$  a função, cujo problema de extremos com condições de vínculos  $\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$  desejamos analisar e sendo  $\mathbf{X}^*$  um ponto regular destes vínculos, então pelo teorema 3 do apêndice D, se  $\mathbf{X}^*$  for um ponto de extremo local de  $E(\mathbf{X})$ , existe  $\lambda \in \mathbb{R}^r$  tal que

$$\nabla E(\mathbf{X}^*) + \lambda \nabla \mathbf{F}(\mathbf{X}^*) = \mathbf{0} \quad , \quad (3.3.1)$$

sendo as componentes do vetor  $\lambda$  (os multiplicadores indeterminados de Lagrange) determinadas juntamente com  $\mathbf{X}^*$ , na resolução do problema. A equação (3.3.1) em termos de componentes, nos dá:

$$\frac{\partial E}{\partial c_{\lambda k}} + \frac{\partial}{\partial c_{\lambda k}} \sum_{i \leq j} \lambda_{ij} f_{ij} = \frac{\partial}{\partial c_{\lambda k}} \{E + \sum_{i \leq j} \lambda_{ij} f_{ij}\} = 0 \quad \begin{matrix} \lambda=1, \dots, m \\ k=1, \dots, n \end{matrix} \quad (3.3.2)$$

Redefinamos os multiplicadores  $\lambda_{ij}$  fazendo  $\lambda_{ij} = -2 \varepsilon_{ij}$ . Considerando os termos referentes aos vínculos na equação (3.3.2), temos:

$$\begin{aligned} \sum_{i \leq j} \lambda_{ij} f_{ij} &= -2 \sum_{i \leq j} \epsilon_{ij} f_{ij} \\ &= -2 \left\{ \sum_i \epsilon_{ii} f_{ii} + \sum_{i < j} \frac{1}{2} \epsilon_{ij} f_{ij} + \sum_{i < j} \frac{1}{2} \epsilon_{ij} f_{ij} \right\} . \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

Da equação (3.2.4.a),  $f_{ij} = f_{ji}$ . Dai, podemos definir uma matriz real e simétrica  $\Delta$ , com elementos diagonais  $\epsilon_{ii}$  e não diagonais  $\frac{1}{2} \epsilon_{ij}$  e reescrevemos a equação (3.3.3) como,

$$\sum_{i \leq j} \lambda_{ij} f_{ij} = -2 \left\{ \sum_{ij} \Delta_{ij} f_{ij} \right\} .$$

Daí, as equações (3.3.2) de condição necessária para a ocorrência de pontos extremos de  $E(X)$  tornam-se,

$$\frac{\partial}{\partial c_{\lambda k}} \left\{ E - 2 \sum_{ij} \Delta_{ij} f_{ij} \right\} = 0 \quad \begin{array}{l} \lambda=1, \dots, m \\ k=1, \dots, n . \end{array} \quad (3.3.4)$$

A resolução do nosso problema de extremo, consiste em resolver o sistema de equações (3.3.2) e (3.2.4.a), determinando então os valores das variáveis  $c_{\xi_i}$  e dos multiplicadores indeterminados  $\lambda_{ij}$ . Mas, com as eqs. (3.3.4), podemos introduzir simplificações, devido à forma particular da função  $E$  e dos vínculos  $f_{ij}$ . Com efeito, seja  $\mathbf{U}$  uma matriz ortogonal  $n \times n$ , isto é, uma matriz satisfazendo as relações

$$\sum_i U_{ki} U_{li} = \delta_{kl} . \quad (3.3.5)$$

Definamos um conjunto de novas variáveis  $c'_{\xi_i}$ , pela equação,

$$\mathbf{C}_{m \times n} = \mathbf{C}'_{m \times n} \mathbf{U}_{n \times n} \quad (3.3.6.a)$$

onde  $\mathbf{C}_{m \times n}$  e  $\mathbf{C}'_{m \times n}$  são matrizes retangulares e cada coluna da matriz  $\mathbf{C}$  corresponde a um vetor LCAD-MO,  $\mathbf{C}$ . Em termos de elemen-

tos de matriz, a equação (3.3.6.a) é escrita como:

$$C_{\lambda j} = \sum_i C'_{\lambda i} U_{ij} \quad \begin{array}{l} \lambda=1, \dots, m \\ j=1, \dots, n \end{array} \quad (3.3.6.b)$$

Consideremos a função,

$$E^* = E - 2 \sum_{ij} \Delta_{ij} f_{ij} \quad (3.3.6.c)$$

e substituamos nas expressões (3.2.2) e (3.2.4.a) de E e  $f_{ij}$ , as relações (3.3.6.b). Assim temos:

$$\begin{aligned} E(\mathbf{X}) &= 2 \sum_i \sum_{\xi\eta} \sum_k C'_{\xi k} U_{ki} \sum_{k'} C'_{\eta k'} U_{k'i} h_{\xi\eta} + \\ &+ \sum_{ij} \sum_{\xi\eta\xi'\eta'} \sum_k C'_{\xi k} U_{ki} \sum_{\ell} C'_{\eta\ell} U_{\ell j} \sum_{k'} C'_{\xi'k'} U_{k'i} \sum_{\ell'} C'_{\eta'\ell'} U_{\ell'j} J_{\xi\eta, \xi'\eta'} \\ &= 2 \sum_{kk'} \sum_{\xi\eta} C'_{\xi k} C'_{\eta k'} h_{\xi\eta} \sum_i U_{ki} U_{k'i} + \\ &+ \sum_{k\ell k'\ell'} \sum_{\xi\eta\xi'\eta'} C'_{\xi k} C'_{\eta\ell} C'_{\xi'k'} C'_{\eta'\ell'} J_{\xi\eta, \xi'\eta'} \sum_i U_{ki} U_{k'i} \sum_j U_{\ell j} U_{\ell'j} \end{aligned}$$

onde usando as relações (3.3.5), obtemos:

$$\begin{aligned} E(\mathbf{X}) &= 2 \sum_k \sum_{\xi\eta} C'_{\xi k} C'_{\eta k} h_{\xi\eta} + \sum_{k\ell} \sum_{\xi\eta, \xi'\eta'} C'_{\xi k} C'_{\eta\ell} C'_{\xi'k'} C'_{\eta'\ell'} J_{\xi\eta, \xi'\eta'} \\ &= E(\mathbf{X}') \end{aligned} \quad (3.3.7)$$

e para os termos de vínculo,

$$\begin{aligned} \sum_{ij} \Delta_{ij} f_{ij} &= \sum_{ij} \sum_{\xi\eta} \Delta_{ij} \sum_k C'_{\xi k} U_{ki} \sum_{\ell} C'_{\eta\ell} U_{\ell j} S_{\xi\eta} \\ &= \sum_{k\ell} \sum_{ij} \{U_{ki} \Delta_{ij} U_{\ell j}\} \sum_{\xi\eta} C'_{\xi k} S_{\xi\eta} C'_{\eta\ell} \end{aligned}$$

Com a definição de matriz transposta reescrevemos a última expressão como,

$$\sum_{ij} \Delta_{ij} f_{ij} = \sum_{kl} \sum_{ij} \{U_{ki} \Delta_{ij} (U^+)_{j\ell}\} \sum_{\xi\eta} C'_{\xi k} S_{\xi\eta} C'_{\eta\ell}$$

e da definição de matriz ortogonal tem-se que  $U^+ = U^{-1}$ , o que nos possibilita reescrever a última expressão como,

$$\sum_{ij} \Delta_{ij} f_{ij} = \sum_{kl} \Delta'_{kl} f'_{kl} \quad (3.3.8)$$

onde  $\Delta'_{kl}$  é o elemento  $k, \ell$  da matriz  $\mathbf{\Delta}'$ , transformada da matriz  $\mathbf{\Delta}$  pela transformação ortogonal  $U$ . Concluimos assim que a função  $E^*$  da eq.(3.3.6.c), mantém a mesma forma, nas novas variáveis e multiplicadores. Isso ocorre para qualquer transformação ortogonal  $U$ . Em particular, como a matriz  $\mathbf{\Delta}$  é real e simétrica, existe uma transformação ortogonal, que a diagonaliza. Escolhemos esta, para definir as novas variáveis  $C'_{\xi i}$ , uma vez que ela torna nulos, os multiplicadores de lagrange não diagonais. Então podemos reescrever nas novas variáveis  $C'_{\xi i}$  as equações 3.3.4, sem perda de generalidade, como,

$$\frac{\partial}{\partial C_{\lambda k}} \{E - 2 \sum_{i=1}^n \Delta_{ii} f_{ii}\} = 0 \quad \begin{array}{l} \lambda=1, \dots, m \\ k=1, \dots, n \end{array} \quad (3.3.9)$$

É necessário observar que os vínculos de ortogonalidade permanecem sobre as novas variáveis. A ortonormalidade dos LCAO-MOs não é alterada por uma transformação unitária ou ortogonal. Apenas realizamos uma mudança de variável, tal que, as novas soluções  $C'_{\xi i}$  e  $\Delta'_{ij}$ , têm  $\Delta'_{ij} = 0$  se  $i \neq j$ . Isso foi possível devido a forma particular dos nossos vínculos e da função  $E$ . Os vínculos de ortogonalidade no entanto estarão explicitamente presentes na determinação do subespaço tangente, como veremos na

subsecção 3.4.a.

Calculando explicitamente as derivadas da expressão (3.2.2) de  $E$ , temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial C_{\lambda k}} = & 2 \sum_i \sum_{\xi \eta} \{ \delta_{\xi \lambda} \delta_{ik} h_{\xi \eta} C_{\eta i} + \delta_{\eta \lambda} \delta_{ik} h_{\xi \eta} C_{\xi i} \} + \\ & + \sum_{ij} \sum_{\xi \eta \xi', \eta'} J_{\xi \eta, \xi', \eta'} \{ \delta_{\xi \eta} \delta_{ik} C_{\eta j} C_{\xi', i} C_{\eta', j} + \delta_{\eta \lambda} \delta_{jk} C_{\xi i} C_{\xi', i} C_{\eta', j} + \\ & + \delta_{\xi', \lambda} \delta_{ik} C_{\xi i} C_{\eta j} C_{\eta', j} + \delta_{\eta', \lambda} \delta_{jk} C_{\xi i} C_{\eta j} C_{\xi', i} \} \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial C_{\lambda k}} = & 4 \sum_{\eta} h_{\lambda \eta} C_{\eta k} + \sum_j \sum_{\eta \xi', \eta'} C_{\eta j} C_{\xi', k} C_{\eta', j} J_{\lambda \eta, \xi', \eta'} + \sum_i \sum_{\xi \xi', \eta'} C_{\xi i} C_{\xi', i} C_{\eta', k} J_{\xi \lambda, \xi', \eta'} + \\ & + \sum_j \sum_{\xi \eta \eta'} C_{\xi k} C_{\eta j} C_{\eta', j} J_{\xi \eta, \lambda \eta'} + \sum_i \sum_{\xi \eta \xi'} C_{\xi i} C_{\eta k} C_{\xi', i} J_{\xi \eta, \xi', \lambda} \end{aligned} \quad (3.3.10)$$

Efetuada nos termos envolvendo  $J_{\xi \eta, \xi', \eta'}$ , da expressão (3.3.10), as seguintes trocas de índices mudos  $(\eta \rightarrow \xi, \xi' \rightarrow \eta, \eta' \rightarrow \xi', j \rightarrow i)$ ,  $(\eta' \rightarrow \eta)$ ,  $(\xi \rightarrow \eta, \eta \rightarrow \xi', \eta' \rightarrow \xi, j \rightarrow i)$ ,  $(\xi \rightarrow \xi', \xi' \rightarrow \xi)$  e observando da definição de  $J_{\xi \eta, \xi', \eta'}$ , dada na equação (3.2.3.b) e da definição da integral  $\langle \xi \eta | \xi' \eta' \rangle$ , dada na equação (1.4.14.c), que

$$J_{\lambda \xi, \eta \xi'} = J_{\xi \lambda, \xi' \eta} = J_{\eta \xi', \lambda \xi} = J_{\xi' \eta, \xi \lambda}$$

reescrevemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial C_{\lambda k}} = & 4 \left\{ \sum_{\eta} h_{\lambda \eta} C_{\eta k} + \sum_i \sum_{\xi \eta \xi'} C_{\xi i} C_{\xi', i} C_{\eta k} J_{\lambda \xi, \eta \xi'} \right\} \\ = & 4 \sum_{\eta} \{ h_{\lambda \eta} + \sum_i \sum_{\xi \xi'} C_{\xi i} C_{\xi', i} J_{\lambda \xi, \eta \xi'} \} C_{\eta k} \end{aligned} \quad (3.3.11)$$

onde se observa que a expressão entre chaves é o elemento  $F_{\lambda \eta}$  da matriz de Hartree-Fock-Roothaan. Assim podemos escrever a equação (3.3.11) como

$$\frac{\partial E}{\partial C_{\lambda k}} = 4 \sum_{\eta} F_{\lambda \eta} C_{\eta k} = 4 (\mathbf{F} \mathbf{C})_{\lambda k} \quad (3.3.12)$$

onde  $\mathbf{C}$  é a matriz  $m \times n$  dos coeficientes  $C_{\xi i}$ , dispostos de forma

tal que cada coluna define um LCAO-MO ocupado.

Por outro lado, da equação (3.2.4.a) vemos que,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial C_{\lambda k}} \sum_i \Delta_{ii} f_{ii} &= \sum_i \Delta_{ii} \frac{\partial f_{ii}}{\partial C_{\lambda k}} \\ &= \sum_i \Delta_{ii} \sum_{\xi\eta} \{ \delta_{\xi\lambda} \delta_{ik} S_{\xi\eta} C_{\eta i} + \delta_{\eta\lambda} \delta_{ik} S_{\xi\eta} C_{\eta i} \} \\ &= 2 \sum_{\eta} \Delta_{kk} S_{\lambda\eta} C_{\eta k} = 2 (\mathbf{SC}\mathbf{\Delta})_{\lambda k} \end{aligned} \quad (3.3.13)$$

Então, levando os resultados das equações (3.3.12) e (3.3.13) na equação (3.3.9) temos que, a condição necessária para a ocorrência de extremos da função  $E(\mathbf{X})$  com  $\mathbf{X}$  satisfazendo aos vínculos  $\mathbf{f}(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$ , é

$$(\mathbf{FC})_{\lambda k} = (\mathbf{SC}\mathbf{\Delta})_{\lambda k} \quad \begin{array}{l} \lambda=1, \dots, m \\ k=1, \dots, n \end{array} \quad (3.3.14)$$

Identificando a matriz diagonal  $\mathbf{\Delta}$  com a matriz diagonal das energias orbitais, vemos que as equações (3.3.14) são as  $m.n$  equações de Hartree-Fock-Roothaan (1), na forma diagonal.

Mostramos assim que considerando  $E(\Phi)$  como uma função dos coeficientes  $C_{\xi i}$ , as equações de Hartree-Fock-Roothaan, são condições necessárias para a ocorrência de extremos da função  $E$  definida na equação (3.2.2) com vínculos definidos pela equação (3.2.4.a). A importância de nossa demonstração embora inédita, não é no entanto a obtenção das equações HFR por um caminho diferente do habitual, mas reside no fato que com esse resultado podemos usar os resultados matemáticos existentes, sobre a análise local e global de máximos e mínimos de funções para estudar a função  $E(\mathbf{X})$ , ou na linguagem usual, o funcional  $E(\Phi)$ . Isso se reveste do maior interesse quando se observa que a teoria correspondente para análise de máximos e mínimos de funcionais, baseia



se em teoremas e em condições nem sempre de fácil uso e/ou interpretação.

### 3.4 - Classificação dos Pontos Extremos de $E(X)$

Tendo encontrado que considerando a função  $E(X)$  e os vínculos  $f(X) = 0$ , a condição necessária para a ocorrência de extremos, é a equação de Hartree-Fock-Roothaan, podemos então usar as condições suficientes de extremo de funções (vide teorema 5, apêndice D) para analisar a natureza do tipo de ponto de extremo encontrado, quando da resolução da referida equação. Com efeito, segundo o teorema 5, se  $X^* \in \mathbb{R}^Y$  for um ponto satisfazendo  $f(X^*) = 0$  e  $\lambda$  for tal que a equação  $\nabla E(X^*) + \lambda f(X^*) = 0$  é satisfeita, podemos construir a matriz lagrangeana  $L(X^*) = E(X^*) + \lambda H(X^*)$ , onde  $E$  e  $H$  são as matrizes hessianas das funções escalares  $E(X)$  e  $\lambda f(X)$ , respectivamente. Daí, se  $L(X^*)$  é positiva (negativa) sobre  $M = \{X \in \mathbb{R}^Y : \nabla f(X^*)X = 0\}$ , i.é., para  $X \in M$ ,  $X \neq 0$ ,  $X^+ L(X^*) X > 0 (< 0)$ , segue que  $X^*$  é um ponto de mínimo (máximo) local de  $E(X)$ , sujeita aos vínculos  $f(X) = 0$ .

De forma mais específica isso traduz-se no seguinte: para todo ponto  $X^* \in \mathbb{R}^Y$  satisfazendo as equações HFR, a matriz lagrangeana

$$L(X^*) = E(X^*) - 2 \sum_{i=1}^n \epsilon_i H_{ii}(X^*), \quad (\epsilon_{ii} = \epsilon_i \text{ e } \epsilon_{ij} = 0) \quad (3.4.1)$$

onde  $E(X^*)$  e  $H_{ii}(X^*)$  são as matrizes hessianas das funções energia eletrônica  $E(X)$  e vínculos funcionais  $f_{ii}(X)$ , calculadas no ponto  $X^*$ , deve ser definida positiva (negativa), sobre o conjunto  $M$ , chamado sub-espço tangente, se a solução  $X^*$  corresponde a

um mínimo (máximo).  $\varepsilon_i$  são os multiplicadores indeterminados diagonais,  $\varepsilon_{ii}$ .

### 3.4.a - O Subespaço Tangente $\mathbb{M}$

Devemos assim analisar as propriedades de  $\mathbb{L}$  com respeito a  $\mathbb{M}$ , ou mais especificamente, o sinal da forma quadrática  $\mathbf{X}^+ \mathbb{L} \mathbf{X}$  em  $\mathbb{M}$ . Para isso investigaremos inicialmente as propriedades desse conjunto  $\mathbb{M}$ : o conjunto  $\mathbb{M}$  é um subespaço de  $\mathbb{R}^Y$ ; isso pode ser visto da propriedade de linearidade da ação das matrizes sobre os vetores. Com efeito, tem-se

$$\nabla f(\mathbf{X}^*) (\alpha_1 \mathbf{X}_1 + \alpha_2 \mathbf{X}_2) = \alpha_1 \nabla f(\mathbf{X}^*) \mathbf{X}_1 + \alpha_2 \nabla f(\mathbf{X}^*) \mathbf{X}_2$$

e portanto, se  $\mathbf{X}_1$  e  $\mathbf{X}_2 \in \mathbb{M}$ ,  $\alpha_1 \mathbf{X}_1 + \alpha_2 \mathbf{X}_2 \in \mathbb{M}$ , o que é suficiente para caracterizar  $\mathbb{M}$  como um subespaço de  $\mathbb{R}^Y$ , desde que o vetor  $\mathbf{0}$ , também pertence a  $\mathbb{M}$ . Estudaremos esse subespaço, construindo uma base e determinando assim sua dimensão.

De acordo com o teorema 1 do apêndice D os vetores  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^Y$  que pertencem a  $\mathbb{M}$ , são aqueles que satisfazem a equação matricial,

$$\nabla f(\mathbf{X}^*) \mathbf{x} = \mathbf{0} \quad (3.4.2)$$

o que significa em termos de componentes,

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial c_{11}} & \dots & \frac{\partial f}{\partial c_{m1}} & \frac{\partial f}{\partial c_{12}} & \dots & \frac{\partial f}{\partial c_{m2}} & \dots & \frac{\partial f}{\partial c_{1n}} & \dots & \frac{\partial f}{\partial c_{mn}} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f}{\partial c_{ij}} & \dots & \frac{\partial f}{\partial c_{m1}} & \frac{\partial f}{\partial c_{12}} & \dots & \frac{\partial f}{\partial c_{m2}} & \dots & \frac{\partial f}{\partial c_{1n}} & \dots & \frac{\partial f}{\partial c_{mn}} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f}{\partial c_{nn}} & \dots & \frac{\partial f}{\partial c_{m1}} & \frac{\partial f}{\partial c_{12}} & \dots & \frac{\partial f}{\partial c_{m2}} & \dots & \frac{\partial f}{\partial c_{1n}} & \dots & \frac{\partial f}{\partial c_{mn}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{11} \\ \vdots \\ x_{m1} \\ x_{12} \\ \vdots \\ x_{m2} \\ \vdots \\ x_{1n} \\ \vdots \\ x_{mn} \end{bmatrix} = \mathbf{0} \quad (3.4.3)$$

onde todas as derivadas são calculadas em  $\mathbf{x}^*$  e  $i, j = 1, \dots, n (i \leq j)$ ; as  $m \cdot n$  componentes de  $\mathbf{X}$  foram divididas em  $n$  grupos de  $m$  componentes, de maneira que nós reescrevemos  $\mathbf{X}$  como,

$$\mathbf{X}^+ = (\mathbf{x}_1^+, \mathbf{x}_2^+, \dots, \mathbf{x}_n^+), \text{ onde } \mathbf{x}_i^+ = (x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{mi}).$$

Como foi observado na secção 3.3 as condições de ortogonalidade entre os LCAO-MOs, estão presentes nos  $f_{ij}$ ,  $i \neq j$ , da equação (3.4.3), que define o subespaço tangente  $\mathbf{H}$ . Usando a equação (3.2.6),

$$\frac{\partial f_{ij}}{\partial c_{\lambda k}} = \sum_{\eta} s_{\lambda \eta} c_{\eta j} \delta_{ik} + \sum_{\eta} s_{\lambda \eta} c_{\eta i} \delta_{jk} \quad (j \geq i),$$

as equações (3.4.3) podem ser reescritas como,

$$\sum_k \sum_{\lambda \eta} s_{\lambda \eta} c_{\eta j} \delta_{ik} x_{\lambda k} + \sum_k \sum_{\lambda \eta} s_{\lambda \eta} c_{\eta i} \delta_{jk} x_{\lambda k} = 0$$

ou

$$\sum_{\lambda \eta} c_{\eta j} s_{\eta \lambda} x_{\lambda i} + \sum_{\lambda \eta} c_{\eta i} s_{\eta \lambda} x_{\lambda j} = 0,$$

ou ainda usando matrizes:

$$\mathbb{C}_j^+ \mathbf{S} \mathbf{x}_i + \mathbb{C}_i^+ \mathbf{S} \mathbf{x}_j = 0 \quad (i, j = 1, \dots, n (j \geq i)) \quad (3.4.4)$$

o que corresponde às equações:

$$\begin{aligned} 2 \mathbb{C}_1^+ \mathbf{S} \mathbf{x}_1 &= 0 \\ \mathbb{C}_2^+ \mathbf{S} \mathbf{x}_1 + \mathbb{C}_1^+ \mathbf{S} \mathbf{x}_2 &= 0 \\ &\vdots \\ \mathbb{C}_j^+ \mathbf{S} \mathbf{x}_i + \mathbb{C}_i^+ \mathbf{S} \mathbf{x}_j &= 0 \\ &\vdots \\ 2 \mathbb{C}_n^+ \mathbf{S} \mathbf{x}_n &= 0 \end{aligned}$$

que assim são as equações equivalentes à equação (3.4.2).

Construamos agora os vetores  $x_{ki}$  de  $\mathbb{R}^Y$ , como vetores nos quais o  $k$ -ésimo grupo de  $m$  componentes, são as  $m$  componentes do LCAO-MO  $\mathbb{C}_i$  e os demais grupos de componentes nulas, isto é,

$$x_{ki}^+ = (\underbrace{0^+, 0^+, \dots, 0^+}_{1^\circ, 2^\circ, \dots, k\text{-ésimo}}, \mathbb{C}_i^+, \dots, 0^+), \quad (3.4.5)$$

com  $\mathbb{C}_i^+$  na  $k$ -ésima posição e  $1 \leq k \leq n$ . Assim com cada um dos  $m$  vetores  $\mathbb{C}_i$ , os LCAO-MOs ocupados e os virtuais, soluções da equação de pseudo-autovalor HFR (1), podemos formar  $n$  vetores  $x_{ki}$  e variando  $i=1, 2, \dots, n, n+1, \dots, m$  obtemos um total de  $m \cdot n$  vetores  $x_{ki}$ , número igual à dimensão de  $\mathbb{R}^Y$ . Pela definição de soma de vetores em  $\mathbb{R}^Y$  e desde que os LCAO-MOs  $\mathbb{C}_i$ , são linearmente independentes, todos os vetores  $x_{ki}$  também o são. Eles constituem portanto uma base de  $\mathbb{R}^Y$ .

Dividamos os vetores  $x_{ki}$  em dois subconjuntos: os vetores  $\mathbb{C}_{ki}$ , com  $i=1, \dots, n$  e  $k=1, \dots, n$  e os vetores  $d_{ki}$ , com  $i=n+1, \dots, m$  e  $k=1, \dots, n$ . Mostraremos que os vetores  $\mathbb{C}_{ki}$ , não pertencem ao subespaço  $M$ . Com efeito, façamos

$$x^+ = \mathbb{C}_{kl}^+ = (\underbrace{0^+, 0^+, \dots, 0^+}_{1^\circ, 2^\circ, \dots, k\text{-ésimo}}, \mathbb{C}_l^+, \dots, 0^+)$$

isto é,

$$x_1 = 0, \dots, x_k = \mathbb{C}_l, \dots, x_n = 0, \text{ para esse vetor } x.$$

Consideremos as equações que definem o subespaço  $M$ , isto é, as equações (3.4.4). Então:

i) se  $k = l$ , vemos que a equação (3.4.4), a saber,

$$\mathbb{C}_j^+ S x_i + \mathbb{C}_i^+ S x_j = 0,$$

com  $j = i = k$ , isto é,

$$2 \mathbb{C}_k^+ S x_k = 0,$$

não é satisfeita desde que,  $\mathbf{x}_k = \mathbb{C}_k$  e pela equação (3.2.4),  
 $\mathbb{C}_k^+ \mathbf{S} \mathbb{C}_k = 1$ .

Isso exclue do subespaço  $\mathbf{M}$  todos os vetores  $\mathbb{C}_{ii}$ .

ii) se  $k < l$ , a equação

$$\mathbb{C}_j^+ \mathbf{S} \mathbf{x}_i + \mathbb{C}_i^+ \mathbf{S} \mathbf{x}_j = 0,$$

com  $j = l$  e  $i = k$ , isto é,

$$\mathbb{C}_l^+ \mathbf{S} \mathbf{x}_k + \mathbb{C}_k^+ \mathbf{S} \mathbf{x}_l = 0,$$

não é satisfeita desde que,  $\mathbf{x}_k = \mathbb{C}_l$  e  $\mathbf{x}_l = 0$  e pela equação (3.2.4) segue que

$$\mathbb{C}_l^+ \mathbf{S} \mathbb{C}_l + \mathbb{C}_k^+ \mathbf{S} \mathbf{0} = 1$$

iii) se  $k > l$ , a equação,

$$\mathbb{C}_j^+ \mathbf{S} \mathbf{x}_i + \mathbb{C}_i^+ \mathbf{S} \mathbf{x}_j = 0,$$

com  $j = k$  e  $i = l$ , isto é,

$$\mathbb{C}_k^+ \mathbf{S} \mathbf{x}_l + \mathbb{C}_l^+ \mathbf{S} \mathbf{x}_k = 0,$$

não é satisfeita desde que,  $\mathbf{x}_l = 0$  e  $\mathbf{x}_k = \mathbb{C}_l$  e ainda pela equação (3.2.4), tem-se que

$$\mathbb{C}_k^+ \mathbf{S} \mathbf{0} + \mathbb{C}_l^+ \mathbf{S} \mathbb{C}_l = 1.$$

Isso exclue do subespaço  $\mathbf{M}$ , todos os vetores  $\mathbb{C}_{ki}$ ,  $k \neq i$ . Logo nenhum dos vetores  $\mathbb{C}_{ki}$  pertence a  $\mathbf{M}$ . Ao contrário, com o mesmo tipo de argumento, podemos verificar que todos os vetores  $\mathbf{d}_{ki}$ , pertencem a  $\mathbf{M}$ . Isso é imediato uma vez que os vetores  $\mathbf{d}_{ki}$  são construídos com os  $m-n$  LCAO-MOs virtuais, que não estão presentes em nenhuma das equações (3.4.4) que definem  $\mathbf{M}$ .

Observemos que um vetor qualquer de  $\mathbb{R}^Y$  pode ser escrito na base formada pelos vetores  $\mathbf{x}_{ki}$ , isto é,

$$\mathbf{X} = \sum_{i,k=1}^n \alpha_{ki} \mathbf{c}_{ki} + \sum_{\substack{i=n+1 \\ k=1}}^{m,n} \alpha_{ki} \mathbf{d}_{ki} \quad (3.4.6)$$

Mas se  $\mathbf{X}$  pertence a  $\mathbb{M}$ , os coeficientes  $\alpha_{ki}$  dos  $\mathbf{c}_{ki}$ , devem ser nulos, porque senão,  $\mathbf{X}$  não pertenceria a  $\mathbb{M}$ . Logo o conjunto dos vetores  $\mathbf{d}_{ki}$  constituem uma base de  $\mathbb{M}$  e a dimensão de  $\mathbb{M}$  é portanto,  $\omega = m \cdot n - n^2$ .

### 3.4.b - Critério de Estabilidade

Usando a definição de restrição da matriz  $L$  a  $\mathbb{M}$  (vide apêndice E), temos

$$L_{\mathbb{M}} = T^+ L T \quad (3.4.7)$$

onde  $T$  é uma matriz retangular de dimensões  $\gamma \times \omega$ , isto é,  $(m \cdot n) \times (m \cdot n - n^2)$ , que tem por colunas os vetores  $\mathbf{d}_{ki}$ , base de  $\mathbb{M}$ . Para compor a lagrangiana  $L$  para o nosso problema, definida na equação (3.4.1), devemos calcular as hessianas  $\mathbb{E}(\mathbf{X})$  e  $\mathbb{H}_{ii}(\mathbf{X})$  o que nos conduz ao cálculo das segundas derivadas das funções  $E(\mathbf{X})$  e  $f_{ii}(\mathbf{X})$ . Quando numa disposição tabular, essas hessianas têm a aparência mostrada nas equações (3.4.7.a) e (3.4.7.b) (página 66).

Usando então a equação (3.3.11) segue que

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial c_{\alpha l} \partial c_{\lambda k}} &= 4 \left\{ \sum_{\eta} h_{\lambda \eta} \delta_{\eta \sigma} \delta_{k \ell} + \sum_{\eta} \sum_{\xi} J_{\lambda \xi, \eta \xi} \left\{ \delta_{\xi \sigma} \delta_{i \ell} c_{\eta k} c_{\xi' i} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \delta_{\eta \sigma} \delta_{k \ell} c_{\xi i} c_{\xi' i} + \delta_{\xi' \ell} \delta_{i k} c_{\xi i} c_{\eta k} \right\} \right\} \\ &= 4 \left\{ \left[ h_{\lambda \sigma} + \sum_i \sum_{\xi \xi'} c_{\xi i} c_{\xi' i} J_{\lambda \xi, \sigma \xi'} \right] \delta_{k \ell} + \sum_{\eta \xi} c_{\eta k} c_{\xi' \ell} J_{\lambda \sigma, \eta \xi'} + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\xi \eta} c_{\xi \ell} c_{\eta k} J_{\lambda \xi, \eta \sigma} \right\} \end{aligned}$$

DISPOSIÇÃO TABULAR DAS MATRIZES HESSIANAS ( $G = E, f_{ii}$ )

$$G(X) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial c_{11} \partial c_{11}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{11} \partial c_{m1}} & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{11} \partial c_{12}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{11} \partial c_{m2}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{11} \partial c_{mn}} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial c_{21} \partial c_{11}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{21} \partial c_{m1}} & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{21} \partial c_{12}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{21} \partial c_{m2}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{21} \partial c_{mn}} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial^2 G}{\partial c_{m1} \partial c_{11}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{m1} \partial c_{m1}} & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{m1} \partial c_{12}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{m1} \partial c_{m2}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{m1} \partial c_{mn}} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial c_{12} \partial c_{11}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{12} \partial c_{m1}} & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{12} \partial c_{12}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{12} \partial c_{m2}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{12} \partial c_{mn}} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial^2 G}{\partial c_{m2} \partial c_{11}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{m2} \partial c_{m1}} & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{m2} \partial c_{12}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{m2} \partial c_{m2}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{m2} \partial c_{mn}} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial^2 G}{\partial c_{mn} \partial c_{11}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{mn} \partial c_{m1}} & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{mn} \partial c_{12}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{mn} \partial c_{m2}} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial c_{mn} \partial c_{mn}} \end{bmatrix}$$

(m.n) x (m.n)

(3.4.7.a)

ou numa notação mais compacta,  $\frac{\partial^2 G}{\partial c_{\alpha l} \partial c_{\lambda k}} \equiv G_{\alpha l, \lambda k}$

$$G(X) = \begin{bmatrix} G_{11,11} & \cdots & G_{11,m1} & G_{11,12} & \cdots & G_{11,m2} & \cdots & G_{11,mn} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ G_{m1,11} & \cdots & G_{m1,m1} & G_{m1,12} & \cdots & G_{m1,m2} & \cdots & G_{m1,mn} \\ G_{12,11} & \cdots & G_{12,m1} & G_{12,12} & \cdots & G_{12,m2} & \cdots & G_{12,mn} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ G_{m2,11} & \cdots & G_{m2,m1} & G_{m2,12} & \cdots & G_{m2,m2} & \cdots & G_{m2,mn} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ G_{mn,11} & \cdots & G_{mn,m1} & G_{mn,12} & \cdots & G_{mn,m2} & \cdots & G_{mn,mn} \end{bmatrix} \quad (m.n) \times (m.n)$$

(3.4.7.b)

O termo entre colchetes é o elemento  $F_{\lambda\sigma}$ , da matriz de Hartree-Fock-Roothaan,  $F$ . Trocando índices mudos no segundo e terceiro termos, notando que  $F_{\lambda\sigma} = F_{\sigma\lambda}$  e usando a definição de  $J_{\xi\eta, \xi'\eta'}$ , dada na equação (3.2.3), reescrevemos:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial C_{\sigma\ell} \partial C_{\lambda k}} = 4 \left\{ F_{\sigma\lambda} \delta_{k\ell} + \sum_{\xi\eta} C_{\xi\ell} C_{\eta k} J_{\sigma\lambda, \xi\eta} + \sum_{\xi\eta} C_{\xi k} C_{\eta\ell} J_{\sigma\xi, \eta\lambda} \right\} \quad (3.4.8.a)$$

Definindo,

$$J_{\sigma\ell, \lambda k}^A = \sum_{\xi\eta} C_{\xi\ell} C_{\eta k} J_{\sigma\lambda, \xi\eta}; \quad J_{\sigma\ell, \lambda k}^B = \sum_{\xi\eta} C_{\xi k} C_{\eta\ell} J_{\sigma\xi, \eta\lambda}; \quad F_{\sigma\ell, \lambda k} = F_{\sigma\lambda} \delta_{k\ell} \quad (3.4.8.b)$$

como os elementos das matrizes de dimensões  $m \times m$ ,  $J_{\ell k}^A$ ,  $J_{\ell k}^B$  e  $F_{\ell k}$ , i.é.,

$$(J_{\ell k}^A)_{\sigma\lambda} = J_{\sigma\ell, \lambda k}^A; \quad (J_{\ell k}^B)_{\sigma\lambda} = J_{\sigma\ell, \lambda k}^B; \quad (F_{\ell k})_{\sigma\lambda} = F_{\sigma\ell, \lambda k}, \quad (3.4.8.c)$$

nós podemos reescrever a equação (3.4.8.a) de forma compacta:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial C_{\sigma\ell} \partial C_{\lambda k}} = 4 \left\{ (F_{\ell k})_{\sigma\lambda} + (J_{\ell k}^A)_{\sigma\lambda} + (J_{\ell k}^B)_{\sigma\lambda} \right\} \quad (3.4.8.d)$$

Notando da equação (3.4.8.b) que se  $\ell = k$

$$(F_{\ell k})_{\sigma\lambda} = F_{\sigma\lambda} \quad (3.4.8.h)$$

e que se  $\ell \neq k$ ,

$$(F_{\ell k})_{\sigma\lambda} = 0 \quad (3.4.8.e)$$

e ainda observando que os elementos da matriz  $\mathbb{E}(X)$  dados na eq. (3.4.7.a) podem ser agrupados em  $n^2$  blocos de dimensões  $m \times m$  rotulados com  $\ell, k=1, \dots, n$ , verificamos que a apresentação tabular da hessiana  $\mathbb{E}(X)$ , tem a forma seguinte:



$$E(\mathbf{X}) = 4 \left\{ \begin{bmatrix} \mathbf{F} & & & \\ & \mathbf{F} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \mathbf{F} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{J}_{11}^A & \mathbf{J}_{12}^A & \dots & \mathbf{J}_{1n}^A \\ \mathbf{J}_{21}^A & \mathbf{J}_{22}^A & \dots & \mathbf{J}_{2n}^A \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{J}_{n1}^A & \mathbf{J}_{n2}^A & \dots & \mathbf{J}_{nn}^A \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{J}_{11}^B & \mathbf{J}_{12}^B & \dots & \mathbf{J}_{1n}^B \\ \mathbf{J}_{21}^B & \mathbf{J}_{22}^B & \dots & \mathbf{J}_{2n}^B \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{J}_{n1}^B & \mathbf{J}_{n2}^B & \dots & \mathbf{J}_{nn}^B \end{bmatrix} \right\} \quad (3.4.8.f)$$

que escrevemos como,

$$E(\mathbf{X}) = 4 \{ \mathbf{F}' + \mathbf{J}^A + \mathbf{J}^B \}. \quad (3.4.8.g)$$

A parte da lagrangeana devida aos vínculos é obtida como segue: da equação (3.2.6), com  $i=j=r$  e sendo  $S$  simétrica, temos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f_{rr}}{\partial c_{\sigma l} \partial c_{\lambda k}} &= 2 \frac{\partial}{\partial c_{\sigma l}} \sum_{\eta} S_{\lambda \eta} c_{\eta r} \delta_{rk} \\ &= 2 S_{\sigma \lambda} \delta_{rl} \delta_{rk}, \quad r=1, \dots, n. \end{aligned} \quad (3.4.9.a)$$

Definindo,

$$H_{\sigma l, \lambda k}^r = S_{\sigma \lambda} \delta_{rl} \delta_{rk}, \quad (3.4.9.b)$$

onde  $S_{\sigma \lambda}$  é a integral de superposição  $\langle \sigma | \lambda \rangle$ , como os elementos das matrizes de dimensões  $m \times m$ ,  $H_{\ell k}^r$  ( $r=1, \dots, n$ ), isto é,

$$(H_{\ell k}^r)_{\sigma \lambda} = H_{\sigma l, \lambda k}^r = S_{\sigma \lambda} \delta_{rl} \delta_{rk} \quad (3.4.9.c)$$

podemos escrever,

$$\frac{\partial^2 f_{rr}}{\partial c_{\sigma l} \partial c_{\lambda k}} = 2 (H_{\ell k}^r)_{\sigma \lambda} \quad (3.4.9.d)$$

Notando da equação (3.4.9.c) que se  $\ell=k=r$ ,

$$(H_{\ell k}^r)_{\sigma \lambda} = S_{\sigma \lambda} \quad (3.4.9.h)$$

e que se a igualdade  $\ell=k=r$  não ocorrer,

$$(H_{\ell k}^r)_{\sigma \lambda} = 0 \quad (3.4.9.e)$$



dos LCAO-MOs virtuais  $\mathbb{C}_{n+1}, \mathbb{C}_{n+2}, \dots, \mathbb{C}_m$ , que compõem os respectivos vetores  $\mathbf{d}_{ki}$ .

Introduzamos as funções de variável inteira seguintes:

$$U(i) = g\left(\frac{i-1}{n}\right) + n+1, \quad V(i) = i - g\left(\frac{i}{n}\right)n \quad (3.4.12.a)$$

e

$$W(j) = g\left(\frac{j-1}{n}\right) + n+1, \quad X(j) = j - g\left(\frac{j}{n}\right)n$$

onde a função  $g(u)$  é a parte inteira de  $u$ . Ademais  $V$  e  $X$  são tomadas iguais a  $n$ , para quaisquer  $i$  e  $j$  que as faça zero. Assim, para os valores  $i, j = 1, \dots, \omega = m \cdot n - n^2$ , isto é, de 1 à dimensão de  $\mathbb{L}_M$  os valores assumidos pelas funções  $U, W, V$  e  $X$ , são:

$$U, W = n+1, \dots, m \quad \text{e} \quad V, X = 1, \dots, n. \quad (3.4.12.b)$$

Da definição de  $\mathbb{L}_M$  dada na equação (3.4.7), da forma de  $\mathbf{T}$  na equação (3.4.11), da forma geral da lagrangeana  $\mathbb{L}$  mostrada na equação (3.4.7.b) e das definições de  $U, W, V$  e  $X$  dadas nas equações (3.4.12.a), segue que os elementos de matriz da restrição  $\mathbb{L}_M$ , podem ser escritos como,

$$\{\mathbb{L}_M\}_{ij} = \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma U(i)} \{\mathbb{L}_{V(i)X(j)}\}_{\sigma\lambda} C_{\lambda W(j)} = \mathbb{C}_{\sigma U}^+ \mathbb{L}_{VX} \mathbb{C}_{\lambda W}. \quad (3.4.13.a)$$

Para maior clareza construímos um exemplo a seguir. Consideremos um problema HFR com  $m=4$  e  $n=2$ , isto é, quatro funções básicas (AOs) e dois LCAO-MOs ocupados. Neste caso a dimensão de  $R^Y$  será  $\gamma = m \cdot n = 8$  e a dimensão de  $M$ ,  $\omega = m \cdot n - n^2 = 4$ . Assim a matriz  $\mathbf{T}$  da equação (3.4.7) será construída com os quatro vetores básicos de  $M$ , seguintes:

$$\mathbf{d}_{13}^+ = (\mathbb{C}_3^+, \mathbf{0}^+) = (C_{13}, C_{23}, C_{33}, C_{43}, 0, 0, 0, 0)$$

$$\mathbf{d}_{23}^+ = (\mathbf{0}^+, \mathbb{C}_3^+) = (0, 0, 0, 0, C_{13}, C_{23}, C_{33}, C_{43})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{14}^+ &= (\mathbb{C}_4^+, \mathbf{0}^+) = (C_{14}, C_{24}, C_{34}, C_{44}, 0, 0, 0, 0) \\ \mathbf{d}_{24}^+ &= (\mathbf{0}^+, \mathbb{C}_4^+) = (0, 0, 0, 0, C_{14}, C_{24}, C_{34}, C_{44}) \end{aligned} \quad (3.4.13.b)$$

onde  $\mathbb{C}_3$  e  $\mathbb{C}_4$ , são os LCAO-MOs viruais. Daí,

$$\mathbb{T} = \begin{bmatrix} \mathbb{C}_3 & \mathbf{0} & \mathbb{C}_4 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbb{C}_3 & \mathbf{0} & \mathbb{C}_4 \end{bmatrix}_{8 \times 4} \quad (3.4.13.c)$$

A matriz lagrangeana  $\mathbb{L}$  será, de acordo com a notação da equação (3.4.7.b), escrita como:

$$\mathbb{L} = \begin{bmatrix} L_{11,11} & L_{11,21} & L_{11,31} & L_{11,41} & L_{11,12} & L_{11,22} & L_{11,32} & L_{11,42} \\ L_{21,11} & L_{21,21} & L_{21,31} & L_{21,41} & L_{21,12} & L_{21,22} & L_{21,32} & L_{21,42} \\ L_{31,11} & L_{31,21} & L_{31,31} & L_{31,41} & L_{31,12} & L_{31,22} & L_{31,32} & L_{31,42} \\ L_{41,11} & L_{41,21} & L_{41,31} & L_{41,41} & L_{41,12} & L_{41,22} & L_{41,32} & L_{41,42} \\ L_{12,11} & L_{12,21} & L_{12,31} & L_{12,41} & L_{12,12} & L_{12,22} & L_{12,32} & L_{12,42} \\ L_{22,11} & L_{22,21} & L_{22,31} & L_{22,41} & L_{22,12} & L_{22,22} & L_{22,32} & L_{22,42} \\ L_{32,11} & L_{32,21} & L_{32,31} & L_{32,41} & L_{32,12} & L_{32,22} & L_{32,32} & L_{32,42} \\ L_{42,11} & L_{42,21} & L_{42,31} & L_{42,41} & L_{42,12} & L_{42,22} & L_{42,32} & L_{42,42} \end{bmatrix}_{8 \times 8} \quad (3.4.13.d)$$

onde  $L_{\sigma\ell, \lambda k} \equiv (\mathbb{L}_{\ell k})_{\sigma\lambda}$ . Assim a restrição  $\mathbb{L}_M$ , torna-se:

$$\mathbb{L}_M = \mathbb{T}^+ \mathbb{L} \mathbb{T} = \begin{bmatrix} \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma 3} L_{\sigma 1, \lambda 1} C_{\lambda 3} & \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma 3} L_{\sigma 1, \lambda 2} C_{\lambda 3} & \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma 3} L_{\sigma 1, \lambda 1} C_{\lambda 4} & \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma 3} L_{\sigma 1, \lambda 2} C_{\lambda 4} \\ \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma 3} L_{\sigma 2, \lambda 1} C_{\lambda 3} & \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma 3} L_{\sigma 2, \lambda 2} C_{\lambda 3} & \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma 3} L_{\sigma 2, \lambda 1} C_{\lambda 4} & \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma 3} L_{\sigma 2, \lambda 2} C_{\lambda 4} \\ \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma 4} L_{\sigma 1, \lambda 1} C_{\lambda 3} & \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma 4} L_{\sigma 1, \lambda 2} C_{\lambda 3} & \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma 4} L_{\sigma 1, \lambda 1} C_{\lambda 4} & \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma 4} L_{\sigma 1, \lambda 2} C_{\lambda 4} \\ \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma 4} L_{\sigma 2, \lambda 1} C_{\lambda 3} & \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma 4} L_{\sigma 2, \lambda 2} C_{\lambda 3} & \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma 4} L_{\sigma 2, \lambda 1} C_{\lambda 4} & \sum_{\sigma\lambda} C_{\sigma 4} L_{\sigma 2, \lambda 2} C_{\lambda 4} \end{bmatrix}_{4 \times 4} \quad (3.4.13.e)$$

Podemos por inspeção direta verificar que a matriz  $L_M$  dada na equação (3.4.13.e) tem seus elementos definidos conforme a equação (3.4.13.a).

Das equações (3.4.1), (3.4.7), (3.4.8.g) e (3.4.9.g), escrevemos,

$$L_M = 4 \{ T^+ F' T + T^+ J^A T + T^+ J^B T - \sum_r \epsilon_r T^+ H^r T \} \quad (3.4.14)$$

e com a equação (3.4.13.a) aplicada a cada parcela da equação (3.4.14), temos:

$$(L_M)_{ij} = 4 \{ C_U^+ F_{VX} C_W + C_U^+ J^A_{VX} C_W + C_U^+ J^B_{VX} C_W - \sum_{r=1}^n \epsilon_r C_U^+ H^r_{VX} C_W \} \quad (3.4.15)$$

Das eqs. (3.4.8.h) e (3.4.8.e), vemos que:

$$F_{VX} = [0], \text{ se } V \neq X \text{ e } F_{VX} = F, \text{ se } V = X \quad (3.4.16.a)$$

Da equação HFR, equação (1.4.16.a) e da equação (3.2.4), temos que,

$$C_k^+ F C_\ell = \epsilon_\ell C_k^+ S C_\ell = \epsilon_k \delta_{k\ell} \quad (3.4.16.b)$$

Então das equações (3.4.16.a) (3.4.16.b) e das definições de U, W, V e X (equações (3.4.12.a)) podemos escrever:

$$C_U^+ F_{VX} C_W = \epsilon_{U(1)} \delta_{UW} \delta_{VX} \quad (3.4.16.c)$$

Portanto, para um elemento de matriz de  $T^+ F' T$  ser não nulo, é necessário que se cumpram as equações,

$$V = X \text{ e } U = W \quad (3.4.17)$$

ou seja, das definições de U, V, X e W, equações (3.4.12.a), temos que para a igualdade  $V = X$  ser satisfeita,

$$i - j = \{ g(\frac{i}{n}) - g(\frac{j}{n}) \} n \quad (3.4.17.a)$$

e pela definição de  $g$ , as soluções  $(i, j)$  deve ser tais que,

$$|i - j| = kn, \quad k \text{ inteiro} \quad . \quad (3.4.18)$$

Assim da equação (3.4.18), os pares  $(i, j)$  satisfazendo  $V = X$ , têm a forma

$$(j+kn, j) \quad \text{e} \quad (i, i+kn) \quad . \quad (3.4.19)$$

Desde que,  $i, j = 1, \dots, m \cdot n - n^2$ , as diferenças  $|i - j|$  divisíveis por  $n$  são  $0, n, 2n, \dots, m \cdot n - n^2 - n$  e assim os valores de  $k$ ,  $k = 0, 1, 2, \dots, m - n - 1$ , é que verificarão a equação (3.4.18) e daí  $V = X$ .

Então a matriz  $\mathbf{T}^+ \mathbf{F}' \mathbf{T}$  fica dividida em  $(m - n)^2$  blocos, cada um dos quais de dimensões  $n \times n$ , com elementos não nulos somente em suas diagonais principais. Se  $k = 0$ , de (3.4.19) observamos que o elemento está na diagonal principal da matriz  $\mathbf{T}^+ \mathbf{F}' \mathbf{T}$ . Das equações (3.4.12.a), da condição  $U = W$  nas equações (3.4.17) e de (3.4.19) devemos ter que,

$$g\left(\frac{j+kn-1}{n}\right) = g\left(\frac{j-1}{n}\right) \quad . \quad (3.4.19.a)$$

Da definição de  $g$  e dos possíveis valores de  $k$ , vê-se que a igualdade (3.4.19.a) só é satisfeita se  $k = 0$ . Isso significa, que todos elementos não diagonais de  $\mathbf{T}^+ \mathbf{F}' \mathbf{T}$ , são nulos. A equação (3.4.16.c) que nos dá os elementos de matriz  $(\mathbf{T}^+ \mathbf{F}' \mathbf{T})_{ij}$ , pode então ser reescrita como

$$\mathbb{C}_U^+ \mathbf{F}_{VX} \mathbb{C}_W = \varepsilon_{U(i)} \delta_{ij} \quad , \quad i = 1, \dots, m \cdot n - n^2 \quad . \quad (3.4.19.b)$$

Vemos assim que a matriz  $\mathbf{T}^+ \mathbf{F}' \mathbf{T}$  é uma matriz diagonal, com os elementos diagonais divididos em  $m - n$  grupos, de  $n$  elementos iguais  $\varepsilon_{U(i)}$  em cada grupo, na ordem  $\varepsilon_{n+1}, \varepsilon_{n+2}, \dots, \varepsilon_m$ .

Das equações (3.4.9.h) e (3.4.9.e) vê-se que,  $\mathbf{H}_{VX}^r = [\mathbf{0}]$ , se  $V \neq r$  ou  $X \neq r$  e  $\mathbf{H}_{VX}^r = \mathbf{S}$ , se  $V = X = r$  . (3.4.20.a)

Das condições de ortonormalidade dos LCAO-MOs, dadas nas equações (3.2.4), das equações (3.4.20.a) e das definições de  $U, W, V$  e  $X$  dadas nas equações (3.4.12.a), podemos escrever:

$$\mathbb{C}_U^+ \mathbf{H}_{VX}^r \mathbb{C}_W = \delta_{UW} \delta_{Vr} \delta_{Xr} \quad (3.4.20.b)$$

Assim, para que um elemento de matriz de  $\mathbf{T}^+ \mathbf{H}^r \mathbf{T}$  não seja nulo, é necessário que se cumpram as equações,

$$U = W \text{ e } V = X = r \quad (3.4.20.c)$$

Toda a análise feita para a matriz  $\mathbf{T}^+ \mathbf{F}^r \mathbf{T}$  aplica-se aqui e portanto os elementos não nulos, encontram-se na diagonal principal de  $\mathbf{T}^+ \mathbf{H}^r \mathbf{T}$ . Esses, contudo, estão sujeitos à condição adicional,  $V = X = r$ . Das definições de  $V$  e  $X$  (equações (3.4.12.a)) nós reescrevemos a condição  $V = X = r$ , como:

$$V(i) = i - g\left(\frac{1}{n}\right)n = r \text{ ou } i = kn + r ; k = g\left(\frac{i}{n}\right) \quad (3.4.20.d)$$

Assim os elementos diagonais  $(i, i)$ , não nulos, devem ter a forma  $(kn+r, kn+r)$ . Desde que  $i = 1, \dots, m \cdot n - n^2$ , temos que  $1 \leq kn+r \leq m \cdot n - n^2$ . Sendo  $k$  um inteiro (pela definição da função  $g$ ), os valores possíveis de  $k$ , isto é, que satisfazem a inequação com  $r = 1, \dots, n$  são

$$k = 0, 1, \dots, m - n - 1 .$$

Todos os elementos diagonais não nulos serão, pela equação (3.4.20.b), iguais a 1 e estão igualmente espaçados ao longo da diagonal. No caso do exemplo descrito nas equações (3.4.13.b, c, d, e e) com  $m = 4$  e  $n = 2$ , as matrizes  $\mathbf{T}^+ \mathbf{H}^1 \mathbf{T}$  e  $\mathbf{T}^+ \mathbf{H}^2 \mathbf{T}$ , são:

$$\mathbf{T}^+ \mathbf{H}^1 \mathbf{T} = \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 0 & & \\ & & 1 & \\ & & & 0 \end{bmatrix} ; \quad \mathbf{T}^+ \mathbf{H}^2 \mathbf{T} = \begin{bmatrix} 0 & & & \\ & 1 & & \\ & & 0 & \\ & & & 1 \end{bmatrix}$$

Resulta portanto, que a matriz  $\sum_{r=1}^n \epsilon_r \mathbf{T}^+ \mathbf{H}^r \mathbf{T}$  é uma

matriz diagonal com os elementos diagonais divididos em  $m-n$  grupos repetidos, de  $n$  elementos diferentes cada grupo, na ordem  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ .

As matrizes  $J^A$  e  $J^B$  não têm as formas simples de  $F'$  e  $H^F$ , o que não permite maiores simplificações das matrizes  $T^+ J^A T$  e  $T^+ J^B T$ . Os elementos dessas matrizes, de acordo com a equação (3.4.13.a), são escritos como,

$$(T^+ J^A T)_{ij} = \sum_{\sigma\lambda} \mathbb{C}_{\sigma U} (J_{VX}^A)_{\sigma\lambda} \mathbb{C}_{\lambda W}; \quad (T^+ J^B T)_{ij} = \sum_{\sigma\lambda} \mathbb{C}_{\sigma U} (J_{VX}^B)_{\sigma\lambda} \mathbb{C}_{\lambda W}$$

e das equações (3.4.8.b e c), temos,

$$(T^+ J^A T)_{ij} = \sum_{\sigma\lambda\xi\eta} \mathbb{C}_{\sigma U} \mathbb{C}_{\xi V} \mathbb{C}_{\eta X} \mathbb{C}_{\lambda W} J_{\sigma\lambda, \xi\eta} = J_{UW, VX} \quad (3.4.21.a)$$

$$(T^+ J^B T)_{ij} = \sum_{\sigma\lambda\xi\eta} \mathbb{C}_{\sigma U} \mathbb{C}_{\xi X} \mathbb{C}_{\eta V} \mathbb{C}_{\lambda W} J_{\sigma\xi, \eta\lambda} = J_{UX, VW} \quad (3.4.21.b)$$

Novamente com o uso das definições de  $U, W, V$  e  $X$ , dadas nas equações (3.4.12.a), verifica-se que: as matrizes  $T^+ J^A T$  e  $T^+ J^B T$  são divididas em  $(m-n)^2$  blocos, de dimensões  $n \times n$ , onde em cada bloco  $V$  e  $X$  variam entre 1 e  $n$  com  $U$  e  $W$  fixos e para diferentes blocos  $U$  e  $W$  assumem os valores,  $n+1 \leq U, W \leq m$ . Nos blocos diagonais  $U = W$ . A indexação  $V, X$  repete-se por todos os blocos, cada dos quais com seu par  $U, W$ .

No caso do exemplos das equações (3.4.13.b, c, d e e), com  $m=4$  e  $n=2$ , as matrizes  $T^+ J^A T$  e  $T^+ J^B T$  são indexadas como segue:

$$T^+ J^A T = \begin{bmatrix} J_{33,11} & J_{33,12} & J_{34,11} & J_{34,12} \\ J_{33,21} & J_{33,22} & J_{34,21} & J_{34,22} \\ J_{43,11} & J_{43,12} & J_{44,11} & J_{44,12} \\ J_{43,21} & J_{43,22} & J_{44,21} & J_{44,22} \end{bmatrix}; \quad T^+ J^B T = \begin{bmatrix} J_{31,13} & J_{31,23} & J_{31,14} & J_{31,24} \\ J_{32,13} & J_{32,23} & J_{32,14} & J_{32,24} \\ J_{41,13} & J_{41,23} & J_{41,14} & J_{41,24} \\ J_{42,13} & J_{42,23} & J_{42,14} & J_{42,24} \end{bmatrix}$$



os índices 1 e 2 indicam os LCAO-MOs ocupados e os índices 3 e 4 indicam os LCAO-MOs virtuais.

As regras para a construção da matriz  $L_M$  estão dadas. Resta-nos de acordo com a teoria matemática (vide apêndice E), diagonaliza-la em cada caso e analisar o sinal de seus autovalores, o que será feito no capítulo 4.

## CAPÍTULO 4 - APLICAÇÕES E RESULTADOS

### 4.1 - Introdução

Com a finalidade de aplicar o método desenvolvido neste trabalho, para a obtenção das múltiplas soluções da equação de Hartree-Fock-Roothaan, no caso dos sistemas de camada fechada e trazer elementos adicionais à compreensão do método do campo autoconsistente na aproximação "LCAO" estudamos os sistemas LiH, BH, Be e He. Na secção 4.2 apresentamos o estudo dos sistemas LiH, BH e Be, pelo método desenvolvido no Capítulo 2, aqui chamado de método algébrico; na secção 4.3 estudamos os mesmos sistemas estudados na secção 4.2, com o procedimento iterativo usual e definimos as regras de ordenamento para esse procedimento. Na secção 4.4 aplicamos o método algébrico ao problema do átomo de Hélio com duas funções básicas ortogonais, sistema esse, cujas soluções encontram-se estudadas na literatura por outro método(3). Na última secção apresentamos um sumário dos principais resultados contidos neste trabalho.

Todos os resultados numéricos que analisaremos no decorrer deste Capítulo, estão reunidos em um suplemento que é parte integrante do trabalho. Na confecção desse suplemento, embora com o prejuízo estético, optamos por apresentar os resultados conforme a saída de impressão do computador. Isso justifica-se de imediato no fato de evitar os possíveis erros na transcrição dos números.

### 4.2 - O Método Algébrico

Reescrevemos as equações (2.2.6.a e b):

$$F_{\mu', \nu'} = \sum_{\xi\eta=1}^m C_{\xi\mu'} C_{\eta\nu'} h_{\xi\eta} + \sum_{i=1}^n \sum_{\xi\eta\xi'\eta'=1}^m C_{\xi\mu'} C_{\eta i} C_{\xi'\nu'} C_{\eta' i} J_{\xi\eta, \xi'\eta'} = 0 \quad (\mu' > \nu') \quad (4.2.1.a)$$

$$S_{\mu', \nu'} = \sum_{\xi\eta=1}^m C_{\xi\mu'} C_{\eta\nu'} S_{\xi\eta} = \delta_{\mu', \nu'} \quad (\mu' \geq \nu') \quad (4.2.1.b)$$

para  $\mu', \nu' = 1, \dots, m$ , onde

$$\delta_{\xi\eta} = \langle \xi | \eta \rangle, \quad h_{\xi\eta} = \langle \xi | h | \eta \rangle \quad \text{e} \quad J_{\xi\eta, \xi'\eta'} = 2 \langle \xi\eta | \xi'\eta' \rangle - \langle \xi\eta | \eta'\xi' \rangle,$$

sendo  $n$  o número de LCAO-MOs ocupados e  $m$  o número de funções básicas.

O número máximo de soluções existentes para um sistema de equações algébricas não lineares, é dado pelo grau do sistema de equações que é definido, como se sabe da álgebra elementar, pelo produto dos graus de cada equação os quais são determinados pelo grau do monômio de mais alto grau da equação. Uma vez que existem  $(m^2 - m)/2$  equações do tipo (4.2.1.a), que são do quarto grau e  $(m^2 + m)/2$  equações do tipo (4.2.1.b), que são do segundo grau, o número máximo de soluções possíveis do sistema de equações (4.2.1.a e b) é:

$$N = 4^{(m^2 - m)/2} \cdot 2^{(m^2 + m)/2}.$$

Esse número pode ser muito grande para valores usuais de  $m$ . Por exemplo, para  $m=4$ , temos da ordem de  $4 \times 10^6$  soluções possíveis. Entretanto, o sistema de equações (4.2.1) tem diversas simetrias nas variáveis  $C_{\xi k}$ , o que reduz o número de soluções não equivalentes. Por soluções não equivalentes entendemos aquelas que dão origem a diferentes determinantes de Slater<sup>(\*)</sup>. Como

(\*) Determinantes que diferem por um fator de fase, são considerados equivalentes.

dito no Capítulo 2, cada conjunto de  $m^2$  valores das variáveis  $C_{\xi k}$ ,  $\xi=1, \dots, m$  e  $k=1, \dots, m$ , que constitua uma solução das equações (4.2.1), define um correspondente conjunto de  $m$  vetores LCAO-MOs,  $\mathbb{C}_k$ ,  $k=1, \dots, n, n+1, \dots, m$ , sendo os vetores  $\mathbb{C}_k$ ,  $k=1, \dots, n$  os LCAO-MOs ocupados e os vetores  $\mathbb{C}_k$ ,  $k=n+1, \dots, m$  os LCAO-MOs virtuais. A solução autoconsistente associada a esta solução é o conjunto dos vetores

$$\mathbb{C}_k = (C_{1k}, C_{2k}, \dots, C_{mk}), \text{ com } k=1, \dots, n.$$

E com esta solução autoconsistente  $\mathbb{C}_k$ ,  $k=1, \dots, n$ , construímos o determinante de Stater, a saber:

$$\Phi = \frac{1}{(2n)!}^{1/2} \cdot \begin{vmatrix} (\sum_{\xi} C_{\xi 1} \chi_{\xi}^1) \alpha^1 & (\sum_{\xi} C_{\xi 1} \chi_{\xi}^1) \beta^1 & \dots & (\sum_{\xi} C_{\xi n} \chi_{\xi}^1) \alpha^1 & (\sum_{\xi} C_{\xi n} \chi_{\xi}^1) \beta^1 \\ (\sum_{\xi} C_{\xi 1} \chi_{\xi}^2) \alpha^2 & (\sum_{\xi} C_{\xi 1} \chi_{\xi}^2) \beta^2 & \dots & (\sum_{\xi} C_{\xi n} \chi_{\xi}^2) \alpha^2 & (\sum_{\xi} C_{\xi n} \chi_{\xi}^2) \beta^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ (\sum_{\xi} C_{\xi 1} \chi_{\xi}^{2n}) \alpha^{2n} & (\sum_{\xi} C_{\xi 1} \chi_{\xi}^{2n}) \beta^{2n} & \dots & (\sum_{\xi} C_{\xi n} \chi_{\xi}^{2n}) \alpha^{2n} & (\sum_{\xi} C_{\xi n} \chi_{\xi}^{2n}) \beta^{2n} \end{vmatrix} \quad (2n \times 2n) \quad (4.2.2)$$

onde  $\chi_{\xi}$  indica as funções básicas, os índices superiores referem-se às coordenadas dos eletrons e o índice  $\xi$  varia de 1 a  $m$ .

Não desenvolveremos uma contagem sistemática das soluções não equivalentes e limitar-nos-emos a exibir apenas algumas simetrias, aquelas mais evidentes.

Um tipo de simetria apresentada pelo sistema de equações (4.2.1) diz respeito à troca de sinais. Vemos por exemplo, que se este sistema de equações admite uma solução constituída pelos vetores  $\mathbb{C}_k$ ,  $k=1, \dots, n, n+1, \dots, m$ , admitirá também a solução constituída pelos vetores  $-\mathbb{C}_k$ ,  $k=1, \dots, n, n+1, \dots, m$ . Admi

tirá também como solução qualquer conjunto de vetores formado dos  $\mathbb{C}_k$ , pela troca de sinal de qualquer número destes. Em todos esses casos, é imediato que o determinante de Slater definido na equação (4.2.2), não é alterado. Todas essas soluções são portanto equivalentes.

Um segundo tipo de simetria é devida à invariância do sistema de equações (4.2.1) por permutações entre os LCAO-MOs ocupados  $\mathbb{C}_k$ ,  $k=1, \dots, n$  ou entre os LCAO-MOs virtuais  $\mathbb{C}_k$ ,  $k=n+1, \dots, m$ . Com efeito se o sistema de equações admite a solução  $\mathbb{C}_k$ ,  $k=1, \dots, n, n+1, \dots, m$ , admitirá também como soluções os conjuntos de vetores  $\mathbb{C}_{k'}$ ,  $k'=1, \dots, n, n+1, \dots, m$ , resultantes de permutações entre os vetores  $\mathbb{C}_k$ ,  $k=1, \dots, n$  ou entre os vetores  $\mathbb{C}_k$ ,  $k=n+1, \dots, m$ . Todas essas soluções dão origem ao mesmo determinante de Slater, sendo portanto equivalentes.

Podemos também verificar que são soluções equivalentes à solução  $\mathbb{C}_k$ ,  $k=1, \dots, n, n+1, \dots, m$ , aquelas resultantes do uso das simetrias de sinal e permutacional dos tipos que explicitamos, simultaneamente.

Podem existir simetrias mais complicadas, mas não nos ateremos a esta discussão. O ponto que queremos ressaltar, é que estas simetrias reduzem, evidentemente, o número de soluções não equivalentes, comparativamente a  $N$ , o número máximo de soluções. Ainda assim, esse número pode ser grande e isso aparece na diversidade de soluções que apresentamos nas Tabelas A, para os sistemas estudados.

O número máximo de soluções não equivalentes dependerá de cada problema e em cada problema de  $m$  e  $n$ . Para obtê-lo teríamos que averiguar todas as simetrias que possam existir

em cada problema, além das mais evidentes como as que descrevemos anteriormente.

O sistema de equações (4.2.1), em todos os casos que estudamos, foi resolvido por um algoritmo para resolução numérica de sistemas de equações algébricas não lineares, desenvolvido por Brown (40).

#### 4.2.a - Resolução das Equações Algébricas para LiH, BH e Be.

Procuramos sistematizar nossas conclusões estudando os sistemas LiH, BH e Be. Para o LiH e o BH, estudamos três situações distintas em cada caso, a saber: na geometria de equilíbrio, com distância interatômica grande (40 u.a. para o LiH e 15 u.a. para o BH) e a separação infinita. As funções básicas usadas para o LiH e BH são as funções de Slater, as mesmas usadas por Ransil (41) para esses sistemas; as geometrias de equilíbrio são aquelas também indicadas por Ransil. Para o Be, usamos a base "double zeta", conforme Clementi (Tabela 45-01)(42). Todos os expoentes das funções de Slater utilizadas são mostrados na Tabela 1.

TABELA 1 - Expoentes das funções de Slater utilizadas

|     | H   | Li   | Be      | B   |
|-----|-----|------|---------|-----|
| 1s  | 1,0 | 2,7  | 3,33700 | 4,7 |
| 1s  | -   | -    | 5,50630 | -   |
| 2s  | -   | 0,65 | 0,50000 | 1,3 |
| 2s  | -   | -    | 0,90000 | -   |
| 2pz | -   | 0,65 | -       | 1,3 |

A escolha desses sistemas deve-se ao fato de se-

rem resultados conhecidos na literatura, sendo sistemas simples e ao mesmo tempo suficientemente gerais para as análises que efetuaremos a seguir.

As Tabelas A apresentam conjuntos de soluções não equivalentes para cada problema estudado. Não estamos afirmando que só existem essas soluções, apenas apresentamos as soluções que foram possíveis de serem atingidas, iniciando o procedimento numérico de resolução das equações (4.2.1) com valores das variáveis no intervalo  $(-2,2)$ , utilizando o algoritmo de Brown e no tempo de computação empregado.

Uma primeira inspeção das Tabelas A, evidencia de imediato a existência de múltiplas soluções em todos os casos estudados como seria de se esperar. Em todos estes problemas, encontramos pontos de mínimo, pontos de máximo e outros pontos extremos, chamados aqui pontos de sela<sup>(\*)</sup>. É conveniente lembrar, como já colocado no Capítulo 2, que para cada solução  $\{\mathbb{C}_k, k=1, \dots, n, n+1, \dots, m\}$  do sistema de equações (4.2.1), o conjunto de vetores  $\mathbb{C}_k, k=1, \dots, n$ , que constitui a solução autoconsistente associada a esta solução, não será formado necessariamente, pelos vetores  $\mathbb{C}_k, k=1, \dots, n$ , correspondentes às energias orbitais em alguma ordem prefixada, como por exemplo, a ordem crescente das energias orbitais, isto é, a de considerar como LCAO-MOs ocupados os  $n$  vetores  $\mathbb{C}_k$ , correspondentes às  $n$  energias orbitais mais baixas, utilizada no procedimento iterativo usual. Com efei

---

(\*) Esta classificação é feita, de acordo com o Capítulo 3, da seguinte maneira: se todos os autovalores da matriz  $\mathbb{L}_M$  de estabilidade são positivos, é um ponto de mínimo. Se todos são negativos é um ponto de máximo. Se existem autovalores positivos e negativos é um ponto de sela.

to, vemos das Tabelas A, que as diversas soluções correspondem a diversos ordenamentos de energias orbitais e também que um mesmo ordenamento de energias orbitais pode corresponder a diferentes soluções.

Fixemo-nos nas Tabelas A.1.1, relativas ao LiH na distância de equilíbrio, para verificar estas afirmativas. A Tabela A.1.1-1 corresponde à solução dada por Ransil(41); as energias orbitais dos dois LCAO-MOs ocupados são as duas mais baixas e esta solução é um ponto de mínimo da função energia eletrônica, como se vê dos sinais positivos dos autovalores da matriz  $L_M$ . Já a solução da Tabela A.1.1-2 seguinte, que é um ponto de sela da função energia eletrônica, tem como os dois LCAO-MOs ocupados os que correspondem à primeira e à terceira energias orbitais na ordem crescente dessas. As soluções das Tabelas A.1.1-2 e A.1.1-3, são soluções em que também os LCAO-MOs correspondentes à primeira e terceira energias orbitais, estão ocupados. As soluções das Tabelas A.1.1-7 e A.1.1-5, correspondem a soluções onde os LCAO-MOs ocupados são o segundo e o quarto em ordem crescente de energias orbitais. Esses resultados estão conectados, como veremos na secção 4.3, às diferentes regras de ordenamento lá definidas e aos diferentes valores iniciais com que podemos efetuar o procedimento iterativo usual; não implicam contudo, em nenhuma relação unívoca entre regras de ordenamento e soluções não equivalentes, isto é, podem haver diferentes soluções (soluções não equivalentes) correspondendo uma mesma regra de ordenamento. Entretanto, quando  $m=n$ , caso em que só existe uma regra de ordenamento no sentido definido na secção 4.3, obtivemos em todos os casos estudados que o método iterati



vo usual fornece uma única solução e o método algébrico múltiplas, diferindo entre si por permutações de sinais e/ou permutações entre os LCAO-MOs ocupados, todas no entanto correspondendo à mesma energia eletrônica.

Um destaque especial damos às tabelas A.2.2, relativas ao sistema BH com a distância interatômica de 15 u.a.. Além dos fatos já mencionados nas Tabelas A.1.1, que também nestas a parecem, vemos que as soluções mostradas nas tabelas A.2.2-1 e A.2.2-2, correspondem a dois pontos de mínimo próximos em energia eletrônica, ambos correspondendo a soluções onde os três LCAO-MOs ocupados são os de mais baixas energias orbitais. A ocorrência de soluções próximas em energia eletrônica, pode ser constatada também, comparando as Tabelas A.2.2-5 e A.2.2-6, ou as Tabelas A.1.3-5 e A.1.3-6, essas últimas relativas ao LiH na separação infinita. Ainda queremos destacar que, a ocorrência dessas soluções "mais raras", é, como de se esperar de um procedimento numérico de resolução de equações, imprevisível. À guisa de esclarecimento, fornecemos alguns indicadores disto: as sim, a solução apresentada na Tabela A.1.3-6 ocorreu aproximadamente 130 vezes contra apenas três ocorrências da sua próxima em energia eletrônica, a solução da Tabela A.1.3-5; os dois pontos de mínimo das Tabelas A.2.2-1 e A.2.2-2 ocorreram quatro vezes cada, com uma ocorrência de aproximadamente 190 vezes do ponto de sela da Tabela A.2.2-4.

Este conjunto de resultados deixa em aberto a possibilidade de ocorrência de soluções diversas das que apresentamos nas Tabelas A, inclusive a ocorrência de outros mínimos, correspondentes ou não ao mesmo ordenamento de energias orbitais.

Na realidade, obtivemos com o método algébrico como mostram as Tabelas A.4-10 e A.4-14, referentes aos cálculos da secção 4.4 do átomo de He com duas funções básicas, pontos de mínimo que não correspondem à regra usual de ocupação dos LCAO-MOs.

#### 4.3 - O Procedimento Iterativo Usual

Estudaremos nesta secção, usando o método usual de resolução da equação HFR, os mesmos sistemas estudados com o método algébrico da secção anterior. A motivação principal é a de mostrar a interconexão dos métodos e esclarecer alguns aspectos do método usual.

Iniciamos fazendo algumas observações sobre o procedimento iterativo de resolução da equação HFR. Como descrito no Capítulo 1, a cada ciclo do processo é resolvida a equação,

$$F(\mathbb{E}) \mathbb{C} = \epsilon S \mathbb{C} \quad (4.3.1)$$

onde os elementos da matriz  $F(\mathbb{E})$ , são dados pela equação (1.4.16.c) e que reescrevemos como:

$$(F(\mathbb{E}))_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{i=1}^n \sum_{\lambda\sigma=1}^m C_{\lambda i} C_{\sigma i} J_{\mu\lambda, \nu\sigma} \quad (4.3.2)$$

Desde que a equação (4.3.1) é uma equação matricial  $m \times m$ , resulta quando da sua resolução em cada ciclo,  $m$  autovetores e  $m$  autovalores do operador  $F(\mathbb{E})$  neste estágio; desses  $m$  autovetores só são utilizados  $n$  ( $n \leq m$ ) para iniciar o próximo ciclo, conforme se vê da equação (4.3.2); usualmente os escolhidos são os correspondentes aos  $n$  autovalores mais baixos. É evidente então que para definir uma regra de ordenamento só importam os LCAO-MOs que consideremos como ocupados. Por outro lado, vemos

da equação (4.3.2) que o ordenamento ou não dos LCAO-MOs ocupados, não tem influência no procedimento iterativo. Estes dois aspectos podem ser sistematizados, definindo as regras de ordenamento independentes. Com efeito, para um procedimento iterativo de resolução da equação HFR, de um problema com  $m$  funções básicas e  $n$  LCAO-MOs ocupados, existem

$$C_n^m = \frac{m!}{n!(m-n)!}$$

regras de ordenamento diferentes, cada uma destas sendo definida pela escolha entre os  $m$ , de um conjunto de  $n$  LCAO-MOs, que são considerados como ocupados durante o procedimento iterativo. Assim a regra de ordenamento usual, a que escolhe em cada ciclo os autovetores de  $F(\mathbb{C})$  mais baixos em energia orbital, para iniciar o ciclo seguinte, é uma dessas regras. Dessa maneira desde que se consiga convergência com qualquer uma dessas regras, devemos estar obtendo uma solução dentre as possíveis soluções da equação HFR. Esta observação, aparentemente simples, nos foi sugerida pela análise dos resultados do método algébrico e possibilita que façamos, pelo menos parcialmente, com o procedimento iterativo usual uma análise da superfície definida pela função energia eletrônica.

Devemos lembrar que é comum no procedimento iterativo de resolução da equação HFR, introduzir-se procedimentos de "mistura" durante os ciclos de resolução da equação, para conseguir-se convergência em problemas que apresentem comportamento oscilatório. No nosso programa de cálculo usamos, opcionalmente, um "misturador" definido pela equação:

$$C_{\xi k}^P = \text{MIS} \cdot C_{\xi k}^P + (1-\text{MIS}) \cdot C_{\xi k}^{P-1} \quad (4.3.3)$$

ordem de milésimos). A solução dada na tabela A.1.1-3, embora não atingida como mostra a tabela B.1.1-3, apresenta para esta regra de ordenamento e com o parâmetro de mistura igual a 0,07, uma inequívoca oscilação em torno desta solução, como mostra a tabela BB.1.1-3. Já para os casos estudados do Be e do sistema BH (Tabelas B.3-I<sub>3</sub> e B.2.1-I<sub>3</sub>) todas as soluções obtidas pelo método algébrico, foram também obtidas pelo método autoconsistente habitual, com o uso de diferentes regras de ordenamento. No caso do Be, nas inúmeras vezes em que o programa foi executado, todas as soluções foram obtidas sem nenhuma dificuldade de convergência (não se precisou usar o mecanismo de mistura) para todas as regras. Desta discussão, embora haja fortes indícios, não podemos concluir contudo, que o procedimento iterativo usual, com diferentes regras de ordenamento e diferentes valores iniciais, possa atingir todas as soluções obtidas pelo método algébrico.

Quanto aos resultados apresentados nos grupos de Tabelas B.2.2-1 e B.2.2-1A, relativas ao sistema BH e B.1.2-5, B.1.2-5A e B.1.2-5B, relativas ao sistema LiH, eles merecem uma observação. Estas Tabelas mostram a possibilidade de convergência para diferentes soluções para uma mesma regra de ordenamento com diferentes valores iniciais, com e sem uso da equação de mistura (4.3.3). Dentre essas tabelas o par B.2.2-1 e B.2.2-1A, mostra que os dois mínimos apresentados nas Tabelas A.2.2-1 e A.2.2-2 podem ser atingidos com a regra usual de ordenamento a partir de diferentes valores iniciais. Em algumas dezenas de execuções do programa referente ao método usual, partindo de valores aleatórios no intervalo (-2,2), com o parâmetro de mistura igual a 0,2, obtivemos convergência em todas as vezes, com

onde MIS é o parâmetro de mistura que varia de 0 a 1,  $c_{\xi k}^p$  indica o valor do coeficiente  $c_{\xi k}$  no p-ésimo ciclo e  $c_{\xi k}^{p-1}$  o valor do coeficiente  $c_{\xi k}$  no (p-1)-ésimo ciclo, do procedimento iterativo.

Um primeiro esclarecimento sobre o conjunto de resultados que compõem as Tabelas B, é que não tivemos o propósito de exaurir um grande número de possibilidades de convergência, estudando diferentes combinações de regras de ordenamento, valores iniciais e valores do parâmetro de mistura. Assim, limitamos o estudo mais detalhado a alguns casos apenas.

Um aspecto geral importante que resulta da análise das tabelas B é que, como chamou-se a atenção na secção anterior, as múltiplas soluções da equação HFR obtidas pelo método algébrico estão de fato conectadas com diferentes combinações de regras de ordenamento e valores iniciais usadas no procedimento iterativo. Algumas das soluções apresentadas para os sistemas LiH e BH nas tabelas A, como por exemplo, as soluções das tabelas A.1.3-1, A.2.3-1 e A.1.1-3 e que não foram obtidas como mostram as tabelas B.1.3-1, B.2.3-1 e B.1.-3, pelo método usual, merecem esclarecimentos. A não obtenção das duas primeiras, deve-se ao nosso ver, ao fato de que estas têm autovetores degenerados entre LCAO-MOs ocupados e virtuais como mostram as tabelas A.1.3-1 e A.2.3-1 e que portanto para atingir-se a convergência, deve-se introduzir artifícios de mistura no programa, envolvendo os LCAO-MOs degenerados em cada caso e isso não foi feito no nosso programa. Na realidade, não foi possível obter as soluções das tabelas A.1.3-1 e A.2.3-1, com o procedimento iterativo descrito nesta secção, mesmo com o uso da equação de mistura (4.3.3), com valores do parâmetro MIS muito baixos (da

frequência de ocorrência das duas soluções, aproximadamente iguais. O mesmo não ocorreu quando usamos como valores iniciais para o procedimento iterativo, os autovetores correspondentes aos autovalores mais baixos do hamiltoniano do caroço molecular. Em primeiro lugar, para valores do parâmetro de mistura MIS, 1,0 e 0,3, o comportamento do processo iterativo é oscilatório. E para todos os valores de MIS no conjunto, {0,29; 0,28; 0,27; 0,26; 0,25; 0,24; 0,23; 0,22; 0,21; 0,2; 0,1} o procedimento iterativo convergiu para o mínimo mais alto, em energia eletrônica, isto é, a solução da tabela B.2.2-1A. Sem afirmar que esse resultado acontecerá sempre para qualquer procedimento de mistura diferente do que definimos na equação (4.3.3), esse resultado indica que a possibilidade de existência de múltiplos mínimos, implica em necessários cuidados adicionais com o método iterativo usual, uma vez que se pretende atingir o mínimo absoluto da função energia eletrônica.

Com relação às tabelas BB, julgamos pertinentes algumas observações. Essas tabelas referem-se aos comportamentos oscilatórios indicados nas suas correspondentes Tabelas B, quando foram estes os casos. Pode-se observar dessas Tabelas, que existem casos em que as oscilações ocorrem entre pontos relacionados às soluções do problema. Em alguns casos, como os apresentados nas tabelas BB.1.3-1 e BB.2.3-1, existe uma coincidência em quase todos os dígitos apresentados da energia eletrônica, autovetores e autovalores, com as soluções do problema que representam pontos de sela (no caso da Tabela BB.2.3-1 a coincidência é total), somente que acompanhados de uma curiosa inversão: os valores das energias eletrônicas estão como que trocados com respeito aos autovalores e autovetores e vice-versa.

#### 4.4 - O Átomo de He com Duas Funções Básicas

Nesta secção analisaremos as múltiplas soluções obtidas com o método algébrico e o método iterativo usual, de um problema particular, a saber, o átomo de He com duas funções básicas para a expansão dos orbitais. Esse problema foi estudado originalmente por Stanton (3), usando um método diferente do nosso método algébrico e do método iterativo usual (vide Apêndice C) e que para fins de cálculo só é aplicável a problemas de dois elétrons, camada fechada e com duas funções básicas ortogonais, caso em que é possível uma interpretação geométrica simples.

Tomamos como funções a família de funções usadas por Stanton,

$$\eta_1 = N_1 \exp\{-1,6875(1+f)r\} \quad (4.4.1.a)$$

$$\eta_2 = N_2 \exp\{-1,6875(1-f)r\} \quad (4.4.1.b)$$

onde  $N_1$  e  $N_2$  são fatores de normalização e  $f$  é um parâmetro que caracteriza um particular conjunto básico. Ortogonalizamos  $\eta_1$  e  $\eta_2$  da seguinte maneira. Definindo as novas funções como,

$$\eta'_1 = \eta_1 \quad \text{e} \quad \eta'_2 = c_1 \eta_1 + c_2 \eta_2 \quad ,$$

estas devem satisfazer as condições,

$$\langle \eta'_1 | \eta'_1 \rangle = 1 \quad , \quad \langle \eta'_2 | \eta'_2 \rangle = 1 \quad \text{e} \quad \langle \eta'_1 | \eta'_2 \rangle = 0$$

que resultam nas seguintes relações envolvendo  $c_1$  e  $c_2$ ,

$$c_2 = \frac{1}{(1-S_{12}^2)^{1/2}} \quad c_1 = -c_2 \cdot S_{12} \quad .$$

Analisemos os resultados apresentados nas Tabelas A.4-I<sub>3</sub>. Essas mostram as soluções não equivalentes para o siste

ma He, obtidas com o método algébrico, para os valores do parâmetro  $f$  iguais a 0,3; 0,5; 0,7; 0,8; 0,9 e 0,95. Observa-se que, para  $f = 0,3; \dots; 0,8$  encontramos um máximo e um mínimo e para  $f = 0,90$  e 0,95 encontramos duas soluções que correspondem a mínimos e duas que correspondem a máximos, como mostram os sinais dos autovalores da matriz de estabilidade  $\mathbb{L}_M$ . Constata-se também que, em ambos os casos os mínimos correspondentes à energia eletrônica maior, mostrados nas Tabelas A.4-10 e A.4-14, têm como orbital ocupado aquele de energia orbital mais alta. No sentido da definição de regras de ordenamento que apresentamos na seção 4.3, temos assim exemplos onde um ponto de mínimo corresponde a uma regra de ordenamento que não é a usual.

Com relação às Tabelas B.4-I<sub>3</sub>, observamos que os máximos obtidos pelo método algébrico e mostrados nas Tabelas A.4-I<sub>3</sub>, são atingidos pelo método iterativo usual; todos correspondem a soluções em que o orbital ocupado é o de maior energia orbital. No que diz respeito aos mínimos de energia eletrônica maior dos casos  $f = 0,90$  e 0,95, exibidos nas Tabelas A.4-10 e A.4-14, esses não foram atingidos pelo procedimento usual. Por outro lado, com o uso da equação (4.3.3), para o valor de MIS igual a 0,15 conseguiu-se a convergência para ambos os mínimos de energia eletrônica mais baixa, conforme mostrado nas Tabelas B.4-9 e B.4-12.

Devemos observar que há uma diferença em todos os valores que apresentamos das energias orbitais dos orbitais virtuais obtidos pelo método iterativo usual, os quais coincidem com os do método algébrico, e os valores apresentados por Stanton. Essa discordância conduz a contradizer duas conclusões de Stanton, segundo as quais um procedimento iterativo, basea-



do numa regra de ordenamento como a usual, necessariamente divergirã nos casos  $f = 0,70$  e  $0,80$  e que não convergirã para a melhor solução nos casos  $f = 0,90$  e  $0,95$ . Na realidade, essas previsões não acontecem como mostram as Tabelas B.4-5, B.4-7, B.4-9 e B.4-12.

#### 4.5 - Sumário e Conclusões

Neste trabalho desenvolvemos um método geral de resolução da equação de Hartree-Fock-Roothaan para sistemas de camada fechada. Nesta nossa formulação, a equação HFR apresenta-se como um sistema de equações algébricas não lineares, motivo pelo qual chamamos este método, de Método Algébrico. Esse método possibilita a obtenção, em princípio, de todas as soluções da equação HFR. Daí, para analisar a natureza do ponto de extremo correspondente a cada solução obtida, desenvolvemos um critério de estabilidade. Para a obtenção deste critério, diferindo das apresentações habituais que tratam esse problema dentro do contexto do cálculo variacional, enfocamos o problema com os métodos da teoria de pontos de extremos vinculados de funções reais. Isso foi possível uma vez que mostramos no Capítulo 3 que a equação HFR é a equação de condição necessária para a ocorrência de extremos da energia eletrônica, enquanto definida como função dos coeficientes  $C_{\xi k}$  ( $k=1, \dots, n, \xi=1, \dots, m$ ). Essa mudança de abordagem permitiu a utilização dos métodos de análise da natureza de pontos de extremo de funções, trazendo assim para o âmbito dos problemas da teoria do orbital molecular, na sua forma aproximada de Roothaan, os bem estabelecidos métodos da teoria de pontos de extremo de funções.

Entre as características do método algébrico deve-se ressaltar, que as múltiplas soluções são obtidas sem regras de ordenamento no procedimento de resolução numérico das equações não lineares. Esse fato possibilita que, mesmo em casos como os apresentados nas tabelas A.1.3-1 e A.2.3-1, onde existe degenerescência entre orbitais virtuais e ocupados, se obtenha a convergência sem uso de nenhum recurso extraordinário ao algoritmo usado na resolução das equações não lineares. Para os mesmos casos, devido à degenerescência, o procedimento iterativo usual apresenta dificuldades de convergência, superáveis pela introdução de procedimentos de "mistura" dos orbitais ocupados e virtuais degenerados em cada ciclo, independentemente da necessidade ou não do uso do "misturador" dado na equação (4.3.3).

Temos deixado claro também a existência de uma relação (não unívoca), entre as múltiplas soluções e as várias regras de ordenamento, como definidas na secção 4.3 para o procedimento iterativo usual. Entre outros resultados encontramos uma situação (o sistema BH com 15 u.a. de separação internuclear) na qual, com a regra de ordenamento comum, o procedimento iterativo usual pode convergir para dois mínimos diferentes próximos em energia eletrônica, com o aspecto adicional de que, se o procedimento iterativo é iniciado com as soluções do caroço molecular, como é comum e sugerido na literatura (27), a convergência dar-se-á para o mínimo mais alto em energia eletrônica. Esse fato, apesar de ocorrido em situação pouco usual (cálculo HFR com separação internuclear grande), tem ao menos o significado de chamar a atenção para a confiabilidade de resultados obtidos com o método de Hartree-Fock-Roothaan, usando os au

tovetores do caroço molecular como dados iniciais. Os resultados referentes aos pontos de mínimo obtidos para o átomo de He, com  $f = 0,90$  e  $0,95$ , conduzem à observação de que podem existir mínimos, que não correspondem à regra de ordenamento usual.

Finalizando, gostaríamos de notar que como foi frisado por Chambaud et al (6), a determinação de possíveis múltiplos mínimos e suas caracterizações como mínimo absoluto ou não é, mesmo no caso de camada fechada, um problema não trivial. O nosso trabalho abre perspectivas novas no estudo de tal questão. Com efeito, não só o Método Algébrico nos fornece, em princípio, todas as soluções, mas também nossa observação de que as múltiplas soluções do problema estão relacionadas à escolha de diferentes regras de ordenamento e valores iniciais, para efetuar o procedimento iterativo usual, possibilita o uso desse procedimento iterativo para a solução da questão apontada por Chambaud et al. Além disso, a extensão do nosso Método Algébrico, juntamente com as regras de ordenamento e do critério de estabilidade, para o caso de camada aberta, o que está em desenvolvimento, acreditamos que propiciará um enfoque alternativo no estudo das instabilidades do método Hartree-Fock.

APÊNDICE A

PROPRIEDADES DOS OPERADORES J, K E DAS MATRIZES  $F^\alpha$  E  $F^\beta$

A.1 - Linearidade e Hermiticidade dos Operadores J e K.

1. Linearidade: Usando as definições de  $J_{K_\xi}(\mu)$  e  $K_{K_\xi}(\mu)$  dadas nas equações (1.3.15.a e 1.3.15.b) respectivamente, tem-se:

$$1.a \quad J_{K_\xi}(\mu)(C_1\psi_1(\mu)+C_2\psi_2(\mu)) = \left\{ \int \psi_{K_\xi}^*(\nu)\psi_{K_\xi}(\nu)\frac{1}{r_{\mu\nu}} d\nu^\nu \right\} (C_1\psi_1(\mu)+C_2\psi_2(\mu)) = \\ = C_1 J_{K_\xi}(\mu)\psi_1(\mu) + C_2 J_{K_\xi}(\mu)\psi_2(\mu)$$

$$1.b \quad K_{K_\xi}(\mu)(C_1\psi_1(\mu)+C_2\psi_2(\mu)) = \left\{ \int \psi_{K_\xi}^*(\nu)(C_1\psi_1(\nu)+C_2\psi_2(\nu))\frac{1}{r_{\mu\nu}} d\nu^\nu \right\} \psi_{K_\xi}(\mu) = \\ = C_1 K_{K_\xi}(\mu)\psi_1(\mu) + C_2 K_{K_\xi}(\mu)\psi_2(\mu).$$

2. Hermiticidade: Como é sabido um operador  $M(\mu)$  é hermitiano, se  $\int \sigma^*(\mu)M(\mu)\sigma(\mu)d\nu^\mu = \int \sigma(\mu)M^*(\mu)\sigma^*(\mu)d\nu^\mu$ . Daí usando as definições (1.3.15) segue que:

$$2.a \quad \int \sigma^*(\mu)J_{K_\xi}(\mu)\sigma(\mu)d\nu^\mu = \int \sigma^*(\mu)\left\{ \int \psi_{K_\xi}^*(\nu)\psi_{K_\xi}(\nu)\frac{1}{r_{\mu\nu}} d\nu^\nu \right\} \sigma(\mu)d\nu^\mu \\ = \iint \sigma^*(\mu)\psi_{K_\xi}^*(\nu)\psi_{K_\xi}(\nu)\sigma(\mu)\frac{1}{r_{\mu\nu}} d\nu^\mu d\nu^\nu \\ = \int \sigma(\mu)\left\{ \int \psi_{K_\xi}(\nu)\psi_{K_\xi}^*(\nu)\frac{1}{r_{\mu\nu}} d\nu^\nu \right\} \sigma^*(\mu)d\nu^\mu \\ = \int \sigma(\mu)J_{K_\xi}^*(\mu)\sigma^*(\mu)d\nu^\mu$$

$$2.b \quad \int \sigma^*(\mu)K_{K_\xi}(\mu)\sigma(\mu)d\nu^\mu = \int \sigma^*(\mu)\left\{ \int \psi_{K_\xi}^*(\nu)\sigma(\nu)\frac{1}{r_{\mu\nu}} d\nu^\nu \right\} \psi_{K_\xi}(\mu)d\nu^\mu$$

$$= \iint \sigma(\nu) \psi_{K_{\xi}}(\mu) \sigma^*(\mu) \psi_{K_{\xi}}^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} d\nu^{\mu} d\nu^{\nu} .$$

Trocando as variáveis mudas  $\mu \rightleftharpoons \nu$ , temos:

$$\begin{aligned} \int \sigma^*(\mu) K_{K_{\xi}}(\mu) \sigma(\mu) d\nu^{\mu} &= \iint \sigma(\mu) \psi_{K_{\xi}}(\nu) \sigma^*(\nu) \psi_{K_{\xi}}^*(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} d\nu^{\mu} d\nu^{\nu} \\ &= \int \sigma(\mu) \left\{ \int \psi_{K_{\xi}}(\nu) \sigma^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} d\nu^{\nu} \right\} \psi_{K_{\xi}}^*(\mu) d\nu^{\mu} \\ &= \int \sigma(\mu) K_{K_{\xi}}^*(\mu) \sigma^*(\mu) d\nu^{\mu} . \end{aligned}$$

A.2 - Invariância da Forma dos Operadores  $\sum_i J_{i_{\xi}}$  e  $\sum_i K_{i_{\xi}}$  por Transformações Unitárias sobre os Orbitais Moleculares.

Pela transformação unitária  $U$  definida na equação (1.3.27) podemos escrever

$$\begin{aligned} \sum_i \psi_{i_{\xi}}'^*(\mu) \psi_{i_{\xi}}'(\nu) &= \sum_i \sum_k \psi_{K_{\xi}}^*(\mu) U_{K_{\xi} i_{\xi}}^{\xi*} \sum_l \psi_{L_{\xi}}(\nu) U_{L_{\xi} i_{\xi}}^{\xi} \\ &= \sum_{Kl} \psi_{K_{\xi}}^*(\mu) \psi_{L_{\xi}}(\nu) \sum_i U_{K_{\xi} i_{\xi}}^* U_{L_{\xi} i_{\xi}} . \end{aligned}$$

Desde que  $U$  é unitária, obtemos:

$$\sum_i \psi_{i_{\xi}}'^*(\mu) \psi_{i_{\xi}}'(\nu) = \sum_{Kl} \psi_{K_{\xi}}^*(\mu) \psi_{L_{\xi}}(\nu) \delta_{K_{\xi} L_{\xi}} = \sum_K \psi_{K_{\xi}}^*(\mu) \psi_{L_{\xi}}(\nu) . \quad (\text{A.2.1})$$

Com esse resultado, temos: usando a equação (1.3.15.a),

$$\left\{ \sum_i J_{i_{\xi}}'(\mu) \right\} \sigma(\mu) = \left\{ \sum_i \int \psi_{i_{\xi}}'^*(\nu) \psi_{i_{\xi}}'(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} d\nu^{\nu} \right\} \sigma(\mu)$$

e pela equação (A.2.1),

$$\begin{aligned} \left\{ \sum_i J_{i_{\xi}}'(\mu) \right\} \sigma(\mu) &= \left\{ \int \frac{1}{r_{\mu\nu}} \left\{ \sum_i \psi_{i_{\xi}}^*(\nu) \psi_{i_{\xi}}(\nu) \right\} d\nu^{\nu} \right\} \sigma(\mu) \\ &= \left\{ \sum_i J_{i_{\xi}}(\mu) \right\} \sigma(\mu) . \end{aligned}$$

Da forma similar, segue com a equação (1.3.15.b) que,

$$\begin{aligned} \left\{ \sum_i K'_{i\xi}(\mu) \right\} \sigma(\mu) &= \sum_i \left\{ \int \psi_{i\xi}^*(v) \sigma(v) \frac{1}{r_{\mu v}} dv^v \right\} \psi_{i\xi}'(\mu) \\ &= \int \frac{1}{r_{\mu v}} \left\{ \sum_i \psi_{i\xi}^*(v) \psi_{i\xi}'(\mu) \right\} \sigma(v) dv^v \end{aligned}$$

e pela equação (A.2.1),

$$\begin{aligned} \left\{ \sum_i K'_{i\xi}(\mu) \right\} \sigma(\mu) &= \int \frac{1}{r_{\mu v}} \left\{ \sum_i \psi_{i\xi}^*(v) \psi_{i\xi}'(\mu) \right\} \sigma(v) dv^v \\ &= \left\{ \sum_i K_{i\xi}(\mu) \right\} \sigma(\mu) \end{aligned}$$

A.3 - Invariância da Forma das Matrizes  $F^\alpha$  e  $F^\beta$ , por Transformações Unitárias sobre os LCAO-MOs.

Consideremos uma transformação unitária  $U$  definida como na equação (1.3.27), sobre os LCAO-MOs, isto é,

$$C' = CU$$

onde  $C$  é a matriz definida na equação (1.4.5). Assim podemos escrever,

$$C'_{m \times p} = C_{m \times p}^\alpha U_{p \times p}^\alpha \quad \text{e} \quad C'_{m \times q} = C_{m \times q}^\beta U_{q \times q}^\beta .$$

Daí escrevemos:

$$C'_{\lambda j_\alpha} = \sum_{i=1}^p C_{\lambda i_\alpha} U_{i_\alpha j_\alpha} \quad \text{e} \quad C'_{\lambda j_\beta} = \sum_{i=1}^q C_{\lambda i_\beta} U_{i_\beta j_\beta}$$

Usando as relações (A.3.1) podemos verificar que os elementos das matrizes de população, dados na equação (1.4.15.a), ficam invariantes pela transformação  $U$ . Com efeito,

$$\begin{aligned} P_{\mu\nu}^{\xi'} &= \sum_j C_{\mu j_\xi}^* C_{\nu j_\xi}' = \sum_j \sum_i C_{\mu i_\xi}^* U_{i_\xi j_\xi}^{\xi*} \sum_{i'} C_{\nu i'_\xi} U_{i'_\xi j_\xi}^\xi \\ &= \sum_i C_{\mu i_\xi}^* C_{\nu i'_\xi} \sum_j U_{i_\xi j_\xi}^{\xi*} U_{i'_\xi j_\xi}^\xi \end{aligned}$$

e desde que as matrizes  $U^\alpha$  e  $U^\beta$  são unitárias,

$$\sum_j C_{\mu j_\xi}^* C_{\nu j_\xi} = \sum_i C_{\mu i_\xi}^* C_{\nu i_\xi} \quad .$$

Decorre daí a invariância dos elementos das matrizes  $F^\alpha$  e  $F^\beta$ , dados na equação (1.4.15.b).

APÊNDICE B

RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES MATRICIAIS (1.4.14).

Dadas as equações,

$$F^{\xi}(\mathbb{C}_{i_{\xi}}, \mathbb{C}_{i_{\eta}}) \mathbb{C}_{i_{\xi}} = \varepsilon_{i_{\xi}} \mathbf{S} \mathbb{C}_{i_{\xi}}, \text{ com } \xi, \eta = \alpha, \beta \text{ e } \xi \neq \eta,$$

eliminamos a matriz  $\mathbf{S}$  do lado direito, como segue: - diagonalizamos inicialmente  $\mathbf{S}$ , o que nos dá

$$\mathbf{U}^{-1} \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{G}, \quad (\text{B.2})$$

sendo  $\mathbf{G}$  a matriz diagonal formada com os autovalores de  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{U}$  a matriz formada com seus autovetores.

Com as duas matrizes  $\mathbf{U}$  e  $\mathbf{G}$ , procedemos as transformações seguintes: - da equação (B.2), temos:

$$(\mathbf{G}^{-1/2} \mathbf{U}^{-1}) \mathbf{S} (\mathbf{U} \mathbf{G}^{-1/2}) = \mathbf{1}. \quad (\text{B.3})$$

Desde que,  $\mathbf{U} \mathbf{G}^{-1/2} \mathbf{G}^{1/2} \mathbf{U}^{-1} = \mathbf{1}$ , a equação (B.1) pode ser reescrita como

$$F^{\xi}(\mathbb{C}_{i_{\xi}}, \mathbb{C}_{i_{\eta}}) (\mathbf{U} \mathbf{G}^{-1/2}) (\mathbf{G}^{1/2} \mathbf{U}^{-1}) \mathbb{C}_{i_{\xi}} = \varepsilon_{i_{\xi}} \mathbf{S} (\mathbf{U} \mathbf{G}^{-1/2}) (\mathbf{G}^{1/2} \mathbf{U}^{-1}) \mathbb{C}_{i_{\xi}}.$$

Multiplicando então ambos os lados à esquerda por  $\mathbf{G}^{-1/2} \mathbf{U}^{-1}$ , obtemos

$$\begin{aligned} & (\mathbf{G}^{-1/2} \mathbf{U}^{-1}) F^{\xi}(\mathbb{C}_{i_{\xi}}, \mathbb{C}_{i_{\eta}}) (\mathbf{U} \mathbf{G}^{-1/2}) (\mathbf{G}^{1/2} \mathbf{U}^{-1}) \mathbb{C}_{i_{\xi}} = \\ & = \varepsilon_{i_{\xi}} (\mathbf{G}^{-1/2} \mathbf{U}^{-1}) \mathbf{S} (\mathbf{U} \mathbf{G}^{-1/2}) (\mathbf{G}^{-1/2} \mathbf{U}^{-1}) \mathbb{C}_{i_{\xi}}. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Definindo as matrizes,

$$\mathbf{T}_A = \mathbf{G}^{-1/2} \mathbf{U}^{-1} \quad \text{e} \quad \mathbf{T}_B = \mathbf{U} \mathbf{G}^{-1/2}$$

e usando a equação (B.3), segue da equação (B.4) que



$$(T_A F^\xi(C_{i_\xi}, C_{i_\eta}) T_B) (T_B^{-1} C_{i_\xi}) = \varepsilon_{i_\xi} (T_B^{-1} C_{i_\xi}). \quad (B.5)$$

E, denotando

$$F^{\xi'}(C_{i_\xi}, C_{i_\eta}) = T_A F^\xi(C_{i_\xi}, C_{i_\eta}) T_B \quad \text{e} \quad C'_{i_\xi} = T_B^{-1} C_{i_\xi},$$

reescrevemos a equação (B.5) como:

$$F^{\xi'}(C_{i_\xi}, C_{i_\eta}) C'_{i_\xi} = \varepsilon_{i_\xi} C'_{i_\xi},$$

que sendo uma equação de autovalor pode ser diagonalizada pelos procedimentos usuais.

APÊNDICE C

## MÉTODO DE RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO HFR SEGUNDO STANTON

Seja um sistema atômico ou molecular de dois elétrons, camada fechada e consideremos o conjunto de funções básicas, AOs, reais e ortogonais, seguinte:

$$\eta(\mu) = (\eta_1(\mu), \eta_2(\mu), \dots, \eta_N(\mu)) \quad (\text{C.1.a})$$

Seja

$$\psi(\mu) = \eta(\mu) \mathbf{C} = \sum_{i=1}^N C_i \eta_i(\mu) \quad (\text{C.1.b})$$

o orbital, duplamente ocupado do problema e  $\mathbf{C}$  o vetor que o representa na base ortogonal  $\eta$ ;  $\mu$  indica o  $\mu$ -ésimo elétron. O vetor de estado  $\Phi$ , representando o estado fundamental na aproximação HF-Roothaan, será o determinante de Slater construído com esse orbital e as funções ortogonais de spin  $\alpha$  e  $\beta$ . Assim,

$$\Phi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi(1)\alpha(1) & \psi(1)\beta(1) \\ \psi(2)\alpha(2) & \psi(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (\text{C.2.a})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi(1)\psi(2) \left[ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \right] \quad (\text{C.2.b})$$

Usando a expansão da função  $\psi$ , equação (C.1.b), na equação (C.2.b), obtemos (\*):

$$\Phi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i,j} C_i \eta_i(1) C_j \eta_j(2) \left[ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \right]$$

---

(\*) Salvo indicação em contrário, os índices das somas variam de 1 a N, neste apêndice.

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sum_i c_i^2 \eta_i(1) \eta_i(2) \left[ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \right] + \sum_{i,j(i \neq j)} c_i c_j \eta_i(1) \eta_j(2) \left[ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \right] \right)$$

ou ainda

$$\begin{aligned} \Phi(1,2) = & \left( \sum_i c_i^2 \eta_i(1) \eta_i(2) \left[ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \right] + \right. \\ & \left. + \sum_{i < j} \sqrt{2} c_i c_j \left( \frac{\eta_i(1)\eta_j(2) + \eta_j(1)\eta_i(2)}{\sqrt{2}} \right) \left[ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \right] \right) \end{aligned} \quad (C.3.a)$$

Definindo as funções antissimétricas,

$$\{\eta_i(1)\eta_i(2)\} = \frac{1}{\sqrt{2}} \eta_i(1)\eta_i(2) \left[ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \right]$$

e

$$\left\{ \frac{\eta_i(1)\eta_j(2) + \eta_j(1)\eta_i(2)}{\sqrt{2}} \right\} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\eta_i(1)\eta_j(2) + \eta_j(1)\eta_i(2)}{\sqrt{2}} \right) \left[ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \right]$$

reescrevemos a equação (C.3.a), como:

$$\Phi(1,2) = \sum_i c_i^2 \{\eta_i(1)\eta_i(2)\} + \sum_{i < j} \sqrt{2} c_i c_j \left\{ \frac{\eta_i(1)\eta_j(2) + \eta_j(1)\eta_i(2)}{\sqrt{2}} \right\} \quad (C.3.b)$$

Dessa maneira, o determinante de Slater  $\Phi(1,2)$ , é reescrito como uma combinação linear de funções antissimétricas  $\Psi_k(1,2)$ , do subespaço antissimétrico do problema de dois elétrons, ou seja, sendo  $N(N+1)/2$  o número total das funções construídas a partir das  $N$  funções  $\eta_i$ , temos

$$\Phi(1,2) = \sum_{k=1}^{N(N+1)/2} a_k \Psi_k(1,2) \quad , \quad (C.4)$$

onde os  $a_k$  são coeficientes expressos em termos dos  $c_i$ . Assim qualquer produto antissimetrizado de spin-orbitais, que possa representar um estado do sistema em questão, na base das

funções  $\Psi_k(1,2)$ , é dado por um conjunto de coeficientes  $a_k$ . Esses determinantes são normalizados à unidade, o que impõe uma restrição sobre os possíveis conjuntos de  $a_k$ , através da relação,

$$\sum_{k=1}^{N(N+1)/2} a_k^2 = 1 \quad (C.5)$$

A equação (C.5) é provada como segue: da equação (C.3.a), temos que

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \Phi \rangle &= \frac{1}{2} \langle \sum_i C_i^2 \eta_i(1) \eta_i(2) + \sum_{i < j} C_i C_j \eta_i(1) \eta_j(2) + \eta_j(1) \eta_i(2) \rangle \\ & \quad | \sum_i C_i^2 \eta_i(1) \eta_i(2) + \sum_{i < j} C_i C_j \eta_i(1) \eta_j(2) + \eta_j(1) \eta_i(2) \rangle \times \\ & \quad \times \langle (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) | (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \rangle \end{aligned}$$

e da ortonormalidade das funções  $\alpha$  e  $\beta$ , i.é.,  $\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$ , temos:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \Phi \rangle &= \sum_{ii'} C_i^2 C_{i'}^2 \langle \eta_i(1) \eta_i(2) | \eta_{i'}(1) \eta_{i'}(2) \rangle + \\ & \quad + \sum_i \sum_{i' < j} C_i^2 C_{i'} C_j \left[ \langle \eta_i(1) \eta_i(2) | \eta_{i'}(1) \eta_j(2) \rangle + \langle \eta_i(1) \eta_i(2) | \eta_j(1) \eta_{i'}(2) \rangle \right] + \\ & \quad + \sum_{i' < j} \sum_{i' < j} C_i^2 C_{i'} C_j \left[ \langle \eta_i(1) \eta_j(2) | \eta_{i'}(1) \eta_{i'}(2) \rangle + \langle \eta_j(1) \eta_i(2) | \eta_{i'}(1) \eta_{i'}(2) \rangle \right] + \\ & \quad + \sum_{i < j} \sum_{i' < j} C_i C_j C_{i'} C_{j'} \left[ \langle \eta_i(1) \eta_j(2) | \eta_{i'}(1) \eta_{j'}(2) \rangle + \langle \eta_i(1) \eta_j(2) | \eta_j(1) \eta_{i'}(2) \rangle + \right. \\ & \quad \left. + \langle \eta_j(1) \eta_i(2) | \eta_{i'}(1) \eta_{j'}(2) \rangle + \langle \eta_j(1) \eta_i(2) | \eta_j(1) \eta_{i'}(2) \rangle \right] \end{aligned} \quad (C.6.a)$$

Devido à ortonormalidade das funções  $\eta$ , obtemos

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \Phi \rangle &= \sum_{ii'} C_i^2 C_{i'}^2 \delta_{ii'} \delta_{ii'} + \sum_i \sum_{i' < j} C_i^2 C_{i'} C_j \left[ \delta_{ii'} \delta_{ij} + \delta_{ij} \delta_{ii'} \right] + \\ & \quad + \sum_{i' < j} \sum_{i' < j} C_i^2 C_{i'} C_j \left[ \delta_{ii'} \delta_{j'i'} + \delta_{j'i'} \delta_{ii'} \right] + \end{aligned}$$

$$+ \sum_{i < j} \sum_{i' < j'} C_i C_j C_{i'} C_{j'} \left[ \delta_{ii'} \delta_{jj'} + \delta_{ij} \delta_{j'i'} + \delta_{ji} \delta_{i'j'} + \delta_{jj'} \delta_{i'i'} \right]$$

ou ainda

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \sum_i (C_i^2)^2 + \sum_{i < j} (\sqrt{2} C_i C_j)^2 \quad (\text{C.6.b})$$

$$= \sum_{k=1}^{N(N+1)/2} a_k^2 \quad (\text{C.6.c})$$

Desde que  $\Phi$  é normalizado à unidade, segue que

$$1 = \sum_{k=1}^{N(N+1)/2} a_k^2$$

A equação (C.5) pode ser interpretada geométricamente como uma hiperesfera,  $E_s$ , no espaço de dimensão  $N(N+1)/2$  de raio 1 e centro na origem, sendo os  $a_k$ , os valores das coordenadas ao longo de cada "direção"  $\Psi_k(1,2)$ .

Assim, dado qualquer dos determinantes de Slater normalizados  $\Phi$  ele determina um ponto dessa hiperesfera  $E_s$  de dimensão  $M = N(N+1)/2$ . Mas, nem todos os coeficientes  $a_k$  são independentes uma vez que eles são funções dos coeficientes  $C_i$  e estes são em número de  $N$ , além do que os  $C_i$  devem satisfazer a condição de normalização imposta ao orbital,  $\psi$ . Logo, somente uma determinada região da superfície  $E_s$  é que constituirá a classe de funções, onde buscar-se-á os valores extremos do funcional energia eletrônica. A equação HF-Roothaan é um dispositivo para encontrar nesta região da hiperesfera, os pontos para os quais esse funcional toma um valor extremo.

Aplicando esse método geométrico especificamente ao caso  $N=2$ , vemos que, das equações (C.3.b) e (C.4)  $\Phi$  é escrito como:

$$\Phi = a_1 \{\eta_1(1)\eta_1(2)\} + a_2 \left\{ \frac{\eta_1(1)\eta_2(2) + \eta_2(1)\eta_1(2)}{\sqrt{2}} \right\} + a_3 \{\eta_2(1)\eta_2(2)\} \quad (C.7)$$

onde

$$a_1 = c_1^2, \quad a_2 = \sqrt{2} c_1 c_2 \quad \text{e} \quad a_3 = c_2^2 \quad . \quad (C.8); (C.9); (C.10)$$

Da condição de normalização sobre  $\Phi$ , equação (C.5), temos:

$$a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1 \quad . \quad (C.11)$$

A condição de normalização sobre o orbital  $\psi$ , implica que

$$c_1^2 + c_2^2 = 1 \quad . \quad (C.12)$$

Das equações (C.8), (C.10) e (C.12), temos:

$$a_1 + a_3 = 1 \quad . \quad (C.13)$$

A equação (C.11) representa uma esfera num espaço tridimensional, com centro na origem e raio 1. A equação (C.13) representa um plano paralelo ao eixo  $a_2$ , com intersecções (1,0,0) e (0,0,1) com os eixos  $a_1$  e  $a_3$ , respectivamente. Designemo-lo por  $P_{13}$ . Nesse caso portanto, os estados HF-Roothaan estão entre os vetores unitários  $\Phi$  cujas componentes  $a_k$  determinam a circunferência, intersecção da esfera  $E_s$  com o plano  $P_{13}$ , conforme indica a figura 1. Assim o funcional energia eletrônica deverá ser construído com a classe das funções  $\Phi$ , pertencentes a essa intersecção.

Vejamos como fazê-lo: escrevamos  $\mathbb{C}$ , definido na equação (C.1.b), como

$$\mathbb{C} = \begin{bmatrix} \cos \gamma \\ \sin \gamma \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} \quad (C.14)$$

onde  $\gamma$  é a determinar. A relação (C.14) é sempre possível, uma vez que  $\mathbb{C}$  é normalizado à unidade e a base  $\eta$  é ortonormal.

Das equações (C.9) e (C.14), temos

$$a_2 = \sqrt{2} \cos \gamma \operatorname{sen} \gamma \quad (\text{C.15.a})$$

Por outro lado, da figura 1, vemos que

$$a_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \operatorname{sen} \theta \quad (\text{C.15.b})$$

e logo, das equações (C.15.a,b)

$$\operatorname{sen} \alpha = 2 \cos \gamma \operatorname{sen} \gamma \quad (\text{C.15.c})$$

resultando assim,

$$\theta = 2\gamma \quad (\text{C.16})$$

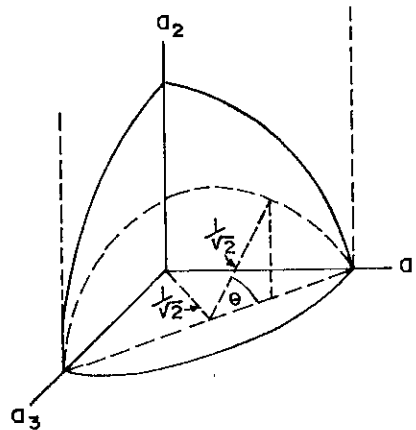


Fig. 1

Daí, a equação (C.14) pode ser reescrita como.

$$\mathbb{E} = \begin{bmatrix} \cos \theta/2 \\ \operatorname{sen} \theta/2 \end{bmatrix} \quad (\text{C.17})$$

Com a expressão (C.17) para  $\mathbb{E}$ , podemos escrever o funcional energia eletrônica em termos de  $\theta$ , como segue. Separando a parte espacial da parte de spin na equação (C.7), e com as equações (C.8), (C.9) e (C.10) temos

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{\sqrt{2}} (C_1^2 \eta_1(1) \eta_1(2) + C_2^2 \eta_2(1) \eta_2(2) + \sqrt{2} C_1 C_2 \left[ \frac{\eta_1(1) \eta_2(2) + \eta_2(1) \eta_1(2)}{\sqrt{2}} \right]) \times \\ & \times (\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)) \quad (\text{C.18.a}) \end{aligned}$$

e definindo as funções  $\theta_1(1,2)$ ,  $\theta_2(1,2)$  e  $\theta_3(1,2)$  como,

$$\theta_1(1,2) = \eta_1(1) \eta_1(2); \theta_2(1,2) = \eta_1(1) \eta_2(2) + \eta_2(1) \eta_1(2); \theta_3(1,2) = \eta_2(1) \eta_2(2) \quad (\text{C.18.b})$$

a equação (C.18.a) torna-se:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_1^2 \theta_1 + C_2^2 \theta_3 + C_1 C_2 \theta_2) (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \quad (\text{C.18.c})$$

Para um sistema de dois eletrons o hamiltoniano definido na equação (1.3.11), torna-se:

$$H = h(1) + h(2) + g(1,2) \quad (\text{C.19.a})$$

onde  $h(1)$  e  $h(2)$  são os termos do caroço e  $g(1,2)$  a repulsão coulombiana. Então o funcional HF-Roothaan será:

$$\begin{aligned} E_{\text{HFR}}(\alpha) &= \langle \Phi | H | \Phi \rangle \\ &= \langle C_1^2 \theta_1 + C_2^2 \theta_3 + C_1 C_2 \theta_2 | H | C_1^2 \theta_1 + C_2^2 \theta_3 + C_1 C_2 \theta_2 \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.19.b})$$

ou ainda introduzindo os elementos de matriz,

$$H_{ij} = \langle \theta_i | H | \theta_j \rangle, \quad i, j = 1, 2, 3, \quad (\text{C.19.c})$$

que são simétricos, i.é,  $H_{ij} = H_{ji}$ , obtemos:

$$E_{\text{HFR}}(\alpha) = C_1^4 H_{11} + C_2^4 H_{33} + C_1^2 C_2^2 H_{22} + 2C_1^2 C_2^2 H_{13} + 2C_1^3 C_2 H_{12} + 2C_1 C_2^3 H_{23} \quad (\text{C.20})$$

Calculando explicitamente os elementos de matriz  $H_{ij}$  e usando a notação,

$$h_{ij} = \langle \eta_i(\mu) | h(\mu) | \eta_j(\mu) \rangle$$

para as integrais de caroço e

$$\langle ik | jl \rangle = \langle \eta_i(\mu) \eta_k(\nu) | g(\mu, \nu) | \eta_j(\mu) \eta_l(\nu) \rangle$$

para as integrais de repulsão eletrônica, temos:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle \eta_1(1) \eta_1(2) | h(1) + h(2) + g(1,2) | \eta_1(1) \eta_1(2) \rangle \\ &= \langle \eta_1(1) | h(1) | \eta_1(1) \rangle + \langle \eta_1(2) | h(2) | \eta_1(2) \rangle + \langle \eta_1(1) \eta_1(2) | g(1,2) | \eta_1(1) \eta_1(2) \rangle \\ &= 2h_{11} + \langle 11 | 11 \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.21.a})$$

$$H_{33} = \langle \eta_2(1) \eta_2(2) | h(1) + h(2) + g(1,2) | \eta_2(1) \eta_2(2) \rangle = 2h_{22} + \langle 22 | 22 \rangle \quad (\text{C.21.b})$$



$$\begin{aligned}
H_{22} &= \langle \eta_1(1)\eta_2(2) + \eta_2(1)\eta_1(2) | h(1) + h(2) + g(1,2) | \eta_1(1)\eta_2(2) + \eta_2(1)\eta_1(2) \rangle \\
&= h_{11} + h_{22} + \langle 12 | 12 \rangle + \langle 12 | 21 \rangle + h_{22} + h_{11} + \langle 21 | 12 \rangle + \langle 21 | 21 \rangle \\
&= 2h_{11} + 2h_{22} + 2\langle 21 | 21 \rangle + 2\langle 22 | 11 \rangle = 2(h_{11} + h_{22} + \langle 21 | 21 \rangle + \langle 22 | 11 \rangle)
\end{aligned} \tag{C.21.c}$$

$$\begin{aligned}
H_{12} &= \langle \eta_1(1)\eta_1(2) | h(1) + h(2) + g(1,2) | \eta_1(1)\eta_2(2) + \eta_2(1)\eta_1(2) \rangle \\
&= h_{12} + h_{12} + \langle 11 | 12 \rangle + \langle 11 | 21 \rangle = 2(h_{12} + \langle 21 | 11 \rangle)
\end{aligned} \tag{C.21.d}$$

$$\begin{aligned}
H_{13} &= \langle \eta_1(1)\eta_1(2) | h(1) + h(2) + g(1,2) | \eta_2(1)\eta_2(2) \rangle \\
&= \langle 22 | 11 \rangle
\end{aligned} \tag{C.21.e}$$

$$\begin{aligned}
H_{23} &= \langle \eta_1(1)\eta_2(2) + \eta_2(1)\eta_1(2) | h(1) + h(2) + g(1,2) | \eta_2(1)\eta_2(2) \rangle \\
&= h_{12} + \langle 12 | 22 \rangle + h_{12} + \langle 21 | 22 \rangle = 2(h_{12} + \langle 22 | 21 \rangle)
\end{aligned} \tag{C.21.f}$$

Levando os resultados dados nas expressões (C.21.a,b,c,d,e e f) na equação (C.20) e usando a equação (C.17), obtemos uma expressão do funcional energia eletrônica HF-Roothaan em termos do parâmetro  $\theta$ , o que possibilita obter a equação,

$$\frac{\partial E_{\text{HFR}}(\theta)}{\partial \theta} = 0 \tag{C.22}$$

A resolução da equação (C.22) nos dará os valores de  $\theta$  e assim os vetores  $\mathbb{U}$ , para os quais o funcional energia eletrônica  $E_{\text{HFR}}$  tem valores extremos. Portanto, nesse caso simples de um sistema de dois elétrons, camada fechada, e duas funções básicas ortogonais para a expansão do orbital duplamente ocupado  $\psi$ , é possível segundo esse método de Stanton, encontrar *todas* as soluções da equação Hartree-Fock-Roothaan.

Uma aplicação é feita por Stanton para o He, com as duas funções básicas

$$\eta_1 = N_1 \exp[-1,6875(1 + f)r]$$

$$\eta_2 = N_2 \exp[-1,6875(1-f)r]$$

ortogonalizadas, para diversos valores de  $f$ .

O método que chamamos geométrico é que foi exposto conforme Stanton, aplicável para fins de cálculo ao caso de sistemas bem simples com apenas dois elétrons, camada fechada e duas funções básicas ortogonais é de difícil generalização. Pode-se ver isso nos desenvolvimentos seguintes, do caso em que as duas funções básicas não são ortogonais. Com efeito, escrevendo a condição de normalização sobre a função  $\Phi$  em termos das funções  $\theta_i$  definidas na equação (C.18.b), usando para isso a equação (C.18.c), temos:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \Phi \rangle &= a_1^2 \langle \theta_1 | \theta_1 \rangle + a_3^2 \langle \theta_3 | \theta_3 \rangle + \frac{1}{2} a_2^2 \langle \theta_2 | \theta_2 \rangle + \\ &+ 2a_1 a_3 \langle \theta_1 | \theta_3 \rangle + \sqrt{2} a_1 a_2 \langle \theta_1 | \theta_2 \rangle + \sqrt{2} a_2 a_3 \langle \theta_2 | \theta_3 \rangle \end{aligned} \quad (C.23)$$

Usando a notação  $S_{ij}$ , para indicar a integral de superposição  $\langle \eta_i(\mu) | \eta_j(\mu) \rangle$  das funções básicas  $\eta_i$  e  $\eta_j$ , no cálculo das quantidades  $\langle \theta_i | \theta_j \rangle$ , escrevemos:

$$\langle \theta_1 | \theta_1 \rangle = \langle \theta_3 | \theta_3 \rangle = 1 \quad (C.24.a)$$

$$\langle \theta_2 | \theta_2 \rangle = 2(1 + S_{12}^2) \quad (C.24.b)$$

$$\langle \theta_1 | \theta_3 \rangle = S_{12}^2 \quad (C.24.c)$$

$$\langle \theta_1 | \theta_2 \rangle = \langle \theta_3 | \theta_2 \rangle = 2 S_{12} \quad (C.24.d)$$

Levando os resultados dados nas expressões (C.24.a, b, c e d) na equação (C.23), a condição de normalização à unidade de  $\Phi$ , é reescrita como:

$$a_1^2 + a_3^2 + a_2^2(1 + S_{12}^2) + 2a_1 a_3 S_{12}^2 + 2\sqrt{2} a_1 a_2 S_{12} + 2\sqrt{2} a_2 a_3 S_{12} = 1 \quad (C.25)$$

A condição de normalização sobre o orbital  $\psi$  nesse caso, devido à não-ortogonalidade de  $\eta_1$  e  $\eta_2$ , implica na

relação,

$$c_1^2 + c_2^2 + c_1 c_2 S_{12} = 1, \quad (C.26)$$

entre os coeficientes da expansão de  $\psi$  em termos de  $\eta_1$  e  $\eta_2$ . As equações (C.8), (C.9) e (C.10) continuam válidas nesse caso. Daí, das equações (C.8), (C.9), (C.10) e (C.26) podemos escrever

$$a_1 + \frac{\sqrt{2}}{2} a_2 + a_3 = 1 \quad (C.27)$$

A equação (C.25) determina uma superfície de segunda ordem e a equação (C.27) um plano com intersecções  $(1,0,0)$ ,  $(0, \frac{\sqrt{2}}{2} S_{12}, 0)$  e  $(0,0,1)$  nos eixos  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ , respectivamente.

A mesma linha de argumentos usada no caso das funções básicas ortogonais aplica-se aqui, donde se conclui que a classe de funções onde dever-se-á buscar os extremos do funcional energia eletrônica é a curva, intersecção da superfície determinada pela equação (C.25) com o plano dado pela equação (C.27). Nesse caso contudo, a análise geométrica já não é tão simples como a anterior. A equação (C.25) representa uma superfície de segunda ordem, que conforme o valor da integral de superposição  $S_{12}$ , poderá representar superfícies diversas (43) e a descrição da curva intersecção por parâmetros (no caso anterior, o ângulo  $\theta$ ), para a subsequente análise do funcional energia eletrônica, pode complicar-se. É evidente da equação (C.25) que se  $S_{12} = 0$ , obtemos a esfera  $E_s$  do problema com a base ortogonal.

APÊNDICE D

## ALGUNS RESULTADOS MATEMÁTICOS I

Neste apêndice apresentamos, notações, definições e resultados, de interesse no Capítulo 3. Apresentamos um resumo, sem demonstrações, da teoria das condições necessárias e suficientes para existência de extremos, em problemas de extremos de funções com vínculos, no caso de vínculos funcionais ativos, isto é, vínculos definidos por equações. A notação, definições e demonstrações dos lemas e teoremas deste apêndice, são encontrados na referência (39).

D.1 - Notação e Definições

O conjunto das  $n$ -uplas, constituem um espaço vetorial de dimensão  $n$ , euclidiano. Conforme denotemos seus elementos por vetores linhas ou vetores colunas, designamos o espaço por  $\mathbb{E}_n$  ou  $\mathbb{E}^n$ , respectivamente. Assim se  $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ ,  $\mathbf{x}^+$  denotará o tranposto de  $\mathbf{x}$ , isto é, uma coluna e vice-versa.

Funções escalares sobre  $\mathbb{E}^n$  são denotadas por  $f(\mathbf{X})$ . Uma função vetorial definida em  $\mathbb{E}^n$  é uma  $m$ -upla, de funções escalares, denotada por  $\mathbf{f}(\mathbf{X}) = (f_1(\mathbf{X}), \dots, f_m(\mathbf{X}))$ , ou pela correspondente coluna. Assim  $\mathbf{f}(\mathbf{X}) \in \mathbb{E}^m$ , para  $\forall \mathbf{X} \in \mathbb{E}^n$ .  $f(\mathbf{X})$  é dita ser de classe  $C^p$ , se  $\frac{\partial^p f}{\partial x_i^p}$ ,  $i=1, \dots, n$  existem para  $\forall \mathbf{X} \in \mathbb{E}^n$ .  $\mathbf{f}(\mathbf{X})$  é dita ser de classe  $C^p$ , se  $\frac{\partial^p f_j}{\partial x_i^p}$ ,  $i=1, \dots, n$  e  $j=1, \dots, m$ , existem, para  $\forall \mathbf{X} \in \mathbb{E}^n$ .

Define-se o gradiente de uma função escalar  $f(\mathbf{X})$ , como a  $n$ -upla, organizada como linha ou coluna, das derivadas

$\frac{\partial f}{\partial x_i}$ ,  $i=1, \dots, n$ . Denotamo-lo por,

$$\nabla f(\mathbf{X}) = \left[ \frac{\partial f(\mathbf{X})}{\partial X_1}, \dots, \frac{\partial f(\mathbf{X})}{\partial X_n} \right].$$

Define-se a hessiana  $F(\mathbf{X})$  da função escalar  $f(\mathbf{x})$ , como a matriz  $n \times n$ , constituída de todas as derivadas  $\frac{\partial^2 f(\mathbf{X})}{\partial X_i \partial X_j}$ ,  $i, j=1, \dots, n$ , onde  $i$  indica linhas e  $j$  colunas. As matrizes hessianas são portanto simétricas, sendo denotadas e escritas como,

$$F(\mathbf{X}) = \left[ \frac{\partial^2 f}{\partial X_i \partial X_j} \right]_{n \times n} \equiv \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial X_1 \partial X_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial X_1 \partial X_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial X_1 \partial X_n} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial X_2 \partial X_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial X_2 \partial X_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial X_2 \partial X_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial X_n \partial X_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial X_n \partial X_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial X_n \partial X_n} \end{bmatrix}$$

Define-se o "gradiente" de uma função vetorial  $\mathbf{f}(\mathbf{X})$ , como a matriz retangular  $m \times n$ , constituída das derivadas  $\frac{\partial f_i}{\partial x_j}$ ,  $i=1, \dots, m$  e  $j=1, \dots, n$ , onde  $i$  indica linhas e  $j$  colunas; são denotadas e escritas como,

$$\nabla \mathbf{f}(\mathbf{X}) = \left[ \frac{\partial f_i}{\partial X_j} \right]_{m \times n} \equiv \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial X_1} & \frac{\partial f_1}{\partial X_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial X_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial X_1} & \frac{\partial f_2}{\partial X_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial X_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial X_1} & \frac{\partial f_n}{\partial X_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial X_n} \end{bmatrix}$$

Seja  $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m) \in \mathbb{E}_m$  e  $\mathbf{f}(\mathbf{X}) \in \mathbb{E}^m$ . Define

se uma função escalar,  $\boldsymbol{\lambda} \mathbf{f}(\mathbf{x})$ , por:

$$\boldsymbol{\lambda} \mathbf{f}(\mathbf{X}) = \sum_{i=1}^m \lambda_i f_i(\mathbf{X}) .$$

Seu gradiente é dado por:

$$\begin{aligned}
\nabla(\lambda f(\mathbf{X})) &= \left[ \frac{\partial}{\partial X_1} \sum_{i=1}^m \lambda_i f_i(\mathbf{X}), \dots, \frac{\partial}{\partial X_n} \sum_{i=1}^m \lambda_i f_i(\mathbf{X}) \right] \\
&= \left[ \sum_{i=1}^m \lambda_i \frac{\partial f_i(\mathbf{X})}{\partial X_1}, \dots, \sum_{i=1}^m \lambda_i \frac{\partial f_i(\mathbf{X})}{\partial X_n} \right] \\
&= \sum_{i=1}^m \lambda_i \left[ \frac{\partial f_i(\mathbf{X})}{\partial X_1}, \dots, \frac{\partial f_i(\mathbf{X})}{\partial X_n} \right] \\
&= \sum_{i=1}^m \lambda_i \nabla f_i(\mathbf{X}) \\
&= \lambda(\nabla f(\mathbf{X})) .
\end{aligned}$$

A matriz hessiana da função escalar  $\lambda f(\mathbf{X})$ , é constituída calculando as derivadas  $\frac{\partial^2}{\partial X_i \partial X_j} (\lambda f(\mathbf{X}))$ . Assim, temos:

$$\frac{\partial^2}{\partial X_i \partial X_j} \sum_{\ell=1}^m \lambda_\ell f_\ell(\mathbf{X}) = \sum_{\ell=1}^m \lambda_\ell \frac{\partial^2 f_\ell(\mathbf{X})}{\partial X_i \partial X_j}$$

Logo, denotando a hessiana de  $\lambda f(\mathbf{X})$  por  $\lambda F(\mathbf{X})$ , nós teremos

$$\left[ \lambda F(\mathbf{X}) \right]_{ij} = \sum_{\ell=1}^m \lambda_\ell \left[ F_\ell(\mathbf{X}) \right]_{ij}$$

onde  $F_\ell(\mathbf{X})$  é a matriz hessiana da função  $f_\ell(\mathbf{X})$ . Daí, escrevemos para a hessiana  $\lambda F(\mathbf{X})$ , que

$$\lambda F(\mathbf{X}) = \sum_{\ell=1}^m \lambda_\ell F_\ell(\mathbf{X}).$$

## D.2 - Problemas de Extremo com Vínculos

Seja  $\mathbf{X} \in E^n$  e sejam  $f(\mathbf{X}), h_1(\mathbf{X}), \dots, h_m(\mathbf{X})$ , funções escalares (reais) definidas sobre  $E^n$  e  $m \leq n$ . Suponha-se ainda que as funções  $f(\mathbf{X})$  e  $h_i(\mathbf{X})$ , são pelo menos de classe  $C^2$ . Definamos também a função vetorial  $\mathbf{h}(\mathbf{X}) = (h_1(\mathbf{X}), \dots, h_m(\mathbf{X}))$ . Defina-se um problema extremo com vínculos, como um problema da

forma:

$$\begin{aligned} &\text{encontrar os extremos de } f(\mathbf{X}) \\ &\text{satisfazendo as condições } h(\mathbf{X}) = 0 \\ &\mathbf{X} \in \mathbb{E}^n \end{aligned}$$

As condições  $h(\mathbf{X}) = 0$ , são chamadas de vínculos funcionais. No nosso trabalho estamos interessados nos vínculos ativos, isto é, vínculos definidos por equações (igualdades).

#### D.2.a - Plano Tangente e Subespaço Tangente

O conjunto de equações de vínculo  $h_1(\mathbf{X}) = 0, \dots, h_m(\mathbf{X}) = 0$  define uma hipersuperfície  $S$ , em  $\mathbb{E}^n$ , de dimensão  $n-m$ , se todos os vínculos são independentes. Desde que os  $h_i(\mathbf{X})$  tenham derivadas primeiras contínuas, essa superfície é dita ser regular. Uma curva sobre  $S$  é definida como um conjunto de pontos  $\mathbf{X}(t) \in S$ , continuamente dependentes de um parâmetro  $t$ , para  $t$  em algum intervalo  $[a, b]$ . Essa curva é dita ser  $p$  vezes diferenciável se  $\frac{d^p}{dt^p} \mathbf{X}(t)$  existe para todos os pontos de  $[a, b]$ . Uma curva  $\mathbf{X}(t)$  passa pelo ponto  $\mathbf{X}^*$ , se  $\mathbf{X}^* = \mathbf{X}(t^*)$ , para algum  $t^* \in [a, b]$ .

Seja  $\mathbf{X}^*$  um ponto de  $S$ . Seja  $C$  o conjunto de todas as curvas diferenciáveis sobre  $S$  passando por  $\mathbf{X}^*$ . O plano tangente a  $S$  passando por  $\mathbf{X}^*$ , é definido pelo conjunto das derivadas calculadas em  $\mathbf{X}^*$  de todas curvas de  $C$ .

O conjunto  $M \subset \mathbb{E}^n$ , definido por

$$M = \{\mathbf{X} \text{ tais que, } \forall h(\mathbf{X}^*) \mathbf{X}^* = 0\},$$

é um subespaço de  $\mathbb{E}^n$ , chamado subespaço tangente.

**Definição:** Um ponto  $\mathbf{X}^*$ , tal que  $h(\mathbf{X}^*) = 0$ , é dito ser um ponto regular dos vínculos, se os vetores gradiente,

$\nabla h_1(\mathbf{X}^*), \dots, \nabla h_m(\mathbf{X}^*)$ , são linearmente independentes.

**Teorema 1:** Num ponto regular  $\mathbf{X}^*$  da superfície  $S$ , definida por  $h(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$ , o plano tangente é igual a  $M = \{\mathbf{X}, \text{tais que, } \nabla h(\mathbf{X}^*)\mathbf{X} = \mathbf{0}\}$ .

#### D.2.b - Condições Necessárias e Suficientes de Extremo

**Teorema 2:** Seja  $\mathbf{X}^*$  um ponto regular dos vínculos  $h(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$  e um ponto de extremo local (máximo ou mínimo) de  $f$  sujeita a estes vínculos. Então todo  $\mathbf{X} \in E^n$  satisfazendo  $\nabla h(\mathbf{X}^*)\mathbf{X} = \mathbf{0}$ , tem também que satisfazer  $\nabla f(\mathbf{X}^*)\mathbf{X} = \mathbf{0}$ .

**Teorema 3:** Seja  $\mathbf{X}^*$  um ponto de extremo local de  $f$  sujeita aos vínculos  $h(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$ . Suponha-se também que  $\mathbf{X}^*$  é um ponto regular destes vínculos. Então existe  $\lambda \in E_m$  tal que,  $\nabla f(\mathbf{X}^*) + \lambda \nabla h(\mathbf{X}^*) = \mathbf{0}$ .

**Teorema 4:** Seja  $\mathbf{X}^*$  um mínimo (máximo) local de  $f$  sujeita a  $h(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$  e um ponto regular destes vínculos. Então existe um  $\lambda \in E_m$  tal que  $\nabla f(\mathbf{X}^*) + \lambda \nabla h(\mathbf{X}^*) = \mathbf{0}$ . Se nós denotamos por  $M$  o plano tangente  $M = \{\mathbf{X} \text{ tais que, } \nabla h(\mathbf{X}^*)\mathbf{X} = \mathbf{0}\}$ , então a matriz  $L(\mathbf{X}^*) = F(\mathbf{X}^*) + \lambda H(\mathbf{X}^*)$  é positiva (negativa) semidefinida sobre  $M$ , isto é,  $\mathbf{X}^+ L(\mathbf{X}^*) \mathbf{X} \geq 0$  ( $\leq 0$ ) para todo  $\mathbf{X} \in M$ .

**Teorema 5:** Suponhamos que existe um ponto  $\mathbf{X}^*$  satisfazendo  $h(\mathbf{X}^*) = \mathbf{0}$  é um  $\lambda \in E_m$ , tais que  $\nabla f(\mathbf{X}^*) + \lambda \nabla h(\mathbf{X}^*) = \mathbf{0}$ . Suponhamos também que a matriz  $L(\mathbf{X}^*) = F(\mathbf{X}^*) + \lambda H(\mathbf{X}^*)$



é positiva(negativa) definida sobre  $M = \{X \text{ tais que, } \nabla h(X^*)X = 0\}$ , isto é, para  $X \in M, X \neq 0$ , vale  $X^T L(X^*)X > 0 (< 0)$ . Então  $X^*$  é um mínimo (máximo) local de  $f$ , sujeita a  $h(X) = 0$ .

APÊNDICE E

## ALGUNS RESULTADOS MATEMÁTICOS II

E.1 - Estudo do Sinal da Forma Quadrática  $X^+ LX$ , no Subespaço  $M$ .

Seja  $L$  a matriz lagrangeana conforme definida no apêndice D. Seja  $\beta = \{e_1, \dots, e_\omega, \omega = m \cdot n - n^2\}$  uma base de  $M \subset \mathbb{R}^\gamma$ ,  $\gamma = m \cdot n$  e  $\beta' = \{e'_1, \dots, e'_\gamma\}$  uma base de  $\mathbb{R}^\gamma$ , a mesma na qual o operador  $L$  definido em  $\mathbb{R}^\gamma$ , é representado pela matriz  $L$ . Definamos uma aplicação linear  $T$  (uma imersão), de  $M_\beta$  em  $\mathbb{R}^\gamma_{\beta'}$ , por

$$T e_i = e_i, \quad i=1, \dots, \omega.$$

A matriz associada a  $T$  em relação a essas bases,  $[T]_{\beta'}^\beta$ , é construída como segue: sejam  $v_{1i}, \dots, v_{\gamma i}$ , as componentes de  $e_i$  na base  $\beta'$  de  $\mathbb{R}^\gamma$ , isto é,

$$e_i = \sum_{j=1}^{\gamma} v_{ji} e'_j$$

Pela definição de  $T$ , temos:

$$T e_i = \sum_{j=1}^{\gamma} v_{ji} e'_j, \quad i=1, \dots, \omega \quad (E.1.1)$$

Portanto, a matriz associada a  $T$  em relação às bases  $\beta$  e  $\beta'$  será:

$$[T]_{\beta'}^\beta \equiv T = \begin{bmatrix} v_{11} & v_{12} & \cdots & v_{1\omega} \\ v_{21} & v_{22} & \cdots & v_{2\omega} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ v_{\gamma 1} & v_{\gamma 2} & \cdots & v_{\gamma \omega} \end{bmatrix}_{\gamma \times \omega} \quad (E.1.2)$$

Dessa maneira, qualquer vetor  $Z \in M$  escrito na base  $\beta$  de  $M$ , poderá ser escrito como um vetor  $X$  na base  $\beta'$  de  $\mathbb{R}^\gamma$ , via a apli-

cação  $T$ . Significa dizer: se  $(z_1, \dots, z_\omega)$  são as componentes de  $Z$  na base  $\beta$ , podemos escrever  $X$  como,

$$X = TZ = \begin{bmatrix} v_{11} & v_{12} & \cdots & v_{1\omega} \\ v_{21} & v_{22} & \cdots & v_{2\omega} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ v_{\gamma 1} & v_{\gamma 2} & \cdots & v_{\gamma \omega} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} z_1 \\ z_2 \\ \vdots \\ z_\omega \end{bmatrix} \quad (E.1.3)$$

Da definição de transposto (+) escrevemos,

$$X^+ = (TZ)^+ = Z^+ T^+ \quad (E.1.4)$$

e a forma quadrática  $X^+ L X$  torna-se,

$$X^+ L X = Z^+ (T^+ L T) Z \equiv Z^+ L_M Z. \quad (E.1.5)$$

Mostremos que a matriz  $L_M$  representa um operador linear em  $M$ . Com efeito, definamos uma aplicação linear  $F$ , de  $\mathbb{R}^\gamma$  em  $M$ , tal que

$$F e'_i = \sum_{j=1}^{\omega} v_{ij} e_j, \quad i=1, \dots, \gamma. \quad (E.1.6)$$

Assim a matriz associada a  $F$ , em relação as bases  $\beta'$  e  $\beta$  será:

$$[F]_{\beta}^{\beta'} \equiv F = \begin{bmatrix} v_{11} & v_{21} & \cdots & v_{\gamma 1} \\ v_{12} & v_{22} & \cdots & v_{\gamma 2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ v_{1\omega} & v_{2\omega} & \cdots & v_{\gamma \omega} \end{bmatrix}_{\omega \times \gamma} \quad (E.1.7)$$

Comparando a equação (E.1.7) com a equação (E.1.2), conclui-se que

$$F = T^+ \quad (E.1.8)$$

Aplicando  $F$  ao vetor  $LTZ$ , que é em geral um vetor de  $\mathbb{R}^\gamma$ , obtemos um vetor de  $M$ , por definição de  $F$ . Com efeito, da equação (E.1.8) temos que

$$F(LTZ) = (T^+ L T) Z$$

e da equação (E.1.5) que define  $L_M$ , podemos escrever:

$$F(LTZ) = L_M Z \quad . \quad (E.1.9)$$

Segue, uma vez que  $F(LTZ)$  é um vetor de  $M$ , que a matriz  $L_M$  representa uma aplicação (linear) de  $M$  em  $M$ .

A forma quadrática,  $X^+ LX$ , é assim transformada com o uso da matriz  $T$ , para  $Z^+ L_M Z$ , onde  $L_M$  representa um operador linear em  $M$ . A matriz  $L_M$  é uma matriz simétrica. Com efeito, desde que  $L$ , a lagrangeana, é uma soma de matrizes hessianas (que são simétricas),  $L$  é simétrica. Daí, temos que

$$L_M^+ = (T^+ LT)^+ = (LT)^+ T^{++} = T^+ L^+ T = T^+ LT = L_M \quad .$$

A matriz  $L_M$  é chamada a restrição de  $L$  a  $M$ . Por ser um operador linear em  $M$ ,  $L_M$  define um problema de autovalor em  $M$  e por ser  $L_M$  uma matriz simétrica, as soluções deste problema de autovalor tem as seguintes propriedades:

- i) Os autovalores de  $L_M$  são reais.
- ii) Autovetores associados com autovalores distintos são ortogonais.
- iii) Existe uma base ortonormal de  $M$ , cada elemento da qual é um autovetor de  $L_M$ .

A matriz  $U$ , construída com os autovetores indicados na propriedade (iii), como colunas, é uma matriz ortogonal, isto é:

$$U^+ U = 1 \quad \text{ou} \quad U^{-1} = U^+ \quad . \quad (E.1.10)$$

A matriz  $U$  define uma transformação de similaridade que diagonaliza  $L_M$ , isto é,

$$U^{-1} L_M U = D_M \quad , \quad (E.1.11)$$

onde  $D_M$  indica a forma transformada diagonal de  $L_M$ , cujos elementos diagonais são os autovalores de  $L_M$ . Podemos escrever para qualquer vetor  $Z \in M$ , que

$$Z = UZ' \quad , \quad Z' \in M \quad (E.1.12)$$

desde que  $U^{-1}$  existe. Daí, a forma quadrática  $X^+LX$  é reescrita com o uso das equações (E.1.5), (E.1.10), (E.1.11) e (E.1.12), como

$$\begin{aligned} X^+LX &= Z^+L_MZ = Z'^+(U^+L_MU)Z = Z'^+D_MZ' \\ &= \sum_{i=1}^{\omega} \lambda_i Z_i'^2 \quad , \end{aligned} \quad (E.1.13)$$

onde  $Z_i'$  são as componentes de  $Z'$ .

Esse resultado, equação (E.1.13), viabiliza o estudo do sinal da forma quadrática  $X^+LX$  em  $M$ . Podemos provar o resultado seguinte: a matriz  $L$  será definida positiva (negativa, semidefinida positiva, semidefinida negativa) em  $M$ , isto é,

$$X^+LX > 0 (<0, \geq 0, \leq 0), \quad \forall X \in M,$$

se e somente se, todos os autovalores  $\lambda_i$ , de sua restrição a  $M, L_M$ , são  $>0 (<0, \geq 0, \leq 0)$ . Com efeito, para verificar que a condição sobre os  $\lambda_i$  é uma condição necessária, assumimos por absurdo que existe algum  $\lambda_i$ , que não satisfaz a condição  $\lambda_i > 0 (<0, \geq 0, \leq 0)$ . Então, para  $Z' \in M$ , tal que  $Z_i' \neq 0$  e  $Z_j' = 0$  ( $j \neq i$ ), a forma quadrática,

$$X^+LX = \sum_{i=1}^{\omega} \lambda_i Z_i'^2$$

não terá a definição de sinal, que deveria ter por hipótese. Que a condição sobre os  $\lambda_i$  é suficiente, é trivial.

E.2. - Sobre a Ordem das Colunas na Matriz  $T$ .

Com relação à ordem das colunas na montagem da matriz  $T$ , devemos observar que os resultados, isto é, o espectro de autovalores da matriz  $L_M$ , não deve depender desta ordem. Com efeito, seja  $T'$  a matriz obtida de  $T$  pelo intercâmbio das colunas  $i$  e  $j$  e  $T'^+$  a correspondente transposta. A matriz  $L'_M$ ,

$$L'_M = T'^+ L T'$$

é a mesma que se obtém de  $L_M$  por duas operações de troca seguidas, a saber: primeira, o intercâmbio das  $i$ -ésima e  $j$ -ésima colunas de  $L_M$ ; segunda, o intercâmbio das  $i$ -ésima e  $j$ -ésima linhas na matriz resultante da primeira troca. Os elementos diagonais de  $L'_M$  e  $L_M$  só diferem pela permutação do  $i$ -ésimo com o  $j$ -ésimo elementos diagonais, isto é,  $(i,i) \leftrightarrow (j,j)$ .

Consideremos então, os problemas de autovalor de  $L_M$  e  $L'_M$ :

$$(L_M - \lambda I)Z = 0 \quad \text{e} \quad (L'_M - \lambda I)Z = 0. \quad (E.2.1)$$

As matrizes  $L_M$  e  $L_M - \lambda I$ , assim como  $L'_M$  e  $L'_M - \lambda I$ , só diferem entre si, nos elementos diagonais, pela quantidade  $\lambda$ . Desde que os elementos diagonais de  $L_M$  e  $L'_M$  só estão trocados de posição, a matriz  $L'_M - \lambda I$  pode ser obtida de  $L_M - \lambda I$  pelo mesmo procedimento com qual se obtém  $L'_M$  de  $L_M$ , isto é, as duas operações de troca seguidas. Então escrevemos:

$$L'_M - \lambda I = (L_M - \lambda I)'. \quad (E.2.2)$$

As equações (E.2.1) são, com a equação (E.2.2), reescritas como:

$$(L_M - \lambda I)Z = 0 \quad \text{e} \quad (L'_M - \lambda I)Z = (L_M - \lambda I)'Z = 0. \quad (E.2.3)$$

As equações de condição para existência de soluções não triviais destes problemas de autovalor, são:

$$\det |(\mathbf{L}_M - \lambda \mathbf{1})| = 0 \quad \text{e} \quad \det |(\mathbf{L}_M - \lambda \mathbf{1})'| = 0 \quad . \quad (\text{E.2.4})$$

Desde que, por operações de troca de linhas ou colunas os determinantes apenas mudam de sinal, as equações características (E.2.4), são as mesmas, e portanto têm as mesmas soluções, que são os autovalores  $\lambda$  de  $\mathbf{L}_M$ .

Uma análise correspondente pode ser realizada para o caso em que haja uma permutação envolvendo várias colunas de  $\mathbf{T}$ , uma vez que toda permutação pode ser escrita como um produto de transposições (trocas simples) (44). Assim, no caso geral, segue a mesma conclusão.

BIBLIOGRAFIA E REFERÊNCIAS

- (1). C.C.J. Roothaan - New Developments in Molecular Orbital Theory - Rev. Mod. Phys. 23(1951), 69.
- (2). W.H. Adams - Stability of Hartree-Fock States - Phys. Rev. 127(1962), 1650.
- (3). R.E. Stanton - Multiple Solutions to the Hartree-Fock Problem. I. General Treatment of Two-Electron Closed-Shell Systems - J. Chem. Phys. 48(1968), 258.
- (4). S. Canuto- Quebra de Simetria em Hartree-Fock: Soluções Localizadas em Moléculas - Rev. Brasil. Física 12(1982), 459.
- (5). J. Cízek and J. Paldus - Stability Conditions for the Solutions of the Hartree-Fock Equations for Atomic and Molecular Systems. Application to the Pi-Electron Model of Cyclic Polyenes - J. Chem. Phys. 47(1967), 3976.
- (6). G. Chambaud, B. Levy and P. Millie - Ab Initio Hartree-Fock Instabilities in Closed-Shell Molecular Systems - Theoret. Chim. Acta (Berl.) 48(1978), 103.
- (7). H.F. King and R.E. Stanton - Multiple Solutions to the Hartree-Fock Problem. II. Molecular Wavefunctions in the Limit of Infinite Internuclear Separation - J.Chem. Phys. 50(1969), 3789.
- (8). J.A. Pople and R.K. Nesbet - Self-Consistent Orbitals for Radicals - J. Chem. Phys. 22 (1954), 571.
- (9). J.A. Pople and D.L. Beveridge - Approximate Molecular



Theory - 1<sup>a</sup> Edição - Mc.Graw-Hill Inc, N.Y. (1970) -  
Capítulo 3.

- (10). P.A.M. Dirac - The Principles of Quantum Mechanics - 4<sup>a</sup>  
Edição Revista - Clarendon Press, Oxford (1976) - p.81.
- (11). A. Messiah - Mecânica Cuantica - Vol. II - 1<sup>a</sup> Edição Reim-  
pressa - Editorial Tecnos, S.A., Madrid (1975) - p. 546.
- (12). A. Lichnerowicz - Elementos de Cálculo Tensorial - 1<sup>a</sup> Edi-  
ção - Aguilar - Madrid (1962), Capítulo III.
- (13). ib. referência (10), p. 207.
- (14). ib. referência (10), Capítulo III.
- (15). ib. referência (10), p. 208.
- (16). ib. referência (10), p. 209-211.
- (17). K. Gottfried - Quantum Mechanics - Vol. I - 1<sup>a</sup> Edição - W.  
A. Benjamin, Inc. N.Y. (1966), p. 332-336.
- (18). ib. referência (11), p. 546-559.
- (19). ib. referência (10), p. 209.
- (20). ib. referência (10), p. 209-210.
- (21). A.L. Fetter and J.D. Walecka - Quantum Theory of Many-Par-  
ticle Systems - 1<sup>a</sup> Edição - Mc-Graw Hill Book Company,  
N.Y. (1971), p. 12-19.
- (22). E. Prugovecki - Quantum Mechanics in Hilbert Space - 1<sup>a</sup>  
Edição - Academic Press, N.Y. (1971).
- (23). ib. referência (11), Capítulo XVIII.
- (24). I.M.Gelfand and S.V. Fomin - Calculus of Variations - 1<sup>a</sup>  
Edição - Englewood Cliffs N.J., Prentice Hall Inc.  
(1963), Capítulos 1-3.

- (25). L. Elsgoltz - Ecuaciones Diferenciales y Cálculo Variacional - 1<sup>a</sup> Edição - Editorial MIR, Moscon (1969), Capítulo VI.
- (26). R.K. Nesbet - Approximate Methods in the Quantum Theory of Many-Fermion Systems - Rev. Mod. Phys. 33(1961), 28.
- (27). ib. referência (9), Capítulo II.
- (28). P. O. Löwdin in: Discussion on the Hartree-Fock Approximation, P. Lykos and G. W. Pratt, Chairmen - Rev. Mod. Phys. 35(1963), 196.
- (29). J.D.M. Vianna - Eletrodinâmica Quântica - Notas de Curso-Departamento de Física - UnB, Brasília (1973).
- (30). ib. referência (25), Capítulo IX.
- (31). ib. referência (24), Capítulo 2, seção 12.
- (32). R.K. Nesbet in: Discussion on the Hartree-Fock Approximation, P. Lykos and G. W. Pratt, Chairmen - Rev. Mod. Phys. 35(1963), 196.
- (33). R.S. Mulliken - Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions I - J. Chem. Phys. 23(1955), 1833.
- (34). R. McWeeny and B. T. Sutcliffe - Methods of Molecular Quantum Mechanics - 1<sup>a</sup> Edição Reimpressa (1978), Academic Press Inc. London, Capítulo 9.
- (35). ib. referência (34), p. 116.
- (36). R.K. Nesbet - Configuration Interaction in Orbital Theories - Proc. Royal Society London, A-230(1955), 312.

- (37). S.R.A. Canuto - O Método CNDO na Base de Slater Modificada - Moléculas do Tipo  $AH_n$ , Tese de Mestrado, Departamento de Física - UnB, Brasília (1974).
- (38). J.A. Pople - Electron Interaction in Unsaturated Hydrocarbons - Trans. Faraday Soc. 49(1953), 1375.
- (39). D.G. Luenberger - Introduction to Linear and Nonlinear Programming - 1<sup>a</sup> Edição - Addison Wesley Publis. Company, London (1974), Capítulo 10 & Apêndice A.
- (40). K. M. Brown - A Quadratically Convergent Newton - like Method Based upon Gaussian Elimination - Siam J. Numer. Anal. 6(1969), 560.
- (41). B.J. Ransil - Studies in Molecular Structure. II. LCAO-MO-SCF - Wave Functions for Selected First - Row Diatomic Molecules - Rev. Mod. Phys. 32(1960), 245.
- (42). E. Clementi - Ab initio Computations in Atoms and Molecules (Supplement) - IBM Journal of Research and Development 9(1965), 2.
- (43). J. Rey Pastor, L.A. Santaló y Manuel Balanzat - Geometria Analítica, 4<sup>a</sup> Edição, Kapelusz, Buenos Aires (1959).
- (44). M. Hamermesh - Group Theory - 1<sup>a</sup> Edição - Addison Wesley Publish Company, London (1963), p. 12-14.

LUIZ AUGUSTO CARVALHO MALBOUISSON

"UM ESTUDO SOBRE AS MÚLTIPLAS SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO DE  
HARTREE-FOCK-ROOHTHAAN PARA SISTEMAS DE CAMADA FECHADA"

(SUPLEMENTO)

T e s e

de

D O U T O R A D O

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro

1 9 8 5

## APRESENTAÇÃO

As tabelas constantes deste suplemento são parte integrante da tese intitulada "UM ESTUDO SOBRE AS MÚLTIPLAS SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN PARA SISTEMAS DE CAMADA FECHADA". Contém todos os resultados numéricos que são analisados e que servem de suporte às nossas conclusões.

## SUMÁRIO

|              |     |
|--------------|-----|
| APRESENTAÇÃO | i   |
| Tabelas A    | S1  |
| Tabelas      |     |
| A.1.1-1      | S3  |
| A.1.1-2      | S3  |
| A.1.1-3      | S4  |
| A.1.1-4      | S4  |
| A.1.1-5      | S5  |
| A.1.1-6      | S5  |
| A.1.1-7      | S6  |
| A.1.1-8      | S6  |
| A.1.2-1      | S7  |
| A.1.2-2      | S7  |
| A.1.2-3      | S8  |
| A.1.2-4      | S8  |
| A.1.2-5      | S9  |
| A.1.2-6      | S9  |
| A.1.2-7      | S10 |
| A.1.2-8      | S10 |
| A.1.2-9      | S11 |
| A.1.2-10     | S11 |
| A.1.3-1      | S12 |
| A.1.3-2      | S12 |
| A.1.3-3      | S13 |
| A.1.3-4      | S13 |
| A.1.3-5      | S14 |
| A.1.3-6      | S14 |
| A.1.3-7      | S15 |
| A.1.3-8      | S15 |
| A.1.3-9      | S16 |
| A.1.3-10     | S16 |
| A.1.3-11     | S17 |

|         |     |
|---------|-----|
| A.2.1-1 | S18 |
| A.2.1-2 | S18 |
| A.2.1-3 | S19 |
| A.2.1-4 | S19 |
| A.2.2-1 | S20 |
| A.2.2-2 | S20 |
| A.2.2-3 | S21 |
| A.2.2-4 | S21 |
| A.2.2-5 | S22 |
| A.2.2-6 | S22 |
| A.2.2-7 | S23 |
| A.2.2-8 | S23 |
| A.2.3-1 | S24 |
| A.2.3-2 | S24 |
| A.2.3-3 | S25 |
| A.2.3-4 | S25 |
| A.2.3-5 | S26 |
| A.2.3-6 | S26 |
| A.3-1   | S27 |
| A.3-2   | S27 |
| A.3-3   | S28 |
| A.3-4   | S28 |
| A.3-5   | S29 |
| A.3-6   | S29 |
| A.4-1   | S30 |
| A.4-2   | S30 |
| A.4-3   | S31 |
| A.4-4   | S31 |
| A.4-5   | S32 |
| A.4-6   | S32 |
| A.4-7   | S33 |
| A.4-8   | S33 |
| A.4-9   | S34 |
| A.4-10  | S34 |

|           |     |
|-----------|-----|
| A. 4-11   | S35 |
| A. 4-12   | S35 |
| A. 4-13   | S36 |
| A. 4-14   | S36 |
| A. 4-15   | S37 |
| A. 4-16   | S37 |
| <br>      |     |
| Tabelas B | S38 |
| <br>      |     |
| B. 1.1-1  | S40 |
| B. 1.1-2  | S40 |
| B. 1.1-3  | S41 |
| B. 1.1-4  | S41 |
| B. 1.1-5  | S42 |
| B. 1.1-6  | S42 |
| EB. 1.1-3 | S43 |
| <br>      |     |
| B. 1.2-1  | S44 |
| B. 1.2-2  | S44 |
| B. 1.2-3  | S45 |
| B. 1.2-4  | S45 |
| B. 1.2-5  | S46 |
| B. 1.2-5A | S46 |
| B. 1.2-5B | S47 |
| B. 1.2-6  | S47 |
| <br>      |     |
| B. 1.3-1  | S48 |
| B. 1.3-2  | S48 |
| B. 1.3-3  | S49 |
| B. 1.3-4  | S49 |
| B. 1.3-5  | S50 |
| B. 1.3-6  | S50 |
| BB. 1.3-1 | S51 |
| BB. 1.3-4 | S52 |
| <br>      |     |
| B. 2.1-1  | S53 |
| B. 2.1-2  | S53 |
| B. 2.1-3  | S54 |
| B. 2.1-4  | S54 |



|          |     |
|----------|-----|
| BB.2.1-3 | S55 |
| B.2.2-1  | S56 |
| B.2.2-1A | S56 |
| B.2.2-2  | S57 |
| B.2.2-3  | S58 |
| B.2.2-4  | S58 |
| B.2.3-1  | S59 |
| B.2.3-2  | S59 |
| B.2.3-3  | S60 |
| B.2.3-4  | S60 |
| BB.2.3-1 | S61 |
| B.3-1    | S62 |
| B.3-2    | S62 |
| B.3-3    | S63 |
| B.3-4    | S63 |
| B.3-5    | S64 |
| B.3-6    | S64 |
| B.4-1    | S65 |
| B.4-2    | S65 |
| B.4-3    | S66 |
| B.4-4    | S66 |
| B.4-5    | S67 |
| B.4-6    | S67 |
| B.4-7    | S68 |
| B.4-8    | S68 |
| B.4-9    | S69 |
| B.4-10   | S69 |
| B.4-11   | S70 |
| B.4-12   | S71 |
| B.4-13   | S71 |
| B.4-14   | S72 |

## Tabelas A

Essas tabelas são relativas às soluções obtidas como o método algébrico. Para os sistemas LiH e BH, as tabelas são indicadas pelos títulos A.I<sub>1</sub>.I<sub>2</sub>-I<sub>3</sub>, onde: I<sub>1</sub> = 1,2, indica LiH e BH respectivamente; I<sub>2</sub> = 1,2,3 indica geometria de equilíbrio, distância interatômica grande e separação infinita, respectivamente; I<sub>3</sub> indica o número da tabela. Para o Be, elas são indicadas por A.3-I<sub>3</sub> e para o He por A.4-I<sub>3</sub>. Nessas últimas, aparece ao lado do título da tabela, entre parêntesis, o valor usado do parâmetro  $f$  que caracteriza as funções  $\eta_1$  e  $\eta_2$  (equações (4.4.1)).

O primeiro conjunto de valores numéricos em cada tabela, designado por valores iniciais, são os valores com que se dá início ao procedimento numérico iterativo, de resolução do sistema de equações algébricas (4.2.1). Eles foram, em todos os casos, gerados aleatoriamente no intervalo (-2,2). Seguindo os valores iniciais, a declaração de convergência e o número de iterações em que essa foi atingida. O critério de convergência em todos os casos foi que, ou as diferenças entre todas as variáveis em duas iterações consecutivas fossem menores ou iguais a  $10^{-8}$ , ou que os valores de todas as funções que definem as equações, isto é,  $F_{\mu',\nu'}$  e  $S_{\mu',\nu'}$ , fossem menores ou iguais a  $10^{-8}$ . Seguindo a declaração de convergência são apresentados os valores das variáveis  $C_{\xi k}$  na última iteração, agrupados sob forma de colunas, cada uma dessas definindo um LCAD-MO e logo abaixo as suas correspondentes energias orbitais, calculadas com a expressão de  $F_{\mu',\mu'}$ , dada na equação (2.2.7). Encerrando a tabela são

dados os autovalores da matriz  $L_M$ , construída conforme o Capítulo 3, para a classificação da natureza do ponto extremo encontrado. Todas as tabelas em cada dos grupos A.I<sub>1</sub>.I<sub>2</sub> e A.3 (LiH, BH e Be), estão organizadas em ordem crescente de energia eletrônica. As Tabelas A.4 (He), estão sequenciadas em ordem crescente do valor de  $f$  e para cada valor de  $f$ , em ordem crescente de energia eletrônica. Todas as energias estão dadas em unidades atômicas.

Para o LiH, BH e Be os cálculos foram efetuados com as funções básicas indicadas na subsecção 4.2.a e para o He com as funções indicadas na secção 4.4.

\*TABELA A.1.1-1

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| 1.394847                  | 0.501656  | 1.175596   | -1.912077 |
| 1.884507                  | 1.885143  | 1.855790   | 1.860469  |
| 1.019430                  | -0.632004 | 0.592603   | -0.987975 |
| -1.064849                 | -1.413140 | -1.756726  | 0.815499  |
| CONVERGE EM 25 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| 0.996584                  | 0.130984  | -0.023859  | 0.134318  |
| 0.016050                  | -0.323404 | 0.868827   | -0.805211 |
| -0.005143                 | -0.230998 | 1.116636   | 0.599170  |
| 0.005995                  | -0.685270 | -1.285790  | 0.147564  |
| -2.446944                 | -0.303514 | 0.349227   | 0.016687  |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -8.9616900 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

2.5110      0.5683      2.1734      0.1589

\*TABELA A.1.1-2

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| -1.834538                 | -1.167877 | 1.060282   | -1.520266 |
| 0.884705                  | 0.215900  | -0.288902  | -0.275024 |
| 1.704730                  | 1.793917  | 0.304959   | 0.657470  |
| 0.418457                  | 1.658836  | 1.920716   | 0.589133  |
| CONVERGE EM 78 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| 0.996673                  | 0.154652  | -0.017824  | -0.106509 |
| 0.016015                  | -1.163280 | -0.392868  | -0.015858 |
| 0.005589                  | -0.048997 | -1.286972  | 0.023244  |
| 0.004846                  | 0.547237  | 0.921153   | 0.998323  |
| -2.493030                 | -0.140497 | 0.162920   | -0.360376 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -8.3960048 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

2.3580      0.2195      1.8213      -0.3909

\*TABELA A.1.1-3

## VALORES INICIAIS

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1.143440  | -1.901726 | 0.538189  | -0.090584 |
| -1.176540 | -0.184885 | -0.654119 | -1.493793 |
| 0.901539  | 0.941011  | 0.670059  | -0.417795 |
| -1.179234 | 1.879782  | -0.237681 | -1.382494 |

CONVERGE EM 12 ITERACOES.

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.144652  | 0.012805  | 0.030346  | -1.003463 |
| -0.763131 | -0.875161 | -0.399188 | 0.021468  |
| 0.065414  | -1.043037 | 0.751036  | 0.000500  |
| -0.413033 | -1.362307 | 0.343776  | 0.001413  |

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.429210 | -0.010671 | -0.201419 | -3.553822 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA = -2.6119802

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|        |         |         |         |
|--------|---------|---------|---------|
| 0.2452 | -0.3200 | -3.4284 | -3.8313 |
|--------|---------|---------|---------|

\*TABELA A.1.1-4

## VALORES INICIAIS

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -1.352457 | 0.627901  | -0.899434 | 0.962031  |
| -1.323795 | 1.870236  | 1.304474  | -1.206577 |
| -0.937514 | 0.831022  | 1.910887  | -0.909609 |
| -0.930200 | -0.445517 | 0.973097  | -1.585940 |

CONVERGE EM 17 ITERACOES.

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.009271  | 0.014580  | 1.003289  | 0.148520  |
| -0.868499 | 0.118374  | -0.021151 | -0.859839 |
| -1.016604 | -0.743362 | -0.001459 | 0.270547  |
| 1.384234  | -0.392690 | 0.000103  | -0.272676 |

|          |           |           |           |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.028592 | -0.355407 | -3.556766 | -0.238608 |
|----------|-----------|-----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA = -2.5103294

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|         |         |         |        |
|---------|---------|---------|--------|
| -3.8737 | -3.5161 | -0.4146 | 0.0777 |
|---------|---------|---------|--------|

\*TABELA A.1.1-5

## VALORES INICIAIS

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.776789  | -1.475934 | 1.901770  | -0.761771 |
| -1.123250 | -0.108224 | 1.282130  | -0.157288 |
| 1.857096  | -0.719963 | -0.036906 | -0.775586 |
| -1.913353 | -0.290996 | 0.199759  | -1.570172 |

CONVERGE EM 11 ITERACOES.

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.004793 | 0.065639  | 1.003308  | -0.134120 |
| -0.861125 | -0.267466 | -0.021721 | -0.833383 |
| 0.955388  | -0.681396 | -0.003474 | -0.531215 |
| -1.416432 | -0.346482 | 0.000823  | 0.135396  |

|          |           |           |           |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.107325 | -0.317453 | -3.552852 | -0.256400 |
|----------|-----------|-----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA = -2.5032640

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|         |         |         |         |
|---------|---------|---------|---------|
| -3.9501 | -3.5493 | -0.5217 | -0.0777 |
|---------|---------|---------|---------|

\*TABELA A.1.1-6

## VALORES INICIAIS

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.144100 | 0.505870  | 0.606918  | 1.051278  |
| -0.455047 | -1.548766 | -0.280014 | 1.065039  |
| -1.025132 | -1.215205 | 1.618732  | 1.222850  |
| 1.671528  | -1.334755 | 1.261177  | -1.371364 |

CONVERGE EM 11 ITERACOES.

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.000250  | 0.115909  | -1.003319 | 0.094144  |
| -0.611581 | -1.055568 | 0.019557  | -0.139409 |
| -1.264546 | -0.215354 | -0.004850 | -0.117429 |
| 1.095737  | 0.440424  | 0.003067  | -0.866049 |

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.195892 | -0.341812 | -3.566199 | -0.458986 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA = -2.3827459

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|         |         |         |         |
|---------|---------|---------|---------|
| -3.6654 | -3.5143 | -0.4028 | -0.2607 |
|---------|---------|---------|---------|

\*TABELA A.1.1-7

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| 0,169082                  | 1,261809  | -1,256106  | 0,018317  |
| -1,526393                 | 1,196740  | -1,454454  | 0,102233  |
| 1,305826                  | 1,186026  | 0,986862   | 1,113920  |
| -0,844504                 | -1,356804 | 1,527419   | -0,149937 |
| CONVERGE EM 11 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| 0,017110                  | 0,996282  | -0,109177  | -0,155421 |
| 0,435392                  | 0,019983  | 0,039164   | 1,147420  |
| 1,285556                  | 0,005248  | 0,081151   | -0,000589 |
| -0,984467                 | 0,001747  | 0,938746   | -0,542438 |
| 0,004733                  | -2,487865 | -0,272701  | 0,038271  |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -8,1271857 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

-0,4278      1,9036      -0,0416      2,2534

\*TABELA A.1.1-8

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| 0,489638                  | 0,938941  | 0,618840   | -1,215638 |
| -0,432407                 | -0,178682 | -1,918441  | 0,762711  |
| -1,265081                 | 1,633112  | -0,987358  | 0,863865  |
| 1,118938                  | -0,356596 | 1,459402   | -0,579843 |
| CONVERGE EM 13 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| -0,104970                 | 0,104669  | 1,003313   | 0,018314  |
| 0,307854                  | -0,817617 | -0,021464  | -0,862751 |
| 0,219648                  | 0,584031  | 0,001017   | -1,126912 |
| 0,702665                  | 0,159747  | 0,000402   | 1,274914  |
| -0,562825                 | -0,340360 | -3,502376  | 0,142191  |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -3,3424959 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

-3,2351      -3,4625      0,6376      0,3477

\*TABELA A.1.2-1

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| 1.332369                  | 1.895446  | 0.377822   | -1.096654 |
| -0.223136                 | -0.200830 | -1.144807  | 0.818522  |
| -0.244915                 | -1.168466 | 0.788289   | 0.656823  |
| -0.686797                 | -1.947610 | -1.695697  | 1.658073  |
| CONVERGE EM 9 ITERACOES.  |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| 0.111885                  | 0.997056  | -0.000366  | -0.147618 |
| -0.612480                 | 0.016875  | 0.002170   | 0.808090  |
| -0.002763                 | -0.000030 | 0.999985   | -0.004779 |
| 0.796951                  | -0.000000 | 0.005088   | 0.604023  |
| -0.118917                 | -2.532182 | 0.038021   | -0.093914 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -7.8061758 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|
| 0.1113 | 2.2609 | 0.3743 | 2.2534 |
|--------|--------|--------|--------|

\*TABELA A.1.2-2

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| -1.852721                 | 0.212246  | -1.430347  | 0.073379  |
| -1.335926                 | 0.582620  | -0.889568  | 0.507806  |
| 0.492424                  | 0.406965  | -0.378279  | -1.133099 |
| -0.789384                 | -1.437449 | -1.085845  | -0.188939 |
| CONVERGE EM 20 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| 0.000675                  | 0.996901  | 0.185994   | 0.004861  |
| -0.003757                 | 0.017720  | -1.013606  | -0.026533 |
| 0.516306                  | 0.000001  | 0.020498   | -0.856159 |
| 0.856396                  | 0.000017  | -0.016683  | 0.516050  |
| -0.059927                 | -2.589554 | -0.071779  | -0.034798 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -7.7575844 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|         |        |        |        |
|---------|--------|--------|--------|
| -0.0519 | 2.2417 | 0.3242 | 2.3212 |
|---------|--------|--------|--------|



\*TABELA A.1.2-3

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| -1.530007                 | 1.301615  | -0.343341  | 0.309378  |
| -1.954328                 | 1.305385  | 0.343433   | 1.447676  |
| 0.089529                  | 1.055358  | 0.596360   | -1.013672 |
| 1.445972                  | 0.647885  | -1.528667  | -1.832910 |
| CONVERGE EM 09 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| 0.000000                  | 0.997190  | -0.184471  | -0.003443 |
| -0.000000                 | 0.016137  | 1.013800   | 0.019142  |
| -0.000000                 | -0.000040 | -0.018878  | 0.999822  |
| 1.000000                  | -0.000000 | 0.000000   | 0.000000  |
| 0.100000                  | -2.747129 | -0.169687  | -0.095881 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -7.6986631 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|         |        |         |        |
|---------|--------|---------|--------|
| -0.2947 | 2.3005 | -0.2210 | 2.3417 |
|---------|--------|---------|--------|

\*TABELA A.1.2-4

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| 1.462814                  | 0.830345  | 1.125219   | -1.052782 |
| 0.345117                  | 0.527800  | -1.247456  | 1.905250  |
| 1.897465                  | 0.650974  | 1.775713   | -1.675038 |
| 0.625394                  | -1.256310 | 1.360767   | 1.558802  |
| CONVERGE EM 18 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| -0.996806                 | -0.186560 | -0.001521  | -0.000000 |
| -0.018236                 | 1.013920  | 0.007990   | 0.000000  |
| 0.000051                  | 0.007881  | -0.999969  | -0.000000 |
| 0.000000                  | -0.000000 | 0.000000   | 1.000000  |
| -2.157679                 | 0.012947  | 0.271182   | -0.474956 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -7.4804036 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|        |        |        |         |
|--------|--------|--------|---------|
| 2.1198 | 0.1767 | 1.6577 | -0.5129 |
|--------|--------|--------|---------|

\*TABELA A.1.2-5

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| -0.819367                 | 1.225638  | -1.083941  | 0.982942  |
| 1.515794                  | 1.261674  | 1.882682   | 0.090616  |
| 1.414337                  | -0.487835 | 0.226295   | 1.101907  |
| 1.233763                  | -1.857963 | 1.244813   | -0.918418 |
| CONVERGE EM 18 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| -0.996045                 | 0.047236  | -0.000000  | 0.184642  |
| -0.022303                 | -0.267071 | 0.000000   | -0.978062 |
| -0.003070                 | 0.964695  | 0.000000   | -0.263351 |
| 0.000000                  | -0.000000 | -1.000000  | 0.000000  |
| -2.156554                 | 0.114156  | -0.476209  | 0.190115  |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -7.3100219 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

1.6553      -0.6148      2.0710      -0.0294

\*TABELA A.1.2-6

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| 1.464708                  | -1.117463 | -0.004929  | 0.679252  |
| -0.912179                 | -0.289546 | -1.621280  | -0.695553 |
| 1.032038                  | -0.124865 | -0.691037  | 1.364943  |
| -1.096076                 | 0.964004  | -0.338516  | 1.664157  |
| CONVERGE EM 59 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| -0.147224                 | 0.000435  | 1.003372   | -0.000516 |
| 1.013873                  | -0.003089 | -0.021649  | 0.003530  |
| -0.000126                 | 0.734310  | 0.000012   | 0.678815  |
| 0.004625                  | 0.678808  | 0.000000   | -0.734301 |
| -0.373926                 | -0.223473 | -3.480596  | -0.198355 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -2.1415917 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

-3.4001      -3.4364      0.1255      0.4120

\*TABELA A.1.2-7

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| -0.596109                 | 0.953763  | 1.278898   | -1.157219 |
| 1.031744                  | -0.146447 | 1.279743   | -0.214690 |
| 0.771648                  | 1.346853  | -1.096495  | 1.158137  |
| -0.303583                 | 0.349041  | 1.977500   | -0.725704 |
| CONVERGE EM 11 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| 0.002980                  | 0.117777  | -0.089345  | -1.003278 |
| -0.020329                 | -0.807610 | 0.612652   | 0.021007  |
| 0.999532                  | -0.029928 | -0.006285  | 0.000015  |
| 0.023090                  | 0.603845  | 0.796767   | -0.000000 |
| -0.251571                 | -0.280684 | -0.255670  | -3.419327 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -2.0731798 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

-0.0491      0.3743      -3.4788      -3.3340

\*TABELA A.1.2-8

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| 0.564159                  | -1.509024 | 1.299589   | 0.670742  |
| -0.130194                 | 0.618435  | 0.473056   | 0.723730  |
| 0.207395                  | 1.270470  | -0.856954  | 1.137622  |
| 0.291727                  | -1.908510 | 0.380571   | -1.172422 |
| CONVERGE EM 13 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| -0.002356                 | 0.147865  | -1.003275  | -0.000000 |
| 0.016239                  | -1.013768 | 0.020981   | 0.000000  |
| -0.999372                 | -0.016010 | -0.000013  | 0.000000  |
| 0.000000                  | 0.000000  | -0.000000  | 1.000000  |
| -0.117776                 | -0.204990 | -3.207045  | -0.474778 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -1.9655248 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

-3.4004      -3.2953      -0.3821      -0.2948

\*TABELA A.1.2-9

| VALORES INICIAIS                      |           |            |           |
|---------------------------------------|-----------|------------|-----------|
| 0.332745                              | -0.838813 | -1.348100  | 1.666290  |
| -0.555346                             | 1.951860  | -0.409793  | -0.511372 |
| -0.328174                             | -1.623164 | 0.809662   | -0.825359 |
| -0.175751                             | 0.523341  | 0.803404   | 1.897948  |
| CONVERGE EM 15 ITERACOES.             |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |           |            |           |
| -0.000000                             | -0.146500 | 1.003477   | -0.001231 |
| 0.000000                              | 1.013834  | -0.022377  | 0.008324  |
| 0.000000                              | -0.008210 | 0.000028   | 0.999966  |
| -1.000000                             | -0.000000 | 0.000000   | -0.000000 |
| 0.099954                              | -0.571620 | -3.800681  | -0.321998 |
| ENERGIA ELETRONICA =                  |           | -1.9005232 |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |            |           |
| -3.9256                               | -3.5228   | -0.4471    | 0.1701    |

\*TABELA A.1.2-10

| VALORES INICIAIS                      |           |            |           |
|---------------------------------------|-----------|------------|-----------|
| -1.775948                             | -0.439041 | 0.415207   | 1.653992  |
| -1.235551                             | 1.720034  | 1.744185   | 1.361899  |
| 0.228587                              | -1.388982 | -1.054731  | 0.859388  |
| -1.002864                             | -1.805559 | -0.273855  | -0.166985 |
| CONVERGE EM 14 ITERACOES.             |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |           |            |           |
| -0.000000                             | 0.012260  | -0.147306  | 1.003285  |
| 0.000000                              | -0.086759 | 1.010178   | -0.021053 |
| 0.000000                              | 0.996331  | 0.085578   | 0.000390  |
| -1.000000                             | -0.000000 | -0.000000  | 0.000000  |
| 0.099744                              | -0.483739 | -0.387892  | -3.788467 |
| ENERGIA ELETRONICA =                  |           | -1.7480939 |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |            |           |
| -0.5129                               | 0.0137    | -3.9132    | -3.6158   |

\*TABELA A.1.3-1

| VALORES INICIAIS                      |           |            |           |
|---------------------------------------|-----------|------------|-----------|
| 0.234325                              | 0.383925  | 1.152472   | -0.725807 |
| 1.159085                              | -1.026328 | 0.783926   | -0.111797 |
| -0.081756                             | -1.019705 | 0.455466   | -1.821002 |
| 0.966297                              | 0.827835  | -1.399719  | 1.307648  |
| CONVERGE EM 10 ITERACOES.             |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |           |            |           |
| -0.113096                             | 0.997053  | 0.000000   | 0.146713  |
| 0.619057                              | 0.016891  | -0.000000  | -0.833065 |
| -0.000000                             | 0.000000  | -1.000000  | 0.000000  |
| 0.791997                              | -0.000000 | 0.000000   | 0.610525  |
| -0.107963                             | -2.533907 | 0.034516   | -0.107963 |
| ENERGIA ELETRONICA =                  |           | -7.7178141 |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |            |           |
| 0.1121                                | 2.2590    | 0.4010     | 2.2525    |

\*TABELA A.1.3-2

| VALORES INICIAIS                      |           |            |           |
|---------------------------------------|-----------|------------|-----------|
| -1.767139                             | 0.370454  | 0.517350   | 1.398920  |
| -1.462590                             | -1.530993 | -0.424541  | -1.168410 |
| 0.108583                              | 1.607753  | -0.021707  | -1.354824 |
| 0.109851                              | -1.212604 | 1.338145   | 0.124564  |
| CONVERGE EM 9 ITERACOES.              |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |           |            |           |
| -0.996886                             | -0.000000 | 0.186138   | -0.000000 |
| -0.017800                             | 0.000000  | -1.013959  | 0.000000  |
| -0.000000                             | -0.528963 | -0.000000  | -0.848645 |
| 0.000000                              | -0.848645 | 0.000000   | 0.528963  |
| -2.592753                             | -0.049876 | -0.077907  | -0.049876 |
| ENERGIA ELETRONICA =                  |           | -7.6674993 |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |            |           |
| 2.2388                                | -0.0508   | 2.3201     | 0.3543    |

\*TABELA A.1.3-3

| VALORES INICIAIS                      |           |            |           |
|---------------------------------------|-----------|------------|-----------|
| 0.993866                              | 0.826260  | -0.791001  | -1.872349 |
| 1.165997                              | -1.313576 | 0.461600   | 1.746166  |
| 0.668117                              | -0.374450 | 0.927979   | -0.816136 |
| 0.209699                              | 1.135007  | -0.737601  | -0.262206 |
| CONVERGE EM 34 ITERACOES.             |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |           |            |           |
| -0.997190                             | 0.000000  | 0.184503   | -0.000000 |
| -0.016137                             | -0.000000 | -1.013987  | 0.000000  |
| 0.000000                              | -0.000000 | 0.000000   | 1.000000  |
| 0.000000                              | -1.000000 | -0.000000  | 0.000000  |
| -2.772129                             | 0.125000  | -0.194661  | -0.121018 |
| ENERGIA ELETRONICA =                  |           | -7.5986630 |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |            |           |
| 2.3005                                | -0.3197   | 2.3416     | -0.2460   |

\*TABELA A.1.3-4

| VALORES INICIAIS                      |           |            |           |
|---------------------------------------|-----------|------------|-----------|
| -1.512677                             | 0.410493  | 1.687202   | -0.877619 |
| 0.806508                              | -1.461931 | 0.160477   | 0.119436  |
| -0.528089                             | 0.106831  | -0.197720  | -1.815059 |
| -0.299814                             | 1.711776  | -1.325767  | 0.047536  |
| CONVERGE EM 29 ITERACOES.             |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |           |            |           |
| 0.186566                              | 0.996806  | -0.000000  | 0.000000  |
| -1.013951                             | 0.018235  | 0.000000   | -0.000000 |
| -0.000000                             | -0.000000 | -1.000000  | -0.000000 |
| -0.000000                             | -0.000000 | 0.000000   | -1.000000 |
| 0.037952                              | -2.132679 | 0.296288   | -0.500000 |
| ENERGIA ELETRONICA =                  |           | -7.3803815 |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |            |           |
| 0.1768                                | 2.1199    | -0.5380    | 1.6327    |

\*TABELA A.1.3-5

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| 1.240354                  | -0.131386 | -1.223054  | -0.562735 |
| 0.185932                  | 1.638362  | -1.990536  | -1.787712 |
| 1.820859                  | -1.490901 | 1.823782   | 1.792207  |
| -0.977517                 | 1.728244  | 1.074825   | 1.541969  |
| CONVERGE EM 9 ITERACOES.  |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| 0.996006                  | -0.000000 | 0.190795   | 0.000000  |
| 0.022539                  | 0.000000  | -1.013965  | -0.000000 |
| 0.000000                  | -1.000000 | -0.000000  | 0.000000  |
| 0.000000                  | -0.000000 | -0.000000  | 1.000000  |
| -2.131272                 | 0.133221  | 0.222666   | -0.500000 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -7.2114515 |           |

| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |        |        |         |
|---------------------------------------|--------|--------|---------|
| 2.0804                                | 0.0080 | 1.6313 | -0.6332 |

\*TABELA A.1.3-6

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| 0.200525                  | 0.600057  | -1.087720  | 0.378319  |
| 1.770791                  | -0.288018 | 0.985336   | 1.759206  |
| -1.372911                 | -0.811419 | -0.217299  | -1.054464 |
| -1.145502                 | -1.654833 | 0.293621   | -1.911434 |
| CONVERGE EM 23 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| -0.037293                 | -0.996030 | 0.186983   | -0.000000 |
| 0.210908                  | -0.022391 | -0.991689  | 0.000000  |
| 0.978132                  | 0.002419  | 0.207970   | -0.000000 |
| -0.000000                 | 0.000000  | -0.000000  | -1.000000 |
| 0.136754                  | -2.131448 | 0.218194   | -0.500000 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -7.2111050 |           |

| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |        |         |        |
|---------------------------------------|--------|---------|--------|
| -0.0153                               | 2.0748 | -0.6368 | 1.6314 |

\*TABELA A.1.3-7

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| 1.178267                  | 0.920763  | -0.745551  | -0.490816 |
| -1.431293                 | 1.701335  | -0.845994  | -1.647726 |
| -0.919547                 | 1.390984  | -1.501515  | -0.553537 |
| -1.606165                 | 0.761848  | -1.468748  | 0.813638  |
| CONVERGE EM 15 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| -0.147223                 | 0.000000  | 1.003372   | 0.000000  |
| 1.013884                  | -0.000000 | -0.021652  | -0.000000 |
| -0.000000                 | -0.732696 | 0.000000   | -0.680556 |
| -0.000000                 | -0.680556 | -0.000000  | 0.732696  |
| -0.372946                 | -0.210527 | -3.480152  | -0.210527 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -2.0539521 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|         |         |        |        |
|---------|---------|--------|--------|
| -3.4007 | -3.4367 | 0.1256 | 0.4373 |
|---------|---------|--------|--------|

\*TABELA A.1.3-8

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| 1.478443                  | 0.283934  | 0.593566   | -0.308636 |
| 0.652304                  | -1.626679 | 0.383332   | -0.377534 |
| 0.019297                  | -1.518978 | 1.031296   | 1.277459  |
| -0.438713                 | -0.528342 | 0.427725   | -1.471509 |
| CONVERGE EM 53 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| 0.117052                  | 0.000000  | 1.003278   | -0.090341 |
| -0.802640                 | -0.000000 | -0.021007  | 0.619481  |
| 0.000000                  | -1.000000 | 0.000000   | 0.000000  |
| 0.610990                  | 0.000000  | 0.000000   | 0.791638  |
| -0.266682                 | -0.248226 | -3.417728  | -0.266682 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -1.9847717 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|         |         |        |         |
|---------|---------|--------|---------|
| -3.3348 | -3.4806 | 0.4011 | -0.0481 |
|---------|---------|--------|---------|



\*TABELA A.1.3-9

| VALORES INICIAIS                      |           |            |           |
|---------------------------------------|-----------|------------|-----------|
| 0.590889                              | -1.646163 | -0.420062  | -0.142511 |
| 1.462479                              | -0.834682 | 1.625185   | -0.325930 |
| 0.750338                              | -1.011053 | -1.606612  | -0.997822 |
| 1.475885                              | 1.982329  | 0.874281   | 0.306013  |
| CONVERGE EM 14 ITERACOES.             |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |           |            |           |
| 0.147884                              | -0.000000 | 1.003275   | 0.000000  |
| -1.013898                             | 0.000000  | -0.020984  | -0.000000 |
| 0.000000                              | 1.000000  | -0.000000  | -0.000000 |
| -0.000000                             | 0.000000  | -0.000000  | 1.000000  |
| -0.179974                             | -0.092688 | -3.182045  | -0.500000 |
| ENERGIA ELETRONICA =                  |           | -1.8653030 |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |            |           |
| -3.2953                               | -3.4005   | -0.3200    | -0.4073   |

\*TABELA A.1.3-10

| VALORES INICIAIS                      |           |            |           |
|---------------------------------------|-----------|------------|-----------|
| 0.896667                              | 1.635316  | 1.251150   | 1.988743  |
| 0.284009                              | 1.907445  | -1.331581  | 1.607613  |
| 0.508124                              | -0.070756 | 1.043526   | -1.680357 |
| 0.879859                              | -1.151038 | 1.399312   | 0.520690  |
| CONVERGE EM 50 ITERACOES.             |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |           |            |           |
| -0.000000                             | 0.146505  | -1.003477  | -0.000000 |
| 0.000000                              | -1.013868 | 0.022377   | 0.000000  |
| 0.000000                              | 0.000000  | -0.000000  | 1.000000  |
| -1.000000                             | -0.000000 | -0.000000  | -0.000000 |
| 0.125000                              | -0.596616 | -3.825682  | -0.347115 |
| ENERGIA ELETRONICA =                  |           | -1.8005003 |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |            |           |
| -3.9507                               | -3.5228   | -0.4721    | 0.1700    |

\*TABELA A.1.3-11

## VALORES JUICIAIS

|             |              |          |           |
|-------------|--------------|----------|-----------|
| 1.784485    | -0.155758    | 0.685889 | -1.846425 |
| 0.357602    | 1.107037     | 1.719010 | -0.361446 |
| 0.101843    | -0.471215    | 0.389474 | 1.026179  |
| 1.912387    | -0.717308    | 1.046543 | 0.385060  |
| CONVERGE LO | 8 ITERACOES. |          |           |

## AUTOVALORES E AUTOVECTORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.000000  | 0.000000  | -0.147823 | 1.003284  |
| -0.000000 | -0.000000 | 1.013897  | -0.021045 |
| -1.000000 | -0.000000 | -0.000000 | -0.000000 |
| -0.000000 | -1.000000 | 0.000000  | 0.000000  |
| -0.509336 | 0.125000  | -0.412243 | -3.813373 |

ENERGIA ELETRONICA = -1.6480859

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|        |         |         |         |
|--------|---------|---------|---------|
| 0.0176 | -0.5372 | -3.6152 | -3.9384 |
|--------|---------|---------|---------|

\*TABELA A.2.1-1

| VALORES INICIAIS          |           |              |           |
|---------------------------|-----------|--------------|-----------|
| -1,979004                 | -1,776420 | 0,282183     | -1,465748 |
| -1,333646                 | -1,040559 | -1,206005    | -0,217135 |
| -0,550294                 | -1,188903 | 1,651141     | 0,353427  |
| -1,048768                 | -1,463583 | 1,918548     | -1,651270 |
| CONVERGE EM               |           | 9 ITERACOES. |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |              |           |
| 0,144539                  | 0,996643  | -0,167732    | -0,091722 |
| -0,817878                 | 0,018182  | 0,570376     | 0,927705  |
| 0,553693                  | 0,006000  | 0,217784     | 1,145384  |
| 0,444862                  | -0,007346 | 0,481632     | -1,422696 |
| -0,345942                 | -7,699693 | -0,647493    | 0,467296  |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -27,2089392  |           |

| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |        |        |
|---------------------------------------|--------|--------|
| 0,5983                                | 7,6225 | 0,9089 |

\*TABELA A.2.1-2

| VALORES INICIAIS                      |           |               |           |
|---------------------------------------|-----------|---------------|-----------|
| -1,570601                             | 1,925743  | 1,107688      | 0,142317  |
| -0,008848                             | 0,698827  | 0,415764      | -0,314575 |
| 1,237622                              | -0,372230 | 0,225779      | 0,197472  |
| 0,224994                              | -0,383712 | 0,829485      | -1,895036 |
| CONVERGE EM                           |           | 58 ITERACOES. |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |           |               |           |
| -0,217327                             | 0,996553  | 0,079840      | -0,063348 |
| 0,914284                              | 0,018245  | -0,909836     | 0,437233  |
| 0,073335                              | 0,001134  | -1,074748     | -0,710974 |
| 0,157923                              | -0,006418 | 1,493946      | -0,444000 |
| -0,522308                             | -7,629313 | 0,194219      | -0,035672 |
| ENERGIA ELETRONICA =                  |           | -26,1375881   |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |               |           |
| 0,4104                                | 7,0585    | -0,4294       |           |

\*TABELA A.2.1-3

| VALORES INICIAIS                 |           |           |           |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 1.478344                         | -0.536818 | 1.106687  | 1.190306  |
| -0.008092                        | 0.997914  | 0.572351  | 0.249274  |
| -0.487019                        | -1.328111 | 0.273661  | -1.367513 |
| -0.043507                        | -0.218195 | -0.616804 | -0.542794 |
| CONVERGE EM 7 ITERACOES.         |           |           |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES        |           |           |           |
| 0.995981                         | -0.143647 | -0.085716 | 0.175429  |
| 0.022124                         | 0.821000  | 0.894126  | -0.617438 |
| 0.007397                         | -0.536043 | 1.150209  | -0.235730 |
| -0.010070                        | -0.486095 | -1.425904 | -0.429415 |
| -7.596864                        | -0.296645 | 0.091574  | -0.246775 |
| ENERGIA ELETRONICA = -25.7573412 |           |           |           |

---

AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|        |         |         |
|--------|---------|---------|
| 6.8649 | -0.1312 | -0.5824 |
|--------|---------|---------|

\*TABELA A.2.1-4

| VALORES INICIAIS                |           |           |           |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 0.519444                        | -0.823506 | 1.685016  | -1.732905 |
| 1.104815                        | -0.688170 | 1.170810  | -1.411830 |
| -1.363929                       | -1.437877 | -1.422757 | -0.551884 |
| -0.138481                       | 0.523479  | 0.322918  | 1.086592  |
| CONVERGE EM 60 ITERACOES.       |           |           |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES       |           |           |           |
| 0.048682                        | 0.203791  | 0.001775  | 1.003410  |
| -0.827210                       | -1.081112 | 0.041596  | -0.020269 |
| -0.729315                       | -0.079984 | 1.061893  | -0.005638 |
| 1.557796                        | -0.106424 | -0.125888 | 0.009354  |
| 0.009549                        | -1.003901 | -0.791330 | -9.446027 |
| ENERGIA ELETRONICA = -9.8064408 |           |           |           |

---

AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|         |         |         |
|---------|---------|---------|
| -9.8789 | -9.0020 | -9.2661 |
|---------|---------|---------|

\*TABELA A.2.2-1

| VALORES INICIAIS          |           |             |           |
|---------------------------|-----------|-------------|-----------|
| -0.584143                 | -1.063775 | 1.591435    | 1.049021  |
| -1.725439                 | -0.391388 | 0.004638    | -1.949498 |
| 1.627305                  | -1.614897 | -0.881097   | 0.443061  |
| 1.785796                  | -0.137166 | -1.898144   | -1.527749 |
| CONVERGE EM 39 ITERACOES. |           |             |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |             |           |
| -0.227659                 | -0.000339 | -0.997129   | 0.001612  |
| 1.022676                  | -0.001701 | -0.013277   | -0.007202 |
| -0.004680                 | -0.593597 | -0.000031   | -0.804748 |
| -0.005496                 | -0.804741 | -0.000026   | 0.593600  |
| -0.569821                 | -0.138348 | -7.787347   | -0.071059 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -25.1002570 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|        |        |        |
|--------|--------|--------|
| 0,3682 | 0,4562 | 7,3004 |
|--------|--------|--------|

\*TABELA A.2.2-2

| VALORES INICIAIS          |           |             |           |
|---------------------------|-----------|-------------|-----------|
| -1.928018                 | 0.966565  | 0.175359    | -0.230991 |
| -1.745431                 | -0.121930 | -0.782539   | 0.421271  |
| 0.844282                  | -1.444939 | -0.150959   | -0.344260 |
| 1.725375                  | -1.380700 | -0.980324   | 0.716557  |
| CONVERGE EM 8 ITERACOES.  |           |             |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |             |           |
| -0.000330                 | 0.997129  | 0.227660    | 0.001604  |
| 0.001660                  | 0.013277  | -1.022676   | -0.007163 |
| -0.593615                 | 0.000031  | 0.004673    | -0.804736 |
| 0.804767                  | -0.000027 | 0.005486    | -0.593566 |
| -0.138308                 | -7.787337 | -0.569819   | -0.071078 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -25.1002036 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|        |        |        |
|--------|--------|--------|
| 0,4561 | 7,3004 | 0,3682 |
|--------|--------|--------|

| VALORES INICIAIS                 |           |           |           |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| -0,288448                        | 0,367950  | 0,635300  | 0,473883  |
| -0,911045                        | 0,162601  | 1,498751  | -0,941703 |
| 0,254862                         | 0,861751  | 0,513119  | -1,493039 |
| -0,922431                        | -1,186064 | 1,157670  | -1,125879 |
| CONVERGE EM 29 ITERACOES.        |           |           |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES        |           |           |           |
| 0,226104                         | -0,997480 | -0,000004 | 0,002688  |
| -1,022652                        | -0,011692 | 0,000021  | -0,011962 |
| 0,011697                         | -0,000043 | 0,000060  | -0,999932 |
| 0,000003                         | 0,000000  | -1,000000 | -0,000027 |
| -0,816024                        | -8,191034 | 0,058101  | -0,226656 |
| ENERGIA ELETRONICA = -24,9761813 |           |           |           |

| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |        |         |
|---------------------------------------|--------|---------|
| 0,4241                                | 7,3586 | -0,3521 |

| VALORES INICIAIS                 |           |           |           |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| -1,481669                        | 1,999309  | -0,008107 | -1,425728 |
| 0,334134                         | 1,108159  | -0,305830 | 0,045130  |
| -1,750339                        | -1,637982 | -1,880443 | -0,064004 |
| 1,518358                         | 0,062645  | -1,830350 | -0,237866 |
| CONVERGE EM 27 ITERACOES.        |           |           |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES        |           |           |           |
| -0,996598                        | 0,002295  | -0,178092 | -0,145488 |
| -0,015647                        | -0,010088 | 0,791954  | 0,646962  |
| 0,000026                         | 0,999808  | 0,018362  | -0,006886 |
| 0,000001                         | -0,016981 | 0,632413  | -0,774445 |
| -7,499781                        | -0,131500 | -0,275443 | -0,208767 |
| ENERGIA ELETRONICA = -24,8338812 |           |           |           |

| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |         |        |
|---------------------------------------|---------|--------|
| 7,0403                                | -0,1837 | 0,4580 |

\*TABELA A.2.2-5

## VALORES INICIAIS

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.978247  | 1.462689  | 0.263975  | -1.101567 |
| -0.095728 | -0.972875 | -1.697750 | -0.533993 |
| -0.012761 | -0.036998 | 1.870544  | 0.607310  |
| -0.092793 | 0.936383  | -1.072872 | -1.702026 |

CONVERGE EM 7 ITERACOES.

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.996598  | 0.178097  | 0.002285  | 0.145482  |
| 0.015647  | -0.791976 | -0.010045 | -0.646936 |
| -0.000026 | -0.018241 | 0.999810  | 0.006805  |
| 0.000000  | 0.632427  | 0.016777  | -0.774439 |

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -7.499755 | -0.275423 | -0.131487 | -0.208775 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA = -24.8338545

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|        |        |        |
|--------|--------|--------|
| 7.0403 | 0.4580 | -0.837 |
|--------|--------|--------|

\*TABELA A.2.2-6

## VALORES INICIAIS

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.590369  | 1.646191  | 1.677455  | -1.000999 |
| -1.503825 | 1.946571  | -1.635605 | 1.614135  |
| 0.970196  | 0.622588  | 1.402588  | -1.200677 |
| 1.265939  | -0.003327 | -0.814945 | -1.816763 |

CONVERGE EM 73 ITERACOES.

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.004259 | 0.996434  | 0.230649  | -0.000001 |
| 0.019150  | 0.016379  | -1.022478 | 0.000003  |
| -0.999825 | 0.000061  | -0.018725 | 0.000001  |
| 0.000033  | -0.000000 | 0.000027  | 1.000000  |

|          |           |           |           |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.147841 | -7.045387 | -0.117289 | -0.432281 |
|----------|-----------|-----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA = -24.6810643

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|         |        |         |
|---------|--------|---------|
| -0.6472 | 6.5464 | -0.3818 |
|---------|--------|---------|

\*TABELA A.2.2-7

| VALORES INICIAIS          |           |             |           |
|---------------------------|-----------|-------------|-----------|
| -0,785650                 | -0,541944 | 1,740856    | 0,690124  |
| -0,865225                 | -0,076550 | -1,517669   | -1,199231 |
| 0,125506                  | -0,062451 | -1,787605   | -0,852836 |
| 0,348581                  | -1,302888 | 1,626772    | 1,724083  |
| CONVERGE EM 36 ITERACOES. |           |             |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |             |           |
| -0,000006                 | 0,996838  | 0,017189    | -0,228289 |
| 0,000028                  | 0,014578  | -0,079951   | 1,019555  |
| 0,000038                  | -0,000710 | -0,996940   | -0,078168 |
| -1,000000                 | -0,000000 | -0,000006   | 0,000004  |
| 0,060926                  | -8,180180 | -0,548678   | -0,447425 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -24,4901707 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

-0,5742      7,2048      -0,0681

\*TABELA A.2.2-8

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| 1,196736                  | 1,536015  | -0,584810  | -0,652535 |
| 1,484103                  | -1,354362 | 1,578104   | -1,961028 |
| -0,897291                 | 0,060493  | -0,518170  | 1,407785  |
| 1,854765                  | -0,533987 | 1,431089   | -0,888593 |
| CONVERGE EM 13 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| -0,199458                 | -0,004001 | 0,000003   | -1,003144 |
| 1,022462                  | 0,020665  | -0,000015  | 0,015525  |
| -0,020207                 | 0,999796  | -0,000023  | 0,000030  |
| -0,000008                 | -0,000009 | 1,000000   | -0,000000 |
| -1,244584                 | -0,998266 | 0,059385   | -9,856962 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -8,1583504 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

-9,1683      -9,4681      -9,9830



\*TABELA A.2.3-1

| VALORES INICIAIS                      |           |             |           |
|---------------------------------------|-----------|-------------|-----------|
| -0.585483                             | -0.024943 | -0.075533   | 0.159368  |
| 1.622104                              | -0.631317 | -1.347892   | 0.225624  |
| -1.130069                             | 0.564566  | -1.537778   | 1.424680  |
| 0.837144                              | 1.686541  | -0.946914   | 0.433720  |
| CONVERGE EM 63 ITERACOES.             |           |             |           |
| AUTOVECTORES E AUTOVALORES            |           |             |           |
| -0.997111                             | -0.227742 | -0.000000   | -0.000000 |
| -0.013356                             | 1.022702  | 0.000000    | 0.000000  |
| -0.000000                             | 0.000000  | -0.607820   | -0.794075 |
| -0.000000                             | 0.000000  | 0.794075    | -0.607820 |
| -7.785153                             | -0.575268 | -0.105903   | -0.105903 |
| ENERGIA ELETRONICA =                  |           | -24.7308213 |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |             |           |
| 7.2973                                | 0.3652    | 0.5283      |           |

\*TABELA A.2.3-2

| VALORES INICIAIS                      |           |             |           |
|---------------------------------------|-----------|-------------|-----------|
| -0.220922                             | 1.875164  | -1.955124   | -0.884617 |
| -0.871159                             | 0.808536  | -0.011976   | 0.785758  |
| -0.838256                             | -1.561666 | -0.073438   | 0.962528  |
| 0.656775                              | -0.910323 | 1.720549    | 1.815603  |
| CONVERGE EM 42 ITERACOES.             |           |             |           |
| AUTOVECTORES E AUTOVALORES            |           |             |           |
| -0.226119                             | 0.000000  | -0.997480   | 0.000000  |
| 1.022722                              | -0.000000 | -0.011691   | -0.000000 |
| 0.000000                              | 0.000000  | 0.000000    | 1.000000  |
| 0.000000                              | 1.000000  | -0.000000   | 0.000000  |
| -0.882660                             | 0.125000  | -8.257702   | -0.293888 |
| ENERGIA ELETRONICA =                  |           | -24.5760651 |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |             |           |
| 0.4236                                | -0.4189   | 7.3580      |           |

\*TABELA A.2.3-3

| VALORES INICIAIS                      |           |           |           |
|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 1.363272                              | 0.806447  | 0.836999  | -1.392913 |
| 0.204340                              | 0.230632  | -1.207948 | 0.045737  |
| -1.279352                             | 1.837320  | 0.387437  | 0.932766  |
| -0.208238                             | 1.243446  | 0.419472  | 0.476181  |
| CONVERGE EM 82 ITERACOES.             |           |           |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |           |           |           |
| 0.000000                              | 0.996604  | -0.176103 | -0.147871 |
| -0.000000                             | 0.015623  | 0.783185  | -0.657628 |
| 1.000000                              | 0.000000  | 0.000000  | -0.000000 |
| -0.000000                             | 0.000000  | 0.643050  | -0.765824 |
| -0.129201                             | -7.503299 | -0.241554 | -0.241554 |
| ENERGIA ELETRONICA = -24.4658730      |           |           |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |           |           |
| -0.1806                               | 7.0441    | 0.5272    |           |

\*TABELA A.2.3-4

| VALORES INICIAIS                      |           |           |           |
|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| -0.791646                             | 0.498535  | 0.207056  | -1.639168 |
| -0.351128                             | 1.723131  | 1.632245  | 1.850291  |
| -0.694809                             | 0.145062  | -0.045180 | 0.515503  |
| -0.299125                             | 1.946665  | 1.107829  | -1.343935 |
| CONVERGE EM 64 ITERACOES.             |           |           |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |           |           |           |
| 0.000000                              | -0.230689 | -0.996434 | -0.000000 |
| -0.000000                             | -1.022658 | -0.016379 | -0.000000 |
| -1.000000                             | 0.000000  | 0.000000  | 0.000000  |
| 0.000000                              | -0.000000 | 0.000000  | -1.000000 |
| 0.214940                              | -0.050529 | -6.978721 | -0.500000 |
| ENERGIA ELETRONICA = -24.2800123      |           |           |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |           |           |
| -0.7149                               | -0.4495   | 6.4787    |           |

\*TABELA A.2.3-5

## VALORES INICIAIS

|           |           |            |           |
|-----------|-----------|------------|-----------|
| 1.741557  | =1.008849 | =-1.898266 | 1.139872  |
| -1.356271 | 0.755744  | -1.295161  | -0.353696 |
| 1.266845  | =0.479506 | =-0.672015 | -1.309569 |
| -0.164885 | =0.346377 | 1.885776   | 0.153032  |

CONVERGE EM 63 ITERACOES.

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.996835 | 0.000000  | -0.000000 | 0.228948  |
| -0.014593 | -0.000000 | 0.000000  | -1.022685 |
| 0.000000  | -0.000000 | 1.000000  | 0.000000  |
| -0.000000 | -1.000000 | -0.000000 | -0.000000 |

-8.246753    0.125000    -0.617229    -0.512447

ENERGIA ELETRONICA = -24.0920147

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|        |         |         |
|--------|---------|---------|
| 7.2067 | -0.6374 | -0.0602 |
|--------|---------|---------|

\*TABELA A.2.3-6

## VALORES INICIAIS

|           |            |            |           |
|-----------|------------|------------|-----------|
| 0.067535  | =-0.619179 | =-0.165598 | 1.224403  |
| -1.276017 | -0.436861  | -1.389897  | -1.668565 |
| 1.915276  | -1.163121  | 1.705540   | -1.217675 |
| 1.511477  | 0.499941   | -0.037958  | -1.182548 |

CONVERGE EM 19 ITERACOES.

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.199499 | 0.000000  | -0.000000 | -1.003144 |
| 1.022671  | -0.000000 | 0.000000  | 0.015525  |
| -0.000000 | -1.000000 | 0.000000  | 0.000000  |
| -0.000000 | 0.000000  | -1.000000 | 0.000000  |

-1.311150    -1.065559    0.125000    -9.923829

ENERGIA ELETRONICA = -7.7594024

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

|         |         |          |
|---------|---------|----------|
| -9.1684 | -9.4675 | -10.0486 |
|---------|---------|----------|

\*TABELA A.3-1

| VALORES INICIAIS                 |           |           |           |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 0.576425                         | -1.929255 | -0.805790 | 1.226173  |
| 1.796625                         | -0.640518 | 0.612047  | 1.737014  |
| 0.935550                         | -1.186541 | 1.136420  | 0.092487  |
| 0.971146                         | -1.940079 | -1.302585 | 1.687499  |
| CONVERGE EM 16 ITERACOES.        |           |           |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES        |           |           |           |
| 0.189310                         | -0.845022 | -0.155950 | 2.479664  |
| 0.008343                         | -0.168024 | 0.017085  | -2.552256 |
| 0.129065                         | -0.002044 | -1.718362 | 0.337267  |
| -1.123747                        | 0.003484  | 1.347056  | -0.555226 |
| -0.310952                        | -4.761312 | 0.082919  | 10.508234 |
| ENERGIA ELETRONICA = -14.5686853 |           |           |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

0.2639      4.6457      10.4624      14.7992

\*TABELA A.3-2

| VALORES INICIAIS                 |           |           |           |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 1.796925                         | -1.490609 | -0.577250 | 0.259426  |
| 0.655048                         | -0.883362 | -1.235176 | -1.103951 |
| -1.785093                        | 1.574439  | -0.074908 | -1.837224 |
| 0.257332                         | 0.594203  | -1.921360 | 1.154241  |
| CONVERGE EM 16 ITERACOES.        |           |           |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES        |           |           |           |
| -0.844062                        | 0.122423  | 2.481039  | -0.199932 |
| -0.169204                        | -0.007459 | -2.552210 | -0.011950 |
| -0.002528                        | -1.690239 | 0.344982  | -0.327494 |
| 0.004461                         | -1.204742 | -0.563080 | 1.271682  |
| -5.270628                        | -0.122984 | 10.019206 | -0.311113 |
| ENERGIA ELETRONICA = -13.9944288 |           |           |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

14.8177      9.9786      4.5468      -0.3338

\*TABELA A.3-3

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| 0.982784                  | -1.062480 | 0.259942   | 0.194659  |
| -1.450014                 | 1.200593  | 0.024173   | 0.301384  |
| -1.926538                 | -0.780385 | -0.598416  | 1.565468  |
| -1.976611                 | 0.913139  | -1.242730  | 1.703469  |
| CONVERGE EM 16 ITERACDES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| -0.059103                 | -0.033443 | 0.731235   | -2.526587 |
| -0.134802                 | -0.032971 | 0.292366   | 2.537295  |
| -0.604154                 | -1.597841 | 0.022269   | -0.405694 |
| 1.433863                  | -0.947277 | -0.037593  | 0.656464  |
| -0.942548                 | -0.157726 | -6.583272  | 7.235102  |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | -3.3889479 |           |

## AUTOVALDRES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

-6.0816      -6.6012      7.8571      7.2366

\*TABELA A.3-4

| VALORES INICIAIS          |           |           |           |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 1.388188                  | -1.486657 | -0.431435 | -0.956161 |
| 1.995504                  | -0.906475 | -0.016805 | -1.008645 |
| -1.026314                 | 1.481710  | -1.178890 | 0.201397  |
| -0.418735                 | 0.650831  | 1.925404  | 0.072826  |
| CONVERGE EM 18 ITERACDES. |           |           |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALDRES |           |           |           |
| 2.419785                  | -0.936489 | -0.435951 | 0.023109  |
| -2.557026                 | -0.026457 | 0.058300  | 0.011010  |
| 0.314461                  | -0.113672 | -1.159421 | -1.275584 |
| -0.516533                 | -0.199118 | 1.719054  | 0.371202  |
| 11.901806                 | -2.038963 | 0.387246  | 0.036533  |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | 7.9148153 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

-11.8125      2.1762      -12.0839      1.8668

\*TABELA A.3-5

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| -0.193757                 | -1.745082 | 0.927499   | 0.681156  |
| 0.309814                  | -1.325446 | -1.164946  | -1.811127 |
| 1.895195                  | 0.474361  | -0.483809  | -0.768843 |
| 0.168203                  | -0.197937 | 1.138217   | -0.585678 |
| CONVERGE EM 24 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| 2.472458                  | -0.187966 | -0.130823  | -0.870323 |
| -2.553910                 | -0.045179 | -0.010310  | -0.134154 |
| 0.357697                  | -0.225968 | -1.704018  | 0.022224  |
| -0.584250                 | 1.193720  | 1.271975   | -0.037675 |
| 9.126562                  | -0.336792 | 0.071297   | -3.211858 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | 13.0281279 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

-9.2135      0.2709      -12.8351      -3.2584

\*TABELA A.3-6

| VALORES INICIAIS          |           |            |           |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| 1.033806                  | -0.402420 | 1.633134   | 1.317165  |
| -0.004720                 | -1.555434 | -0.872988  | -1.420061 |
| -1.454856                 | -0.875132 | -1.069761  | 1.760909  |
| 0.143114                  | -0.762339 | 0.727846   | 0.837278  |
| CONVERGE EM 10 ITERACOES. |           |            |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |           |            |           |
| -2.474386                 | 0.097025  | -0.868914  | -0.189598 |
| 2.553566                  | 0.019322  | -0.136462  | -0.053910 |
| -0.367950                 | 1.671295  | 0.019117   | -0.392685 |
| 0.594649                  | -1.144230 | -0.032985  | 1.312134  |
| 8.579824                  | -0.133760 | -3.781321  | -0.349845 |
| ENERGIA ELETRONICA =      |           | 13.6463638 |           |

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

-12.8610      -3.8241      -9.2587      -0.3655

\*TABELA A.4-1 (0,30)

| VALORES INICIAIS                |              |
|---------------------------------|--------------|
| -1.902037                       | -0.398411    |
| -0.128420                       | -0.203897    |
| CONVERGE EM                     | 6 ITERACOES. |
| AUTOVECTORES E AUTOVALORES      |              |
| -0.966960                       | 0.254929     |
| -0.254929                       | -0.966960    |
| -0.919214                       | 1.288938     |
| ENERGIA ELETRONICA = -2.8600822 |              |

AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

2.0645

\*TABELA A.4-2 (0,30)

| VALORES INICIAIS               |              |
|--------------------------------|--------------|
| -0.936617                      | 0.840267     |
| 1.566036                       | -1.609229    |
| CONVERGE EM                    | 5 ITERACOES. |
| AUTOVECTORES E AUTOVALORES     |              |
| -0.300374                      | -0.953821    |
| 0.953821                       | -0.300374    |
| 0.568838                       | -0.548041    |
| ENERGIA ELETRONICA = 0.4575128 |              |

AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

-1.2754

\*TABELA A.4-3 (0,50)

| VALORES INICIAIS          |              |
|---------------------------|--------------|
| -0.234450                 | 1.263099     |
| 0.115450                  | 0.569778     |
| CONVERGE EM               | 6 ITERACOES. |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |              |
| -0.910400                 | -0.413729    |
| -0.413729                 | 0.910400     |
| -0.920177                 | 1.043590     |
| ENERGIA ELETRONICA =      | -2.7919419   |

| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |  |
|---------------------------------------|--|
| 1.9593                                |  |

\*TABELA A.4-4 (0,50)

| VALORES INICIAIS          |              |
|---------------------------|--------------|
| 1.763646                  | 1.507210     |
| -1.164869                 | 0.959774     |
| CONVERGE EM               | 5 ITERACOES. |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES |              |
| 0.463191                  | 0.886250     |
| -0.886250                 | 0.463191     |
| 0.398790                  | -0.591078    |
| ENERGIA ELETRONICA =      | 0.1533501    |

| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |  |
|---------------------------------------|--|
| -1.0128                               |  |



\*TABELA A.4-5 (0,70)

| VALORES INICIAIS                      |              |
|---------------------------------------|--------------|
| -1.698442                             | 1.004067     |
| -1.759003                             | 1.368356     |
| CONVERGE EM                           | 6 ITERACOES. |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |              |
| -0.831186                             | -0.555994    |
| -0.555994                             | 0.831186     |
| -0.798866                             | 0.663558     |
| ENERGIA ELETRONICA = -2.4173157       |              |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |              |
| 1.7227                                |              |

\*TABELA A.4-6 (0,70)

| VALORES INICIAIS                      |               |
|---------------------------------------|---------------|
| 1.485800                              | -1.568335     |
| -1.698325                             | 0.873532      |
| CONVERGE EM                           | 10 ITERACOES. |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |               |
| 0.623783                              | -0.781598     |
| -0.781598                             | -0.623783     |
| 0.155822                              | -0.568497     |
| ENERGIA ELETRONICA = -0.2459522       |               |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |               |
| -0.4949                               |               |

\*TABELA A.4-7 (0,80)

| VALORES INICIAIS                      |              |
|---------------------------------------|--------------|
| 1.636681                              | 1.472734     |
| 0.381801                              | 0.266490     |
| CONVERGE EM                           | 6 ITERACOES. |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |              |
| 0.786076                              | -0.618130    |
| 0.618130                              | 0.786076     |
| -0.629435                             | 0.424010     |
| ENERGIA ELETRONICA = -1.9841106       |              |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |              |
| 1.5168                                |              |

\*TABELA A.4-8 (0,80)

| VALORES INICIAIS                      |               |
|---------------------------------------|---------------|
| 1.727042                              | -0.279353     |
| -0.698519                             | 1.579252      |
| CONVERGE EM                           | 15 ITERACOES. |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |               |
| 0.775258                              | 0.631645      |
| -0.631645                             | 0.775258      |
| -0.038563                             | -0.610690     |
| ENERGIA ELETRONICA = -0.4358093       |               |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |               |
| -0.2635                               |               |

\*TABELA A.4-9 (0,90)

| VALORES INICIAIS                      |           |
|---------------------------------------|-----------|
| 0.662539                              | 0.167632  |
| 1.316412                              | -1.845926 |
| CONVERGE EM 6 ITERACOES.              |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |           |
| 0.740772                              | 0.671757  |
| 0.671757                              | -0.740772 |
| -0.346451                             | 0.173621  |
| ENERGIA ELETRONICA = -1.3137060       |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |
| 1.2516                                |           |

\*TABELA A.4-10 (0,90)

| VALORES INICIAIS                      |           |
|---------------------------------------|-----------|
| 0.610897                              | -0.950205 |
| -1.347032                             | 1.391220  |
| CONVERGE EM 5 ITERACOES.              |           |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |           |
| 0.662001                              | -0.749503 |
| -0.749503                             | -0.662001 |
| 0.015104                              | -0.164527 |
| ENERGIA ELETRONICA = -0.5941257       |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |
| 0.5316                                |           |

\*TABELA A.4-11 (0,90)

| VALORES INICIAIS                      |           |
|---------------------------------------|-----------|
| -0.625971                             | -1.567579 |
| 1.645706                              | -1.758224 |
| CONVERGE EM 6 ITERACOES.              |           |
| AUTOVECTORES E AUTOVALORES            |           |
| -0.156965                             | -0.987604 |
| 0.987604                              | -0.156965 |
| 0.702053                              | -0.018775 |
| ENERGIA ELETRONICA = -0.4443048       |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |
| -0.7323                               |           |

\*TABELA A.4-12 (0,90)

| VALORES INICIAIS                      |           |
|---------------------------------------|-----------|
| 1.861765                              | -1.799612 |
| -0.893990                             | -1.781020 |
| CONVERGE EM 6 ITERACOES.              |           |
| AUTOVECTORES E AUTOVALORES            |           |
| 0.966957                              | -0.254938 |
| -0.254938                             | -0.966957 |
| -0.157490                             | -0.899682 |
| ENERGIA ELETRONICA = -0.4264143       |           |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |
| -0.7607                               |           |

\*TABELA A.4-13 (0,95)

## VALORES INICIAIS

|          |           |
|----------|-----------|
| 1.260542 | 0.084678  |
| 1.129060 | -0.705587 |

CONVERGE EM 11 ITERACOES.

## AUTOVECTORES E AUTOVALORES

|          |           |
|----------|-----------|
| 0.720356 | 0.693604  |
| 0.693604 | -0.720356 |

|           |          |
|-----------|----------|
| -0.167028 | 0.063262 |
|-----------|----------|

ENERGIA ELETRONICA = -0.9054208

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

1.1183

\*TABELA A.4-14 (0,95)

## VALORES INICIAIS

|           |          |
|-----------|----------|
| -0.775222 | 1.571263 |
| 0.676862  | 1.548091 |

CONVERGE EM 20 ITERACOES.

## AUTOVECTORES E AUTOVALORES

|           |          |
|-----------|----------|
| -0.692425 | 0.721490 |
| 0.721490  | 0.692425 |

|           |           |
|-----------|-----------|
| -0.020266 | -0.084317 |
|-----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA = -0.6110805

## AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE

0.8240

\*TABELA A.4-15 (0,95)

|                                       |           |            |
|---------------------------------------|-----------|------------|
| VALORES INICIAIS                      |           |            |
| 0.904165                              | 1.295669  |            |
| 1.729222                              | 0.094365  |            |
| CONVERGE EM 5 ITERACOES.              |           |            |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |           |            |
| -0.056547                             | 0.998400  |            |
| 0.998400                              | 0.056547  |            |
| 0.885565                              | -0.000887 |            |
| ENERGIA ELETRONICA =                  |           | -0.2630612 |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |            |
| -0.9472                               |           |            |

\*TABELA A.4-16 (0,95)

|                                       |           |            |
|---------------------------------------|-----------|------------|
| VALORES INICIAIS                      |           |            |
| -1.807517                             | 1.796571  |            |
| -0.267017                             | -0.084127 |            |
| CONVERGE EM 8 ITERACOES.              |           |            |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES             |           |            |
| -0.995438                             | -0.095407 |            |
| 0.095407                              | -0.995438 |            |
| -0.103494                             | -0.993085 |            |
| ENERGIA ELETRONICA =                  |           | -0.2599937 |
| AUTOVALORES DA MATRIZ DE ESTABILIDADE |           |            |
| -0.9505                               |           |            |

## Tabelas B

Essas tabelas são relativas às soluções obtidas com o procedimento iterativo usual com o uso das múltiplas regras de ordenamento. Como as Tabelas A, para os sistemas LiH e BH, as tabelas são indicadas pelos títulos  $B.I_1.I_2 - I_3$ , para o Be por  $B.3 - I_3$  e para o He por  $B.4 - I_3$ , tendo  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$  os mesmos significados das tabelas A. Nas Tabelas  $B.4 - I_3$  do He, aparece ao lado do nome do sistema, entre parêntesis, o valor usado do parâmetro  $f$  que caracteriza as funções  $\eta_1$  e  $\eta_2$  (equações (4.4.1)). Em alguns casos, seguem às Tabelas  $B.I_1.I_2 - I_3$  e  $B.4 - I_3$  outras tabelas indicadas por  $B.I_1.I_2 - I_3 A$  (ou B) e  $B.4 - I_3 A$ ; nesses casos as letras A e B indicam outras soluções obtidas com a mesma regra de ordenamento. Também em alguns casos seguem a um conjunto de Tabelas  $B.I_1.I_2 - I_3$  e  $B.I_1.I_2 - I_3 A$  (ou B), Tabelas  $BB.I_1.I_2 - I_3$  que são sempre relativas às tabelas  $B.I_1.I_2 - I_3$  igualmente numeradas.

Todas as Tabelas B têm um cabeçalho que traz as informações seguintes: sistema estudado; Geometria (distância interatômica, para o LiH e BH); regra de ordenamento usada no procedimento iterativo; precisão exigida para a declaração de convergência, que em todos os casos foi que as diferenças entre os coeficientes  $C_{\xi k}$  ( $\xi, k=1, \dots, m$ ) em dois ciclos consecutivos fossem menores que  $10^{-8}$ ; número máximo de interações para critério de parada do programa; uso ou não da equação (4.3.2) de "mistura", que em caso afirmativo apresenta o valor do parâmetro MIS utilizado. Seguindo ao cabeçalho, vem os valores iniciais, valores que atribuímos aos  $n$  vetores  $C_k$  necessários para ini-

ciar o procedimento iterativo que em todos os casos foram gerados aleatoriamente no intervalo  $(-2,2)$ . Depois, a declaração de convergência que sempre se apresenta, nessas tabelas, em um dos dois estados: o de convergência ou o de comportamento oscilante. Quando é declarada convergência, acompanha o número de iterações em que essa ocorreu. Seguem então os autovetores, autovalores e energia eletrônica, convergidos. Quando é declarado estado oscilante, segue a este conjunto de tabelas uma tabela BB correspondente na qual estão os valores da energia eletrônica, os  $m$  autovetores  $\mathbb{U}_k$  e as  $m$  energias orbitais correspondentes, nos últimos seis ciclos realizados. Todas as distâncias e energias estão dadas em unidades atômicas.

Para o LiH, BH e Be os cálculos foram efetuados com as funções básicas indicadas na subsecção 4.2.a e para o He com as funções indicadas na secção 4.4.



## \* TABELA D.1.1-1

SISTEMA LIH ; GEOMETRIA 3.015  
 REGRA DE ORDENAMENTO 1 2  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 NAO

## VALORES INICIAIS

|           |           |
|-----------|-----------|
| 0.289766  | 1.174564  |
| 1.940638  | 1.276500  |
| -1.280784 | 0.834345  |
| -0.951072 | -1.411587 |

CONVERGENCIA : 20 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.996582 | -0.130985 | 0.134516  | 0.023864  |
| -0.016046 | 0.323389  | -0.805208 | -0.868833 |
| 0.005141  | 0.230970  | 0.599175  | -1.116836 |
| -0.005996 | 0.085299  | 0.147565  | 1.285780  |
| -2.446941 | -0.303510 | 0.016686  | 0.349230  |

ENERGIA ELETRONICA : -6.9616774

## \* TABELA D.1.1-2

SISTEMA LIH ; GEOMETRIA 3.015  
 REGRA DE ORDENAMENTO 1 3  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 NAO

## VALORES INICIAIS

|           |           |
|-----------|-----------|
| -1.804998 | 0.706112  |
| 0.139800  | -1.713415 |
| -1.209412 | -0.515394 |
| 1.160756  | 1.437380  |

CONVERGENCIA : 03 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.996677 | 0.154651  | -0.106509 | -0.017624 |
| -0.016012 | -1.163278 | -0.015865 | -0.392866 |
| -0.005566 | -0.048993 | 0.023238  | -1.286969 |
| -0.004851 | 0.247233  | 0.998532  | 0.921152  |
| -2.493027 | -0.140499 | -0.360582 | 0.162916  |

ENERGIA ELETRONICA : -6.3959908

## \* TABELA B.1.1- 3

-----

|             |     |               |           |            |
|-------------|-----|---------------|-----------|------------|
| SISTEMA     | LIH | ;             | GEOMETRIA | 3.015      |
| REGRA       |     |               |           |            |
| DE          |     |               |           |            |
| ORDENAMENTO | 1   | 4             |           |            |
| PRECISAO    |     | MAX. DE ITER. |           | MISTURADOR |
| .1E-07      |     | 400           |           | 0.070      |

## VALORES INICIAIS

|           |           |
|-----------|-----------|
| -1.125569 | -0.056481 |
| -0.868308 | -1.782508 |
| 1.962366  | -0.238221 |
| -0.548771 | 1.404234  |

CONVERGENCIA : COMPORTAMENTO OSCILANTE

## \* TABELA B.1.1- 4

-----

|             |     |               |           |            |
|-------------|-----|---------------|-----------|------------|
| SISTEMA     | LIH | ;             | GEOMETRIA | 3.015      |
| REGRA       |     |               |           |            |
| DE          |     |               |           |            |
| ORDENAMENTO | 2   | 3             |           |            |
| PRECISAO    |     | MAX. DE ITER. |           | MISTURADOR |
| .1E-07      |     | 100           |           | NULO       |

## VALORES INICIAIS

|           |           |
|-----------|-----------|
| 0.749464  | -1.203367 |
| -1.924751 | 1.414755  |
| 1.209770  | 1.078892  |
| -0.020072 | 1.009032  |

CONVERGENCIA : 10 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.104971 | 0.104069  | 1.003511  | 0.018511  |
| 0.307850  | -0.017038 | -0.021486 | -0.862729 |
| 0.219640  | 0.204000  | 0.001015  | -1.126924 |
| 0.702674  | 0.159780  | 0.000405  | 1.274910  |

|           |           |           |          |
|-----------|-----------|-----------|----------|
| -0.502619 | -0.340361 | -3.502566 | 0.142190 |
|-----------|-----------|-----------|----------|

ENERGIA ELETRONICA : -3.3425005

## \* TABELA B.1.1- 5

SISTEMA LIH ; GEOMETRIA 3.015  
 REGRA  
 DE 2 4  
 ORDENAMENTO  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 RAD

## VALORES INICIAIS

-0.552981 1.690694  
 -0.100451 1.129194  
 -0.488030 -1.202123  
 -1.125679 1.515493

CONVERGENCIA : 37 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

-0.144652 0.012806 1.003461 0.030345  
 0.763123 -0.875165 -0.021469 -0.399169  
 -0.065432 -1.043036 -0.000502 0.753032  
 0.413046 1.562306 -0.001416 0.343765

-0.429210 -0.010671 -3.553611 -0.201416

ENERGIA ELETRONICA : -2.6119668

## \* TABELA B.1.1- 6

SISTEMA LIH ; GEOMETRIA 3.015  
 REGRA  
 DE 3 4  
 ORDENAMENTO  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 200 0.200

## VALORES INICIAIS

-1.628105 -0.402072  
 -0.901690 0.963616  
 -0.464944 1.176802  
 -1.418112 -0.200337

CONVERGENCIA : 76 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

0.115910 0.000251 1.003317 -0.094144  
 -1.055567 -0.611582 -0.019560 0.139393  
 0.215359 -1.264544 0.004848 0.117415  
 0.440416 1.095731 -0.003063 0.866068

-0.341814 -0.195893 -3.566190 -0.456992

ENERGIA ELETRONICA : -2.3827459

## \* TABELA BB.1.1- 3

COMPORTAMENTO OSCILATORIO REFERENTE A TABELA B.1.1- 3

VALORES DA ENERGIA ELETRONICA, DOS COEFICIENTES LCAO E DAS ENERGIAS ORBITAIS NAS SEIS ULTIMAS ITERACOES.

|       |            |           |           |           |
|-------|------------|-----------|-----------|-----------|
| * 395 | -8.1274991 |           |           |           |
|       | -0.996598  | -0.014297 | -0.106568 | 0.155482  |
|       | -0.017756  | -0.444342 | 0.012499  | -1.144621 |
|       | -0.004706  | -1.286841 | 0.056565  | 0.008971  |
|       | -0.002671  | 0.970124  | 0.965946  | 0.520075  |
|       | -2.709475  | -0.085559 | -0.465972 | -0.108550 |
| * 396 | -8.1274333 |           |           |           |
|       | -0.996580  | -0.015143 | -0.106709 | 0.155420  |
|       | -0.017878  | -0.439071 | 0.014132  | -1.146632 |
|       | -0.004733  | -1.286786 | 0.058414  | 0.003123  |
|       | -0.002626  | 0.969118  | 0.964093  | 0.525359  |
|       | -2.695549  | -0.079975 | -0.453962 | -0.099361 |
| * 397 | -8.1273805 |           |           |           |
|       | -0.996563  | 0.015967  | -0.106842 | 0.155355  |
|       | -0.017996  | 0.433863  | 0.015657  | -1.148591 |
|       | -0.004762  | 1.286707  | 0.060135  | -0.002645 |
|       | -0.002582  | -0.968021 | 0.962364  | 0.530528  |
|       | -2.682374  | -0.074688 | -0.442664 | -0.090666 |
| * 398 | -8.1281506 |           |           |           |
|       | -0.996712  | -0.009383 | -0.105645 | 0.155759  |
|       | -0.016986  | -0.473377 | 0.001401  | -1.133001 |
|       | -0.004589  | -1.286700 | 0.043934  | 0.041407  |
|       | -0.002944  | 0.973312  | 0.978496  | 0.489772  |
|       | -2.802890  | -0.122896 | -0.547871 | -0.170182 |
| * 399 | -8.1280044 |           |           |           |
|       | -0.996690  | -0.010189 | -0.105822 | 0.155726  |
|       | -0.017132  | -0.468858 | 0.003542  | -1.134872 |
|       | -0.004606  | -1.286768 | 0.046361  | 0.036334  |
|       | -0.002894  | 0.973229  | 0.976090  | 0.494713  |
|       | -2.784509  | -0.115567 | -0.531645 | -0.158056 |
| * 400 | -8.1278713 |           |           |           |
|       | -0.996669  | -0.011021 | -0.105994 | 0.155687  |
|       | -0.017275  | -0.464093 | 0.005617  | -1.136818 |
|       | -0.004625  | -1.286820 | 0.048717  | 0.030997  |
|       | -0.002844  | 0.972959  | 0.973752  | 0.499825  |
|       | -2.766916  | -0.108543 | -0.516154 | -0.146449 |

## \* TABELA B.1.2- 1

SISTEMA LIH ; GEOMETRIA 40.000  
 REGRA DE ORDENAMENTO 1 2  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 250 0.100

## VALORES INICIAIS

-0.469340 -0.197392  
 -0.412034 1.468922  
 1.323967 -1.672594  
 -0.115139 1.305742

CONVERGENCIA : 161 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

0.997056 0.111886 0.147616 -0.000366  
 0.016675 -0.612483 -0.808087 0.002170  
 -0.000030 -0.002763 0.004778 0.999985  
 0.000000 0.796948 -0.604027 0.005088

-2.532180 -0.118919 -0.093914 0.038023

ENERGIA ELETRONICA : -7.8061758

## \* TABELA B.1.2- 2

SISTEMA LIH ; GEOMETRIA 40.000  
 REGRA DE ORDENAMENTO 1 3  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 NAO

## VALORES INICIAIS

1.882985 -1.734074  
 -0.776883 -0.035673  
 -0.525982 -1.369190  
 0.951918 -0.466325

CONVERGENCIA : 41 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

0.996806 0.186561 0.000000 0.001521  
 0.018236 -1.013920 0.000000 -0.007990  
 -0.000051 -0.007881 0.000000 0.999969  
 0.000000 0.000000 1.000000 0.000000

-2.157679 0.012947 -0.474956 0.271182

ENERGIA ELETRONICA : -7.4804036

## \* TABELA B.1.2- 3

SISTEMA LIH ; GEOMETRIA 40.000  
 REGRA  
 DE 1 4  
 ORDENAMENTO  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 NAO

## VALORES INICIAIS

|           |           |
|-----------|-----------|
| -1.540983 | -0.504852 |
| 0.913874  | -1.722704 |
| -0.690563 | -0.303196 |
| -0.033769 | 0.620926  |

CONVERGENCIA : 11 ITERACOES

## AUTOVECTORES E AUTOVALORES

|           |          |           |           |
|-----------|----------|-----------|-----------|
| 0.997190  | 0.000000 | 0.184470  | -0.003443 |
| 0.016136  | 0.000000 | -1.013806 | 0.019142  |
| -0.000040 | 0.000000 | 0.018878  | 0.999822  |
| 0.000000  | 1.000000 | 0.000000  | 0.000000  |

|           |          |           |           |
|-----------|----------|-----------|-----------|
| -2.747129 | 0.100000 | -0.169687 | -0.095881 |
|-----------|----------|-----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA : -7.6986631

## \* TABELA B.1.2- 4

SISTEMA LIH ; GEOMETRIA 40.000  
 REGRA  
 DE 2 3  
 ORDENAMENTO  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 250 0.100

## VALORES INICIAIS

|           |           |
|-----------|-----------|
| -0.463998 | -1.245223 |
| -0.020620 | 0.903361  |
| 0.063331  | 1.928164  |
| 0.129783  | 0.809956  |

CONVERGENCIA : 203 ITERACOES

## AUTOVECTORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.147224  | 0.000435  | 1.003372  | 0.000516  |
| -1.013873 | -0.003089 | -0.021649 | -0.003530 |
| 0.000126  | 0.734310  | 0.000012  | -0.678615 |
| -0.004625 | 0.078608  | 0.000006  | 0.734301  |

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.373926 | -0.223473 | -3.480596 | -0.198355 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA : -2.1415917

## \* TABELA B.1.2- 5

-----

SISTEMA LIH ; GEOMETRIA 40.000

REGRA  
DE 2 4  
ORDENAMENTO

PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADGR  
.1E-07 100 NAC

## VALORES INICIAIS

-0.415795 -0.793558  
0.945702 0.693697  
1.728955 -0.337743  
-0.046310 0.413951

CONVERGENCIA : 18 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |          |           |           |
|-----------|----------|-----------|-----------|
| 0.146501  | 0.000000 | 1.003477  | -0.001231 |
| -1.013834 | 0.000000 | -0.022376 | 0.008324  |
| 0.008210  | 0.000000 | 0.000028  | 0.999966  |
| 0.000000  | 1.000000 | 0.000000  | 0.000000  |

-0.571620 0.099954 -3.800681 -0.321998

ENERGIA ELETRONICA : -1.9005232

## \* TABELA B.1.2- 5A

-----

SISTEMA LIH ; GEOMETRIA 40.000

REGRA  
DE 2 4  
ORDENAMENTO

PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADGR  
.1E-07 250 0.100

## VALORES INICIAIS

1.447793 1.472493  
-1.854635 -0.463530  
-0.123786 -0.764295  
-0.018131 0.467577

CONVERGENCIA : 143 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.117778  | 0.002980  | 1.003276  | -0.089345 |
| -0.807613 | -0.020327 | -0.021006 | 0.612647  |
| -0.029923 | 0.999532  | -0.000015 | -0.006263 |
| 0.603641  | 0.023085  | 0.000000  | 0.796771  |

-0.280684 -0.201569 -3.419324 -0.255672

ENERGIA ELETRONICA : -2.0701796

\* TABELA B.1.2- 5B  
-----

SISTEMA LIH ; GEOMETRIA 40.000  
 REGRA DE ORDENAMENTO 2 4  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 NAO

## VALORES INICIAIS

|           |           |
|-----------|-----------|
| -0.203244 | -0.795467 |
| -0.208740 | -1.332766 |
| -0.354566 | 1.632025  |
| 1.368936  | 1.592815  |

CONVERGENCIA : 92 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |          |           |           |
|-----------|----------|-----------|-----------|
| 0.012260  | 0.000000 | 1.003285  | 0.147307  |
| -0.086756 | 0.000000 | -0.021053 | -1.010178 |
| 0.996332  | 0.000000 | 0.000390  | -0.085575 |
| 0.000000  | 1.000000 | 0.000000  | 0.000000  |

|           |          |           |           |
|-----------|----------|-----------|-----------|
| -0.483739 | 0.099744 | -3.788467 | -0.387892 |
|-----------|----------|-----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA : -1.7480939

\* TABELA B.1.2- 6  
-----

SISTEMA LIH ; GEOMETRIA 40.000  
 REGRA DE ORDENAMENTO 3 4  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 NAO

## VALORES INICIAIS

|           |           |
|-----------|-----------|
| -1.398386 | 0.133394  |
| -0.292777 | 0.658511  |
| 0.053360  | -1.011911 |
| -1.576574 | -0.019728 |

CONVERGENCIA : 10 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |          |
|-----------|-----------|-----------|----------|
| 0.147865  | 0.002356  | 1.003275  | 0.000000 |
| -1.013768 | -0.016239 | -0.020984 | 0.000000 |
| -0.016016 | 0.999872  | 0.000013  | 0.000000 |
| 0.000000  | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000 |

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.204996 | -0.117776 | -3.207045 | -0.474778 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA : -1.9655248



\* TABELA E.1.3- 1  
-----

|             |     |   |               |            |
|-------------|-----|---|---------------|------------|
| SISTEMA     | LIH | : | GEOMETRIA     | SEP. INF.  |
| REGRA       |     |   |               |            |
| DE          |     |   |               |            |
| ORDENAMENTO |     |   | 1 2           |            |
| PRECISAO    |     |   | MAX. DE ITER. | MISTURADOR |
| .1E-07      |     |   | 250           | NAO        |

## VALORES INICIAIS

|           |           |
|-----------|-----------|
| -0.678006 | 0.002186  |
| 0.700041  | -0.525511 |
| 1.117240  | 1.009527  |
| 1.637195  | 0.149439  |

CONVERGENCIA : COMPORTAMENTO OSCILANTE

\* TABELA B.1.3- 2  
-----

|             |     |   |               |            |
|-------------|-----|---|---------------|------------|
| SISTEMA     | LIH | : | GEOMETRIA     | SEP. INF.  |
| REGRA       |     |   |               |            |
| DE          |     |   |               |            |
| ORDENAMENTO |     |   | 1 3           |            |
| PRECISAO    |     |   | MAX. DE ITER. | MISTURADOR |
| .1E-07      |     |   | 250           | NAO        |

## VALORES INICIAIS

|           |           |
|-----------|-----------|
| -1.441695 | 0.014372  |
| -1.344411 | 0.009007  |
| -0.260159 | -1.507559 |
| -0.558386 | 1.706594  |

CONVERGENCIA : 11 ITERACOES

## AUTOVECTORES E AUTOVALORES

|          |           |          |          |
|----------|-----------|----------|----------|
| 0.996806 | 0.106566  | 0.000000 | 0.000000 |
| 0.018235 | -1.013951 | 0.000000 | 0.000000 |
| 0.000000 | 0.000000  | 0.000000 | 1.000000 |
| 0.000000 | 0.000000  | 1.000000 | 0.000000 |

|           |          |           |          |
|-----------|----------|-----------|----------|
| -2.132679 | 0.037952 | -0.500000 | 0.296288 |
|-----------|----------|-----------|----------|

ENERGIA ELETRONICA : -7.3603015

## \* TABELA B.1.3- 3

| SISTEMA LIH ; GEOMETRIA SEP. INF. |               |            |            |
|-----------------------------------|---------------|------------|------------|
| REGRA DE ORDENAMENTO              |               |            |            |
|                                   | 1             | 4          |            |
| PRECISAO                          | MAX. DE ITER. |            | MISTURADOR |
| .1E-07                            | 100           |            | NAO        |
| VALORES INICIAIS                  |               |            |            |
| -1.155594                         | 1.932881      |            |            |
| -1.393356                         | -1.018893     |            |            |
| -0.252891                         | 0.124123      |            |            |
| -1.696552                         | 1.508603      |            |            |
| CONVERGENCIA : 10 ITERACOES       |               |            |            |
| AUTOVETORES E AUTOVALORES         |               |            |            |
| 0.997190                          | 0.000000      | 0.184503   | 0.000000   |
| 0.016137                          | 0.000000      | -1.813987  | 0.000000   |
| 0.000000                          | 0.000000      | 0.000000   | 1.000000   |
| 0.000000                          | 1.000000      | 0.000000   | 0.000000   |
| -2.772129                         | 0.125000      | -0.194661  | -0.121018  |
| ENERGIA ELETRONICA :              |               | -7.5986630 |            |

## \* TABELA B.1.3- 4

| SISTEMA LIH ; GEOMETRIA SEP. INF.      |               |   |            |
|--|---------------|---|------------|
| REGRA DE ORDENAMENTO                   |               |   |            |
|  | 2             | 3 |            |
| PRECISAO                               | MAX. DE ITER. |   | MISTURADOR |
| .1E-07                                 | 250           |   | NAO        |
| VALORES INICIAIS                       |               |   |            |
| -1.571061                              | -0.431616     |   |            |
| 1.812091                               | 0.848683      |   |            |
| 0.921812                               | 0.706999      |   |            |
| -1.591675                              | -0.027051     |   |            |
| CONVERGENCIA : COMPORTAMENTO OSCILANTE |               |   |            |

## \* TABELA B.1.3- 5

SISTEMA LIH ; GEOMETRIA SEP. INF.  
 REGRA  
 DE 2 4  
 ORDENAMENTO  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 250 NAO

## VALORES INICIAIS

0.051551 0.603079  
 1.870402 1.040430  
 -1.817951 0.073567  
 -0.744736 -1.570093

CONVERGENCIA : 21 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |          |           |           |
|-----------|----------|-----------|-----------|
| 0.146505  | 0.000000 | 1.003477  | 0.000000  |
| -1.013866 | 0.000000 | -0.022577 | 0.000000  |
| 0.000000  | 0.000000 | 0.000000  | 1.000000  |
| 0.000000  | 1.000000 | 0.000000  | 0.000000  |
| -0.596610 | 0.125000 | -3.825082 | -0.347115 |

ENERGIA ELETRONICA : -1.8005003

## \* TABELA B.1.3- 6

SISTEMA LIH ; GEOMETRIA SEP. INF.  
 REGRA  
 DE 3 4  
 ORDENAMENTO  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 250 NAO

## VALORES INICIAIS

1.027179 -1.899164  
 0.553682 -0.476419  
 -1.252736 -1.630726  
 -1.991261 0.008109

CONVERGENCIA : 10 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.147864  | 0.000000  | 1.003275  | 0.000000  |
| -1.013898 | 0.000000  | -0.020964 | 0.000000  |
| 0.000000  | 1.000000  | 0.000000  | 0.000000  |
| 0.000000  | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000  |
| -0.179974 | -0.092088 | -3.182045 | -0.500000 |

ENERGIA ELETRONICA : -1.8623030

## \* TABELA B.1.3- 1

COMPORTAMENTO OSCILATORIO REFERENTE A TABELA B.1.3- 1

VALORES DA ENERGIA ELETRONICA, DOS COEFICIENTES LOAD E DAS ENERGIAS DIREITAS NAS SEIS ULTIMAS ITERACOES.

|       |            |           |           |          |
|-------|------------|-----------|-----------|----------|
| * 245 | -7.3803815 |           |           |          |
|       | 0.997149   | 0.184725  | 0.000000  | 0.000000 |
|       | 0.016363   | -1.013923 | 0.000000  | 0.000000 |
|       | 0.000000   | 0.000000  | 1.000000  | 0.000000 |
|       | 0.000000   | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000 |
|       | -2.772704  | -0.194681 | -0.121074 | 0.125000 |

|       |            |           |           |          |
|-------|------------|-----------|-----------|----------|
| * 246 | -7.5986433 |           |           |          |
|       | 0.996806   | 0.000000  | -0.186566 | 0.000000 |
|       | 0.018235   | 0.000000  | -1.013951 | 0.000000 |
|       | 0.000000   | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000 |
|       | 0.000000   | 1.000000  | 0.000000  | 0.000000 |
|       | -2.132679  | -0.500000 | 0.037952  | 0.296288 |

|       |            |           |           |          |
|-------|------------|-----------|-----------|----------|
| * 247 | -7.3803815 |           |           |          |
|       | 0.997149   | 0.184725  | 0.000000  | 0.000000 |
|       | 0.016363   | -1.013923 | 0.000000  | 0.000000 |
|       | 0.000000   | 0.000000  | 1.000000  | 0.000000 |
|       | 0.000000   | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000 |
|       | -2.772704  | -0.194681 | -0.121074 | 0.125000 |

|       |            |           |           |          |
|-------|------------|-----------|-----------|----------|
| * 248 | -7.5986433 |           |           |          |
|       | 0.996806   | 0.000000  | -0.186566 | 0.000000 |
|       | 0.018235   | 0.000000  | -1.013951 | 0.000000 |
|       | 0.000000   | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000 |
|       | 0.000000   | 1.000000  | 0.000000  | 0.000000 |
|       | -2.132679  | -0.500000 | 0.037952  | 0.296288 |

|       |            |           |           |          |
|-------|------------|-----------|-----------|----------|
| * 249 | -7.3803815 |           |           |          |
|       | 0.997149   | 0.184725  | 0.000000  | 0.000000 |
|       | 0.016363   | -1.013923 | 0.000000  | 0.000000 |
|       | 0.000000   | 0.000000  | 1.000000  | 0.000000 |
|       | 0.000000   | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000 |
|       | -2.772704  | -0.194681 | -0.121074 | 0.125000 |

|       |            |           |           |          |
|-------|------------|-----------|-----------|----------|
| * 250 | -7.5986433 |           |           |          |
|       | 0.996806   | 0.000000  | -0.186566 | 0.000000 |
|       | 0.018235   | 0.000000  | -1.013951 | 0.000000 |
|       | 0.000000   | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000 |
|       | 0.000000   | 1.000000  | 0.000000  | 0.000000 |
|       | -2.132679  | -0.500000 | 0.037952  | 0.296288 |

## \* TABELA B.1.3-4

COMPORTAMENTO OSCILATORIO REFERENTE A TABELA B.1.3-4

VALORES DA ENERGIA ELETRONICA, DOS COEFICIENTES LCAD E DAS ENERGIAS ORBITAIS NAS SEIS ULTIMAS ITERACOES.

|       |            |           |           |          |
|-------|------------|-----------|-----------|----------|
| * 245 | -1.8653100 |           |           |          |
|       | 0.146367   | 0.000000  | 1.003497  | 0.000000 |
|       | -1.013865  | 0.000000  | -0.022517 | 0.000000 |
|       | 0.000000   | 1.000000  | 0.000000  | 0.000000 |
|       | 0.000000   | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000 |
|       | -0.596614  | -0.347100 | -3.825415 | 0.125000 |

|       |            |           |           |           |
|-------|------------|-----------|-----------|-----------|
| * 246 | -1.8005166 |           |           |           |
|       | 0.000000   | 0.148032  | 1.003253  | 0.000000  |
|       | 0.000000   | -1.013901 | -0.020834 | 0.000000  |
|       | 0.000000   | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000  |
|       | 1.000000   | 0.000000  | 0.000000  | 0.000000  |
|       | -0.500000  | -0.179975 | -3.162310 | -0.092702 |

|       |            |           |           |          |
|-------|------------|-----------|-----------|----------|
| * 247 | -1.8653100 |           |           |          |
|       | 0.146367   | 0.000000  | 1.003497  | 0.000000 |
|       | -1.013865  | 0.000000  | -0.022517 | 0.000000 |
|       | 0.000000   | 1.000000  | 0.000000  | 0.000000 |
|       | 0.000000   | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000 |
|       | -0.596614  | -0.347100 | -3.825415 | 0.125000 |

|       |            |           |           |           |
|-------|------------|-----------|-----------|-----------|
| * 248 | -1.8005166 |           |           |           |
|       | 0.000000   | 0.148032  | 1.003253  | 0.000000  |
|       | 0.000000   | -1.013901 | -0.020834 | 0.000000  |
|       | 0.000000   | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000  |
|       | 1.000000   | 0.000000  | 0.000000  | 0.000000  |
|       | -0.500000  | -0.179975 | -3.162310 | -0.092702 |

|       |            |           |           |          |
|-------|------------|-----------|-----------|----------|
| * 249 | -1.8653100 |           |           |          |
|       | 0.146367   | 0.000000  | 1.003497  | 0.000000 |
|       | -1.013865  | 0.000000  | -0.022517 | 0.000000 |
|       | 0.000000   | 1.000000  | 0.000000  | 0.000000 |
|       | 0.000000   | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000 |
|       | -0.596614  | -0.347100 | -3.825415 | 0.125000 |

|       |            |           |           |           |
|-------|------------|-----------|-----------|-----------|
| * 250 | -1.8005166 |           |           |           |
|       | 0.000000   | 0.148032  | 1.003253  | 0.000000  |
|       | 0.000000   | -1.013901 | -0.020834 | 0.000000  |
|       | 0.000000   | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000  |
|       | 1.000000   | 0.000000  | 0.000000  | 0.000000  |
|       | -0.500000  | -0.179975 | -3.162310 | -0.092702 |

## \* TABELA B.2.1- 1

SISTEMA BH ; GEOMETRIA 2.329  
 REGRA DE ORDENAMENTO 1 2 3  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 NAO

## VALORES INICIAIS

|           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|
| 1.017433  | 1.080342  | 1.967080  |
| 0.168164  | -0.085174 | 0.717828  |
| -1.355960 | -0.380753 | 0.230670  |
| 1.311550  | -0.621754 | -1.620066 |

CONVERGENCIA : 13 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.996643 | -0.167732 | 0.144539  | 0.091722  |
| -0.018181 | 0.570373  | -0.817880 | -0.927705 |
| -0.005999 | 0.217784  | 0.553693  | -1.145384 |
| 0.007344  | 0.481635  | 0.444861  | 1.422697  |

|           |           |           |          |
|-----------|-----------|-----------|----------|
| -7.699692 | -0.647493 | -0.345943 | 0.467296 |
|-----------|-----------|-----------|----------|

ENERGIA ELETRONICA : -27.2089328

## \* TABELA B.2.1- 2

SISTEMA BH ; GEOMETRIA 2.329  
 REGRA DE ORDENAMENTO 1 2 4  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 NAO

## VALORES INICIAIS

|           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|
| 0.658492  | -1.821171 | -1.973020 |
| 1.810705  | -0.877830 | -1.618859 |
| -1.250324 | 1.668056  | -0.465921 |
| -1.992616 | 1.791398  | 1.539004  |

CONVERGENCIA : 28 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.996552 | -0.217327 | 0.079841  | 0.063347  |
| -0.018244 | 0.914283  | -0.909838 | -0.437227 |
| -0.001134 | 0.073331  | -1.074745 | 0.710978  |
| 0.006417  | 0.157924  | 1.493948  | 0.443946  |

|           |           |          |           |
|-----------|-----------|----------|-----------|
| -7.629314 | -0.522309 | 0.194218 | -0.035673 |
|-----------|-----------|----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA : -26.1375807

## \* TABELA B.2.1- 3

|             |               |   |            |       |
|-------------|---------------|---|------------|-------|
| SISTEMA     | BH            | ; | GEOMETRIA  | 2,329 |
| REGRA       |               |   |            |       |
| DE          |               |   | 1 3 4      |       |
| ORDENAMENTO |               |   |            |       |
| PRECISAO    | MAX. DE ITER. |   | MISTURADOR |       |
| .1E-07      | 100           |   | NAD        |       |

## VALORES INICIAIS

|           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|
| -0.954799 | 0.186554  | 1.308401  |
| 0.035996  | -1.693230 | 0.996013  |
| 1.159804  | -0.872323 | -0.991455 |
| 1.558475  | 0.110863  | 0.066003  |

CONVERGENCIA : COMPORTAMENTO OSCILANTE

## \* TABELA B.2.1- 4

|             |               |   |            |       |
|-------------|---------------|---|------------|-------|
| SISTEMA     | BH            | ; | GEOMETRIA  | 2,329 |
| REGRA       |               |   |            |       |
| DE          |               |   | 2 3 4      |       |
| ORDENAMENTO |               |   |            |       |
| PRECISAO    | MAX. DE ITER. |   | MISTURADOR |       |
| .1E-07      | 100           |   | NAD        |       |

## VALORES INICIAIS

|           |           |          |
|-----------|-----------|----------|
| 0.533054  | -0.713163 | 0.000012 |
| 0.451962  | 1.686612  | 1.462005 |
| 1.254341  | -0.815092 | 0.653593 |
| -1.064009 | -1.444647 | 0.058898 |

CONVERGENCIA : 9 ITERACOES

## AUTOVECTORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.203791 | 0.001774  | 0.048682  | 1.003410  |
| 1.081110  | 0.041604  | -0.827211 | -0.020270 |
| 0.079973  | 1.061893  | -0.729316 | -0.005659 |
| -0.106421 | -0.125887 | 1.557798  | 0.009355  |

|           |           |          |           |
|-----------|-----------|----------|-----------|
| -1.003900 | -0.791330 | 0.009549 | -9.446024 |
|-----------|-----------|----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA : -9.8064380

## \* TABELA BB.2.1- 3

COMPORTAMENTO OSCILATORIO REFERENTE A TABELA B.2.1- 3

VALORES DA ENERGIA ELETRONICA, DOS COEFICIENTES LCAD E DAS ENERGIAS ORBITAIS NAS SEIS ULTIMAS ITERACOES.

|       |             |           |           |           |
|-------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| * 95  | -26.1258946 |           |           |           |
|       | -0.996190   | 0.219011  | 0.101565  | 0.007685  |
|       | -0.020125   | -0.899966 | -1.010224 | -0.155960 |
|       | -0.003100   | 0.167441  | -0.999186 | 0.799704  |
|       | 0.007115    | -0.195873 | 1.517030  | 0.337932  |
|       | -7.735189   | -0.204195 | 0.195931  | -0.349108 |
| * 96  | -25.7883971 |           |           |           |
|       | -0.996582   | 0.060310  | 0.069848  | -0.221459 |
|       | -0.018611   | -0.560339 | -0.803978 | 0.945787  |
|       | -0.003404   | 0.436340  | -1.214717 | 0.001988  |
|       | -0.007744   | 0.801172  | 1.340373  | 0.124334  |
|       | -7.650293   | -0.066593 | 0.168049  | -0.531509 |
| * 97  | -26.1258946 |           |           |           |
|       | -0.996190   | 0.219011  | 0.101565  | 0.007685  |
|       | -0.020125   | -0.899966 | -1.010224 | -0.155960 |
|       | -0.003100   | 0.167441  | -0.999186 | 0.799704  |
|       | 0.007115    | -0.195873 | 1.517030  | 0.337932  |
|       | -7.735189   | -0.204195 | 0.195931  | -0.349108 |
| * 98  | -25.7883971 |           |           |           |
|       | -0.996582   | 0.060310  | 0.069848  | -0.221459 |
|       | -0.018611   | -0.560339 | -0.803978 | 0.945787  |
|       | -0.003404   | 0.436340  | -1.214717 | 0.001988  |
|       | -0.007744   | 0.801172  | 1.340373  | 0.124334  |
|       | -7.650293   | -0.066593 | 0.168049  | -0.531509 |
| * 99  | -26.1258946 |           |           |           |
|       | -0.996190   | 0.219011  | 0.101565  | 0.007685  |
|       | -0.020125   | -0.899966 | -1.010224 | -0.155960 |
|       | -0.003100   | 0.167441  | -0.999186 | 0.799704  |
|       | 0.007115    | -0.195873 | 1.517030  | 0.337932  |
|       | -7.735189   | -0.204195 | 0.195931  | -0.349108 |
| * 100 | -25.7883971 |           |           |           |
|       | -0.996582   | 0.060310  | 0.069848  | -0.221459 |
|       | -0.018611   | -0.560339 | -0.803978 | 0.945787  |
|       | -0.003404   | 0.436340  | -1.214717 | 0.001988  |
|       | -0.007744   | 0.801172  | 1.340373  | 0.124334  |
|       | -7.650293   | -0.066593 | 0.168049  | -0.531509 |



## \* TABELA B.2.2- 1

-----

SISTEMA BH ; GEOMETRIA 15,000

REGRA DE ORDENAMENTO 1 2 3

PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR

.1E-07 250 0,200

## VALORES INICIAIS

|           |          |           |
|-----------|----------|-----------|
| 0,625394  | 0,215750 | -0,123084 |
| -0,876267 | 1,613167 | -0,424890 |
| 0,308030  | 1,043228 | 1,969863  |
| -0,534577 | 0,622712 | 1,527628  |

CONVERGENCIA : 87 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0,997129  | 0,227660  | 0,000339  | 0,001612  |
| 0,013278  | -1,022676 | -0,001701 | -0,007202 |
| 0,000031  | 0,004680  | 0,593598  | -0,804748 |
| 0,000026  | -0,005496 | 0,804741  | 0,593600  |
| -7,787347 | -0,569821 | -0,138348 | -0,071059 |

ENERGIA ELETRONICA : -25,1002570

## \* TABELA B.2.2- 1A

-----

SISTEMA BH ; GEOMETRIA 15,000

REGRA DE ORDENAMENTO 1 2 3

PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR

.1E-07 250 0,200

## VALORES INICIAIS

|           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|
| 0,758039  | -0,007201 | -0,996297 |
| -0,081660 | -1,911428 | -1,590901 |
| 1,117570  | 1,869602  | -0,148887 |
| -1,317811 | 0,394317  | 1,851805  |

CONVERGENCIA : 87 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0,997129  | 0,227659  | -0,000330 | -0,001601 |
| 0,013276  | -1,022676 | 0,001660  | 0,007147  |
| 0,000031  | 0,004661  | -0,593615 | 0,804736  |
| -0,000027 | 0,005477  | 0,804767  | 0,593566  |
| -7,787337 | -0,569819 | -0,138308 | -0,071078 |

ENERGIA ELETRONICA : -25,1002036

## \* TABELA B.2.2- 2

-----

SISTEMA BH ; GEOMETRIA 15.000

REGRA DE ORDENAMENTO 1 2 4

PRECISAO MAX. DE ITER, MISTURADOR

.1E-07 250 0.200

## VALORES INICIAIS

|           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|
| 0.101232  | 0.225496  | 1.718531  |
| 1.537380  | 1.263272  | 1.424384  |
| -0.416754 | -0.343364 | -0.271546 |
| -1.572992 | -0.405050 | 1.995825  |

CONVERGENCIA : 83 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.997480  | 0.226104  | 0.000004  | -0.002688 |
| 0.011692  | -1.022652 | -0.000021 | 0.011962  |
| 0.000043  | 0.011697  | -0.000063 | 0.999932  |
| -0.000000 | 0.000003  | 1.000000  | 0.000030  |

|           |           |          |           |
|-----------|-----------|----------|-----------|
| -8.191034 | -0.816024 | 0.058101 | -0.226659 |
|-----------|-----------|----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA : -24.9761813

## \* TABELLA B.2.2- 3

SISTEMA BH ; GEOMETRIA 15.000  
 REGRA DE ORDENAMENTO 1 3 4  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 NAO

## VALORES INICIAIS

|           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|
| 0.072606  | 0.414093  | -0.370052 |
| -1.490137 | -0.517961 | 1.793736  |
| -1.669885 | -0.221298 | 1.204463  |
| 1.785824  | -0.361504 | 0.793106  |

CONVERGENCIA : 13 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.996433  | 0.230650  | 0.004258  | -0.000001 |
| 0.016379  | -1.022478 | -0.019147 | 0.000003  |
| 0.000061  | -0.018722 | 0.999825  | 0.000001  |
| -0.000000 | 0.000027  | -0.000033 | 1.000000  |
| -7.045387 | -0.117289 | 0.147841  | -0.432281 |

ENERGIA ELETRONICA : -24.6810643

## \* TABELLA B.2.2- 4

SISTEMA BH ; GEOMETRIA 15.000  
 REGRA DE ORDENAMENTO 2 3 4  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 NAO

## VALORES INICIAIS

|           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|
| -1.534186 | -0.951325 | -0.298483 |
| 1.514339  | 0.426005  | -1.569567 |
| 0.827610  | -1.512384 | 0.978077  |
| -1.108034 | 1.362695  | 1.505018  |

CONVERGENCIA : 9 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.199458  | -0.004001 | 0.000003  | 1.003144  |
| -1.022462 | 0.020665  | -0.000015 | -0.015525 |
| 0.020207  | 0.999796  | -0.000023 | -0.000030 |
| 0.000008  | -0.000009 | 1.000000  | 0.000000  |
| -1.244584 | -0.998266 | 0.059385  | -9.856962 |

ENERGIA ELETRONICA : -8.1583504

\* TABELA B.2.3- 1  
-----

SISTEMA BH ; GEOMETRIA SEP. INF.

REGRA  
DE  
ORDENAMENTO 1 2 3PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
.1E-07 100 NAO

VALORES INICIAIS

|           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|
| -0.672658 | 1.488339  | -0.433992 |
| -1.010182 | 1.651515  | -1.022097 |
| -1.791145 | -1.137394 | 1.985396  |
| 1.216992  | 0.653487  | 0.303962  |

CONVERGENCIA : COMPORTAMENTO OSCILANTE

\* TABELA B.2.3- 2  
-----

SISTEMA BH ; GEOMETRIA SEP. INF.

REGRA  
DE  
ORDENAMENTO 1 2 4PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
.1E-07 100 NAO

VALORES INICIAIS

|           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|
| -1.313221 | -0.875493 | -1.715400 |
| -0.638555 | 0.265889  | 0.561405  |
| 1.078718  | -0.389925 | 0.582176  |
| -1.115046 | -0.544520 | 0.899578  |

CONVERGENCIA : 11 ITERACOES

AUTOVECTORES E AUTOVALORES

|          |           |          |          |
|----------|-----------|----------|----------|
| 0.997480 | -0.226119 | 0.000000 | 0.000000 |
| 0.011691 | 1.022722  | 0.000000 | 0.000000 |
| 0.000000 | 0.000000  | 0.000000 | 1.000000 |
| 0.000000 | 0.000000  | 1.000000 | 0.000000 |

|           |           |          |           |
|-----------|-----------|----------|-----------|
| -8.257702 | -0.882660 | 0.125000 | -0.293888 |
|-----------|-----------|----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA : -24.5760651

## \* TABELA B.2.3- 3

SISTEMA BH ; GEOMETRIA SEP. INF.

REGRA  
DE  
ORDENAMENTO

1 3 4

PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR

.1E-07 100 NAO

VALORES INICIAIS

|           |           |           |  |
|-----------|-----------|-----------|--|
| -0.144755 | 0.055380  | 1.068955  |  |
| -0.383283 | -0.594341 | 1.663261  |  |
| -0.228650 | 0.433121  | -1.122270 |  |
| -1.503165 | -0.766494 | -0.429962 |  |

CONVERGENCIA : 3 ITERACOES

AUTOVETORES E AUTOVALORES

|          |           |          |          |
|----------|-----------|----------|----------|
| 0.996434 | -0.230689 | 0.000000 | 0.000000 |
| 0.016379 | 1.022658  | 0.000000 | 0.000000 |
| 0.000000 | 0.000000  | 1.000000 | 0.000000 |
| 0.000000 | 0.000000  | 0.000000 | 1.000000 |

|           |           |          |           |
|-----------|-----------|----------|-----------|
| -6.978721 | -0.050529 | 0.214940 | -0.500000 |
|-----------|-----------|----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA : -24.2800123

## \* TABELA B.2.3- 4

SISTEMA BH ; GEOMETRIA SEP. INF.

REGRA  
DE  
ORDENAMENTO

2 3 4

PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR

.1E-07 100 NAO

VALORES INICIAIS

|           |           |           |  |
|-----------|-----------|-----------|--|
| 0.088364  | 1.773203  | -0.398523 |  |
| -1.548110 | 0.757665  | -1.686584 |  |
| -1.560567 | -1.780313 | 1.162024  |  |
| -1.439685 | 0.643622  | -1.100190 |  |

CONVERGENCIA : 9 ITERACOES

AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |          |          |           |
|-----------|----------|----------|-----------|
| -0.199499 | 0.000000 | 0.000000 | 1.003144  |
| 1.022671  | 0.000000 | 0.000000 | -0.015525 |
| 0.000000  | 1.000000 | 0.000000 | 0.000000  |
| 0.000000  | 0.000000 | 1.000000 | 0.000000  |

|           |           |          |           |
|-----------|-----------|----------|-----------|
| -1.311150 | -1.065559 | 0.125000 | -9.923629 |
|-----------|-----------|----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA : -7.7594024

\* TABELA BB.2.3- 1  
-----

COMPORTAMENTO OSCILATORIO REFERENTE A TABELA B.2.3- 1

VALORES DA ENERGIA ELETRONICA, DOS COEFICIENTES LCAO E  
DAS ENERGIAS ORBITAIS NAS SEIS ULTIMAS ITERACOES.

|       |             |           |           |          |
|-------|-------------|-----------|-----------|----------|
| * 95  | -24.5760651 |           |           |          |
|       | 0.996434    | 0.000000  | -0.230689 | 0.000000 |
|       | 0.016379    | 0.000000  | 1.022658  | 0.000000 |
|       | 0.000000    | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000 |
|       | 0.000000    | 1.000000  | 0.000000  | 0.000000 |
|       | -6.978721   | -0.500000 | -0.050529 | 0.214940 |
| * 96  | -24.2800123 |           |           |          |
|       | 0.997480    | -0.226119 | 0.000000  | 0.000000 |
|       | 0.011691    | 1.022722  | 0.000000  | 0.000000 |
|       | 0.000000    | 0.000000  | 1.000000  | 0.000000 |
|       | 0.000000    | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000 |
|       | -8.257702   | -0.882660 | -0.293888 | 0.125000 |
| * 97  | -24.5760651 |           |           |          |
|       | 0.996434    | 0.000000  | -0.230689 | 0.000000 |
|       | 0.016379    | 0.000000  | 1.022658  | 0.000000 |
|       | 0.000000    | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000 |
|       | 0.000000    | 1.000000  | 0.000000  | 0.000000 |
|       | -6.978721   | -0.500000 | -0.050529 | 0.214940 |
| * 98  | -24.2800123 |           |           |          |
|       | 0.997480    | -0.226119 | 0.000000  | 0.000000 |
|       | 0.011691    | 1.022722  | 0.000000  | 0.000000 |
|       | 0.000000    | 0.000000  | 1.000000  | 0.000000 |
|       | 0.000000    | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000 |
|       | -8.257702   | -0.882660 | -0.293888 | 0.125000 |
| * 99  | -24.5760651 |           |           |          |
|       | 0.996434    | 0.000000  | -0.230689 | 0.000000 |
|       | 0.016379    | 0.000000  | 1.022658  | 0.000000 |
|       | 0.000000    | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000 |
|       | 0.000000    | 1.000000  | 0.000000  | 0.000000 |
|       | -6.978721   | -0.500000 | -0.050529 | 0.214940 |
| * 100 | -24.2800123 |           |           |          |
|       | 0.997480    | -0.226119 | 0.000000  | 0.000000 |
|       | 0.011691    | 1.022722  | 0.000000  | 0.000000 |
|       | 0.000000    | 0.000000  | 1.000000  | 0.000000 |
|       | 0.000000    | 0.000000  | 0.000000  | 1.000000 |
|       | -8.257702   | -0.882660 | -0.293888 | 0.125000 |

## \* TABELA B.3- 1

SISTEMA DE  
 REGRA DE  
 ORDENAMENTO 1 2  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 NAO

## VALORES INICIAIS

|          |           |
|----------|-----------|
| 0.953655 | 1.939242  |
| 1.195483 | -1.004107 |
| 1.821271 | 1.228650  |
| 0.522883 | -0.520601 |

CONVERGENCIA : 19 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.845022  | -0.189310 | -0.155950 | 2.479664  |
| 0.168025  | -0.008343 | 0.017085  | -2.552256 |
| 0.002044  | -0.129065 | -1.718362 | 0.337268  |
| -0.003484 | 1.123747  | 1.347056  | -0.555225 |

|           |           |          |           |
|-----------|-----------|----------|-----------|
| -4.761312 | -0.310952 | 0.082919 | 10.508235 |
|-----------|-----------|----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA : -14.5686840

## \* TABELA B.3- 2

SISTEMA DE  
 REGRA DE  
 ORDENAMENTO 1 3  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 NAO

## VALORES INICIAIS

|           |           |
|-----------|-----------|
| -0.635168 | -0.634482 |
| -0.028871 | -1.917132 |
| 1.882618  | -1.389191 |
| 1.435394  | -1.601861 |

CONVERGENCIA : 72 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.844062  | -0.122423 | -0.199933 | 2.481039  |
| 0.169204  | 0.007459  | -0.011950 | -2.552210 |
| 0.002528  | -1.690239 | -0.327494 | 0.344982  |
| -0.004461 | 1.204742  | 1.271682  | -0.563079 |

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -5.270628 | -0.122984 | -0.311113 | 10.019207 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA : -13.9944276

## \* TABELA B.3- 3

SISTEMA BE  
 REGRA DE ORDENAMENTO 1 4  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 CAO

## VALORES INICIAIS

-1.587317 -0.709737  
 -0.248787 0.828913  
 -1.187430 -1.001907  
 -0.581041 -0.873758

CONVERGENCIA : 11 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

0.956489 2.419785 -0.023110 -0.455950  
 0.026457 -2.557027 -0.011010 0.058300  
 -0.113671 0.314461 1.275585 -1.159421  
 0.199119 -0.516533 -0.371202 1.715054

-2.058962 11.901810 0.036533 0.387246

ENERGIA ELETRONICA : 7.9148222

## \* TABELA B.3- 4

SISTEMA BE  
 REGRA DE ORDENAMENTO 2 3  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 NAC

## VALORES INICIAIS

1.855051 0.771119  
 -1.865884 1.317932  
 0.045401 -0.880675  
 0.593439 -0.241197

CONVERGENCIA : 10 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

-0.059103 -0.033443 0.731234 2.526587  
 -0.134803 -0.032970 0.292367 -2.537295  
 -0.604159 -1.597839 0.022268 0.405694  
 1.453866 0.947273 -0.037592 -0.656464

-0.942548 -0.157726 -6.583272 7.235103

ENERGIA ELETRONICA : -3.3889477



## \* TABELA B.3- 5

SISTEMA BE  
 REGRA DE ORDENAMENTO 2 4  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 NAO

## VALORES INICIAIS

|           |           |
|-----------|-----------|
| 1.106826  | -1.118880 |
| -0.345164 | -0.291254 |
| 1.589530  | -0.553657 |
| -1.746536 | -1.477032 |

CONVERGENCIA : 16 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.187966 | 2.472458  | 0.870323  | -0.130823 |
| -0.045180 | -2.553911 | 0.134154  | -0.010310 |
| -0.225968 | 0.357698  | -0.022224 | -1.704018 |
| 1.193719  | -0.584250 | 0.037676  | 1.271975  |

|           |          |           |          |
|-----------|----------|-----------|----------|
| -0.336792 | 9.126565 | -3.211856 | 0.071297 |
|-----------|----------|-----------|----------|

ENERGIA ELETRONICA : 13.0281316

## \* TABELA B.3- 6

SISTEMA BE  
 REGRA DE ORDENAMENTO 3 4  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 100 NAO

## VALORES INICIAIS

|           |           |
|-----------|-----------|
| -1.198904 | 0.413860  |
| -0.444989 | -1.249989 |
| 0.459690  | -0.699771 |
| -0.678363 | -1.255469 |

CONVERGENCIA : 53 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -0.097025 | 2.474386  | 0.868913  | -0.189598 |
| -0.019322 | -2.553567 | 0.136463  | -0.053910 |
| -1.671295 | 0.367951  | -0.019118 | -0.392684 |
| 1.144231  | -0.594649 | 0.032986  | 1.312134  |

|           |          |           |           |
|-----------|----------|-----------|-----------|
| -0.133759 | 8.579827 | -3.781319 | -0.349845 |
|-----------|----------|-----------|-----------|

ENERGIA ELETRONICA : 13.6463671

\*TABELA B.4-1

SISTEMA HE (0.30)  
 REGRA DE ORDENAMENTO 1  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 200 NAO

## VALORES INICIAIS

-0.643201  
 -1.798426

CONVERGENCIA : 9 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

0.966960 -0.254929  
 0.254929 0.966960

-0.919214 1.288937

ENERGIA ELETRONICA : -2.8600817

\*TABELA B.4-2

SISTEMA HE (0.30)  
 REGRA DE ORDENAMENTO 2  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 200 NAO

## VALORES INICIAIS

1.004939  
 -1.700959

CONVERGENCIA : 10 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

-0.300374 0.953821  
 0.953821 0.300374

0.568837 -0.548041

ENERGIA ELETRONICA : 0.4575115

\*TABELA B.4-3

SISTEMA HE (0.50)  
 REGRA DE ORDENAMENTO 1  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 200 NAO

VALORES INICIAIS  
 0.581818  
 -0.748451

CONVERGENCIA : 5 ITERACOES

AUTOVETORES E AUTOVALORES  
 0.910400 -0.413729  
 0.413729 0.910400

-0.920177 1.043599

ENERGIA ELETRONICA : -2.7919428

\*TABELA B.4-4

SISTEMA HE (0.50)  
 REGRA DE ORDENAMENTO 2  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 200 NAO

VALORES INICIAIS  
 -1.824556  
 0.053459

CONVERGENCIA : 7 ITERACOES

AUTOVETORES E AUTOVALORES  
 -0.463192 0.886258  
 0.886258 0.463192

0.398790 -0.591678

ENERGIA ELETRONICA : 0.1533593

## \*TABELA B.4-5

SISTEMA HE (0.70)  
 REGRA DE ORDENAMENTO 1  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 200 NAO

VALORES INICIAIS  
 1.991082  
 1.289074

CONVERGENCIA : 13 ITERACOES  
 AUTOVETORES E AUTOVALORES  
 0.831186 -0.555994  
 0.555994 0.831186

-0.748886 0.663556

ENERGIA ELETRONICA : -2.4173153

## \*TABELA B.4-6

SISTEMA HE (0.70)  
 REGRA DE ORDENAMENTO 2  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 200 NAO

VALORES INICIAIS  
 -0.035733  
 1.726050

CONVERGENCIA : 18 ITERACOES  
 AUTOVETORES E AUTOVALORES  
 -0.623783 0.781597  
 0.781597 0.623783

0.155822 -0.568499

ENERGIA ELETRONICA : -0.2459527

## \*TABELA B.4-7

SISTEMA HE (0.80)  
 REGRA DE ORDENAMENTO 1  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 200 NAO

## VALORES INICIAIS

1.622870  
 -0.078352

CONVERGENCIA : 22 ITERACOES

AUTOVETORES E AUTOVALORES

0.786076 -0.618130  
 0.618130 0.786076

-0.629336 0.424817

ENERGIA ELETRONICA : -1.9841105

## \*TABELA B.4-8

SISTEMA HE (0.80)  
 REGRA DE ORDENAMENTO 2  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 200 NAO

## VALORES INICIAIS

-1.888172  
 -1.379086

CONVERGENCIA : 36 ITERACOES

AUTOVETORES E AUTOVALORES

0.775259 0.631644  
 -0.631644 0.775259

-0.038565 -0.610691

ENERGIA ELETRONICA : -0.4358103

\*TABELA B.4-9

SISTEMA HE (0.90)  
 REGRA DE ORDENAMENTO 1  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 200 0.150

VALORES INICIAIS  
 -0.675515  
 1.766174

CONVERGENCIA : 129 ITERACOES  
 AUTOVETORES E AUTOVALORES  
 0.740772 -0.671757  
 0.671757 0.740772  
 -0.346450 0.173623

ENERGIA ELETRONICA : -1.3137073

\*TABELA B.4-10

SISTEMA HE (0.90)  
 REGRA DE ORDENAMENTO 2  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 200 NAO

VALORES INICIAIS  
 1.489111  
 -1.788657

CONVERGENCIA : 6 ITERACOES  
 AUTOVETORES E AUTOVALORES  
 -0.156965 0.987604  
 0.987604 0.156965  
 0.702052 -0.018775

ENERGIA ELETRONICA : -0.4443054

## \*TABELA B.4-11

SISTEMA HE (0.90)  
 REGRA DE ORDENAMENTO 2  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 200 NAG

## VALORES INICIAIS

-0.912786  
 -0.208796

CONVERGENCIA : 7 ITERACOES

## AUTOVETORES E AUTOVALORES

0.966958 0.254937  
 -0.254937 0.966958

-0.157490 -0.899683

ENERGIA ELETRONICA : -0.4264199

\*TABELA B.4-12

SISTEMA HE (0.95)  
 REGRA DE ORDENAMENTO 1  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 200 0.150

VALORES INICIAIS  
 -0.176866  
 -1.489514

CONVERGENCIA : 128 ITERACOES  
 AUTOVETORES E AUTOVALORES  
 0.720356 -0.693604  
 0.693604 0.720356

-0.167028 0.063263

ENERGIA ELETRONICA : -0.9054211

\*TABELA B.4-13

SISTEMA HE (0.95)  
 REGRA DE ORDENAMENTO 2  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 200 NAO

VALORES INICIAIS  
 0.154911  
 -0.824263

CONVERGENCIA : 9 ITERACOES  
 AUTOVETORES E AUTOVALORES  
 -0.056548 0.998400  
 0.998400 0.056548

0.885565 -0.000887

ENERGIA ELETRONICA : -0.2630602



## \*TABELA B.4-14

SISTEMA HE (0.95)  
 REBRA  
 DE 2  
 ORDENAMENTO  
 PRECISAO MAX. DE ITER. MISTURADOR  
 .1E-07 200 LAD

## VALORES INICIAIS

-0.962081  
 -0.313777

CONVERGENCIA : 8 ITERACOES

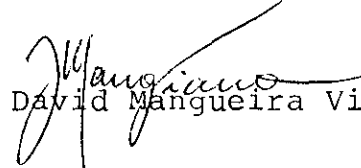
## AUTOVETORES E AUTOVALORES

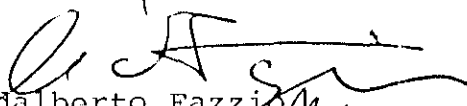
0.995438 0.095408  
 -0.095408 0.995438

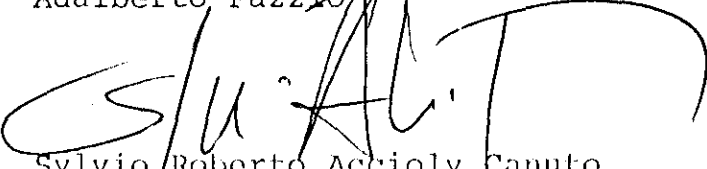
-0.103494 -0.993084

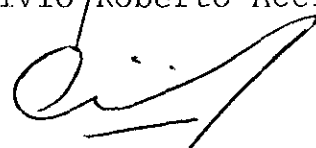
ENERGIA ELETRONICA : -0.2599936

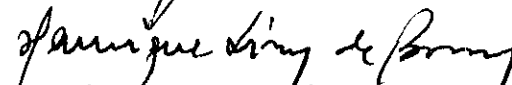
Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:

  
José David Mangueira Vianna - Presidente

  
Adalberto Fazzio

  
Sylvio Roberto Accioly Canuto

  
Aldo Craievch

  
Henrique Gomes de Paiva Lins de Barros

Rio de Janeiro, 05 de dezembro de 1985