

Quebra de Simetria em Hartree-Fock: Soluções Localizadas em Moléculas

SYLVIO CANUTO

Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50000 Recife, PE

Recebido em 14/1/82

In Hartree-Fock theory the wave function is obtained variationally and the lowest energy solution does not necessarily reflect the total symmetry of the Hamiltonian. Therefrom, through symmetry breakdown, it is possible to incorporate important correlation effects into the independent particle model. In the case of spatial symmetry we allow the molecular orbitals to transform according to the irreducible representation of a strategic sub-group of the total symmetry group of the molecule. This may lead to ionization and to local excitations. These aspects are discussed starting from several *ab initio* ΔE_{SCF} calculations for excitations $n\text{-}a^*$ and $a\text{-}v^*$, as well as ionizations, both in deep and valence shells.

Na teoria de Hartree-Fock a função de onda é obtida variacionalmente e a solução de mais baixa energia não reflete necessariamente a simetria total do Hamiltoniano. Daí, através de quebra de simetria é possível incorporar importantes efeitos de correlação dentro do modelo de partículas independentes. No caso de simetria espacial permitimos que os orbitais moleculares se transformem de acordo com a representação irredutível de um sub-grupo estratégico do grupo de simetria total da molécula. Isto pode levar a ionização e excitações localizadas. Estes aspectos são discutidos a partir de diversos cálculos *ab initio* ΔE_{SCF} para excitações $n\text{-}\pi^*$ e $v\text{-}a^*$, bem como ionizações tanto em camadas profundas como na região de valência.

INTRODUÇÃO

O modelo de partículas independentes encontra um auge no esquema de Hartree-Fock^{1,2} (HF). Tal aproximação tem tido um razoável sucesso na determinação de diversas propriedades associadas a sistemas atômicos, moleculares e até agregados. Mesmo em física nuclear, onde as interações entre nucleons são bem mais fortes o modelo de partículas independentes teve um relativo êxito³.

O avanço teórico⁴ nas últimas décadas, decorrentes basicamente no avanço dos computadores, técnicas matemáticas e algoritmos acarretou o desenvolvimento de programas computacionais sofisticados que nos permite obter propriedades e estruturas moleculares com um grau cada vez mais crescente de precisão. Paralelamente, houve um desenvolvimento significativo das técnicas experimentais. Espectroscopistas moleculares são hoje capazes de medir deslocamentos da ordem de 1 cm^{-1} . Os desenvolvimentos teóricos necessários para atingir tal precisão ainda estão no princípio de um longo caminho. Apesar disto, cálculos moleculares e, em particular, cálculos ao nível ab initio, formam uma ferramenta de grande utilidade na descrição de processos moleculares. Um exemplo disto é encontrado no estudo de ionização e excitações. Ionizações em camadas profundas (camada K) a excitações no ultra-violeta (-3-12 eV) são de interesse particular.

O primeiro, leva geralmente a excitações vibracionais⁵ que podem ser entendidas por meio de transições Franck-Condon entre dois estados eletrônicos tendo seus mínimos deslocados um com respeito ao outro. Assim, contrário ao pensamento tradicional, os elétrons na camada profunda podem ter características ligantes ou antiligantes. Também, é possível correlacionar os deslocamentos químicos devido a ionizações em camadas profundas com afinidades protônicas⁶. Excitações no ultra-violeta levam a conhecimentos das propriedades de fotoemissão em sistemas moleculares. Foto-física (-química) trata essencialmente com as mudanças físicas e químicas decorrentes da interação da luz com a molécula. O estudo de reações fotoquímicas tem se tornado um dos mais atraentes em sistemas moleculares⁷. Um grande estímulo tem sido o fato de que estados excitados estão envolvidos em processos tais como, fotossíntese, mecanismo de visão, etc.

A técnica mais empregada para a obtenção das energias de transição, tanto ionização como excitação, tem sido, ao nível ab initio, a que se costuma chamar ΔE_{SCF} . Neste procedimento dois cálculos separados ao nível de HF são feitos correspondentes ao estado inicial e final e a energia de transição é obtida diretamente tomando-se a diferença. Como as equações de Hartree-Fock admitem mais de uma solução deve-se tomar um considerável cuidado na solução particular obtida e isto tem, recentemente, levantado questões sobre problemas de simetria, particularmente na representação de estados eletrônicos excitados⁸⁻¹⁹. Para moléculas simétricas sérias discrepâncias tem sido obtidas entre os valores calculados e obtidos experimentalmente⁸⁻¹¹. Evidentemente, os resultados teóricos podem ser aprimorados por meio de cálculos utilizando interação de configuração (CI). Entretanto, isto pode obscurecer a origem destas discrepâncias. Uma análise mais detalhada dos resultados mostra que estes estados excitados provavelmente descritos apresentam um sério problema de simetria. Este aspecto, relacionado com as instabilidades de HF, exemplificam o que se costumou chamar de dilema de simetria. Nestas notas apresentamos alguns exemplos obtidos com cálculos ab initio ao nível ΔE_{SCF} para energias de ionização e excitação. O problema de simetria será considerado e sua natureza será discutida.

O PROBLEMA DE SIMETRIA

Uma classe importante de quantidades físicas são aquelas cujos correspondentes operadores não dependem explicitamente do tempo e comutam com o hamiltoniano. Segue das equações do movimento de Heisenberg que estas quantidades se conservam. Isto significa que qualquer quantidade que se conserva pode ser medida simultaneamente com a energia. Estas quantidades são essenciais para caracterizar os níveis energéticos.

Se existir uma constante normal do movimento $\Lambda (\Lambda^\dagger = \Lambda; |H, \Lambda| = 0)$ então a função de onda exata $H\psi = E\psi$ é também uma autofunção de $\Lambda (\Lambda\psi = \lambda\psi)$. No caso de degenerescência ela pode ser escolhida como tal. Entretanto na teoria de HF a função de onda é obtida variacionalmente. Não é necessariamente verdade que a solução de HF reflete a simetria exata, muito embora a hipótese seja auto-consciente¹⁵. Para simplificar os cál-

culos e, mais importante, para representar estados espectroscópicos, requisitos de simetria são impostos e temos que efetuar as variações de forma restrita (RHF). Estas restrições podem atuar como vínculos no processo variacional. Em outras palavras, a solução de mais baixa energia pode não refletir a simetria total do hamiltoniano^{16, 17}. Um exemplo comum deste aspecto é a existência de uma solução energeticamente mais baixa do que RHF e com diferentes orbitais para diferentes spins (SUHF: spin - Unrestricted Hartree-Fock, também conhecido como spin polarizado)¹¹. Esta solução não é auto-função de spin; ou seja, não é auto-função de S^2 como deveria já que S^2 comuta com o hamiltoniano convencional não-relativista. Esta quebra de simetria (spin) é útil não só para se estudar propriedades relacionadas com spin, por exemplo, interação de contato de Fermi, como também processos de dissociação, uma vez que SUHF frequentemente dissocia corretamente em oposição ao esquema RHF. É interessante notar que mesmo para moléculas no estado fundamental com camadas fechadas e na configuração de equilíbrio pode existir uma solução SUHF com energia total mais baixa que RHF¹⁹.

Nos últimos anos tem sido devotada uma atenção considerável ao papel desempenhado pelos vínculos de simetria impostos às soluções de HF, particularmente os vínculos de simetria espacial^{8-14, 20-22}. É possível se obter uma energia mais baixa do que aquela obtida utilizando-se RHF se for permitido que os orbitais moleculares se transformem de acordo com a representação irredutível de um sub grupo ao invés do grupo total da molécula. Isto leva a soluções localizadas que são discutidas na próxima seção com exemplos específicos.

ESTADOS LOCALIZADOS EM IONIZAÇÃO

A existência de estados iônicos localizados decorrentes de fotoionização em camadas profundas foi discutida por Snyder²³ e calculadas pela primeira vez por Bagus e Schaeffer⁸. Estes últimos autores calcularam a energia de ionização O_{1s} para O_2 utilizando o método RHF e um conjunto de funções base muito extenso de forma que os resultados são bem próximos ao limite de HF. O resultado obtido leva a um erro de 11eV comparado com o resultado experimental. Ao retirar o vínculo de inver-

são, que define as simetrias gerade e ungerade, o estado excitado $i\hat{0}n$ co baixou de nada menos que 12.4 eV comparado com a solução RHF, enquanto que o estado fundamental não se altera. Desta forma um resultado com uma boa concordância com os dados experimentais foi obtido resultando numa solução iônica localizada.

Estas soluções localizadas em ionização são exemplificadas nas tabelas I e II utilizando-se o sistema N_2 . Cálculos ab initio, foram feitos para as energias de ligação dos eletrons profundos (1σ e 1σ) utilizando-se o formalismo de HF e o programa Molecule-Alchemy. Três diferentes aproximações são utilizadas: (1) KT: aproximação de Koopmans; (2) ΔE_{SCF} convencional e (3) ΔE_{SCF} com quebra de simetria (ΔE_{SCF}^*). Utilizamos um conjunto primitivo de Gaussianas (9s, 5p) contraídas para $\langle 4s, 2p \rangle$ de acordo com Dunning²⁴. A solução localizada (com quebra de simetria) é obtida no vínculo em que os orbitais moleculares se transformam de acordo com as representações irredutíveis do grupo $C_{\infty v}$ enquanto que para a solução convencional o vínculo é $D_{\infty h}$.

Tabela I - Energias de ligação N_{1s} para N_2 (eV). ΔE_{SCF}^* corresponde à solução localizada. A notação $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$ correspondem ao grupo $D_{\infty h}$. $E_T(\tilde{\chi}^{-1}\Sigma_g^+) = E_T(\tilde{\chi}^{-1}\Sigma_g^+) = -108.87821$ a.u.. $R(NN) = 2.07$ a.u.

Orbital Molecular	KT	ΔE_{SCF}	ΔE_{SCF}^*	Experimental
$1\sigma_g$	427.7	421.4	<u>412.9</u>	409.9
$1\sigma_u$	427.6	421.3	<u>412.9</u>	-

A tabela I mostra que a energia de ionização obtida com ΔE_{SCF}^* leva em conta 14.8 eV de energia de relaxação, dos quais 8.5 eV é ganho com a quebra de simetria espacial. A natureza da localização é mostrada na tabela II. Esta tabela mostra a população de Mulliken dos orbitais moleculares correspondentes à solução iônica $(1\sigma)^{-1}$ com quebra de simetria. A ionização, como mostra a tabela, leva a uma vacância localizada em um dos átomos. Como, evidentemente, é indiferente localizar em qualquer um dos dois átomos de nitrogênio obtém-se uma degenerescência artificial, como pode ser vista na tabela I e, que será discutida mais abaixo.

Tabela II - População de Mulliken para a vacância $(1\sigma)^{-1}$ em N_2^+ obtida com quebra de simetria espacial.

Orbital Molecular Original	Átomo N_1	Átomo N_2	Total	Orbital Molecular resultante
$1\sigma_g$	1.00	0.00	1.00	σ
$1\sigma_u$	0.00	2.00	2.00	σ
$2\sigma_g$	1.13	0.87	2.00	σ
$2\sigma_u$	0.75	1.25	2.00	σ
$1\pi_u$	1.20	0.80	2.00	π
$3\sigma_g$	2.62	1.38	2.00	σ
T O T A L	6.7	6.3	13.0	

Os resultados acima mostram de uma forma dramática a superioridade das soluções localizadas sobre as soluções delocalizadas, ao se comparar com os resultados experimentais. A tabela III mostra os resultados de um cálculo semelhante** para as energias de ligação N_{1s} na pirazina onde o resultado experimental não é conhecido. Um total de 17.8 eV é obtido para a energia de relaxação, dos quais 9.5 eV é obtido adotando-se uma solução localizada.

Tabela III - Energia de ionização N_{1s} em pirazina (eV) nas três aproximações consideradas (vide texto). ΔE_{SCF} é obtida com o vínculo D_{2h} e ΔE_{SCF} com C_{2v} . $E_T(X^1Ag) = E_T(\tilde{X}^1A_1) = -2682.57306$ a.u.

Orbital Molecular	KT	ΔE_{SCF}	ΔE_{SCF}^*
$1a_g(N_{1s})$	424.7	416.4	406.9($1a_1$)

E interessante dizer que a energia total do estado fundamental foi independente dos vínculos de simetria espacial adotado nos dois

sistemas e que, portanto, o ganho energético ao se adotar a simetria do sub grupo é integralmente obtido no estado iônico. A energia obtida ao se retirar os vínculos de simetria pode ser interpretada como energia de correlação. Isto porque, por definição, a energia de correlação é obtida por aprimoramentos com respeito ao método de HF convencional (restrito)²⁵. De fato, sua contribuição pode ser separada por cálculos utilizando interação de configuração na forma convencional.

Energias de ionização obtidas através da relação de Koopmans, sofrem de sérias deficiências. As mais importantes são (i) energia de relaxação, (R) devido a reorganização dos eletrons que permanecem e (ii) diferença entre as energias de correlação existentes no estado final e inicial. Na correção de mais baixa²⁶ ordem este último pode ser dividido entre correlação de par (C₁) e mudança na energia de correlação devido à relaxação (C₂). Estas quantidades, R, C₁ e C₂ correspondem à correção de segunda ordem na auto-energia $\Sigma^{(2)}$ associado com a equação de Dyson. Cederbaum e Domcke²⁷ mostraram que ao se adotar uma solução iônica localizada no esquema ΔE_{SCF} teremos $R_L = R + C_2$. Portanto incorpora-se C₂ na energia de relaxação obtida com ΔE_{SCF}^* . Finalmente, deve ser notado que ao se retirar vínculos de simetria não se garante que uma solução energeticamente mais baixa será encontrada. Ao contrário, isto apenas assegura que não nos limitamos à solução delocalizada. Se, entretanto, uma solução com mais baixa energia for obtida ao se retirar alguns vínculos de simetria isto reflete a existência de importantes efeitos de correlação.

Desprezar simetria representa um substancial acréscimo no tempo de computação e isto é significativo num cálculo ab initio. Torna-se importante saber então se este será um procedimento compensador. Para ionização em camadas profundas a situação é clara e tem sido explorada com grande sucesso. As soluções localizadas são superiores às soluções delocalizadas na medida que são mais de acordo com os dados experimentais. Na região de valência, entretanto, a situação é ainda obscura²⁰. Isto se deve, basicamente, a que as três quantidades fundamentais, R, C₁ e C₂ tem a mesma ordem de magnitude.

ESTADOS LOCALIZADOS EM EXCITAÇÃO

Um efeito semelhante, porém menos pronunciado, é obtido no caso de energias de excitação. Na tabela IV apresentamos as energias de excitação obtidas para os estados excitados mais baixos da pirazina, utilizando-se o esquema ab initio ΔE_{SCF} e um conjunto de funções base de qualidade double-zeta¹⁴.

Tabela IV: Energias de excitação (eV) na pirazina. ΔE_{SCF} corresponde ao vínculo D_{2h} e ΔE_{SCF}^* ao vínculo C_{2v} . O resultado CI se refere ao cálculo ab initio utilizando iteração de configuração (ref.28).

ESTADO (D_{2h})	ΔE_{SCF}	ΔE_{SCF}^*	ESTADO (C_{2v})	CI	EXPERIMEN- TAL
$1A_g$	0.0	0.0	A_1	0.0	0.0
$3B_{3u}(n-v^*)$	4.35	3.36	B_1	3.28	3.32
$1B_{3u}(n-\pi^*)$	5.08	3.92	B_1	4.00	3.83
$3B_{2u}(\pi-v^*)$	4.48	4.48	B_2	5.09	
$1B_{2u}(\pi-\pi^*)$	6.52	4.28	B_2	5.16	4.75
$3B_{1u}(\pi-\pi^*)$	4.04		A_1	4.11	3.55
$1B_{1u}(\pi-\pi^*)$	9.14		A_1	8.81	6.31
$3B_{2g}(n-\pi^*)$	5.91	3.36	B_1	4.56	
$1B_{2g}(n-\pi^*)$	6.76	3.92	B_1	5.30	

Os resultados obtidos com o esquema ΔE_{SCF} nos diz que o estado $3B_{1u}(v-v^*)$ está abaixo do estado $3B_{1u}(n-\pi^*)$. No esquema ΔE_{SCF}^* o estado mais baixo é $3B_{3u}(n-v^*)$, em concordância com os resultados teóricos obtidos por outros autores e com as propriedades de fotoemissão observadas. Embora os ganhos energéticos obtidos com a quebra de simetria pa-

ra os estados excitados sejam significativamente menores que para o caso de ionização em camadas profundas, deve ser notado que isto se torna de importância fundamental para uma concordância com os dados experimentais e, principalmente, para se estudar os caminhos de fosforescência¹⁴. A concordância obtida para o estado (${}^3n-\pi^*$) mais baixo é comparável aos melhores resultados teóricos obtidos incluindo interação de configuração. Para o correspondente ${}^1n-\pi^*$ a concordância é, novamente muito boa. A disposição relativa entre os estados ${}^1n-\pi^*$ e ${}^3n-\pi^*$ mais baixos é corretamente descrita no esquema ΔE_{SCF}^* , enquanto no esquema ΔE_{SCF} há uma troca nesta disposição relativa.

A localização das excitações ocorre no sentido seguinte: no grupo D_{2h} os lone-pairs n_1 e n_2 dos dois átomos de nitrogênio da pirazina são combinados para formar os orbitais delocalizados $n_+ = n_1+n_2$ e $n_- = n_1-n_2$, que se transformam como as representações b_{1u} e a_g , respectivamente. Temos portanto as excitações delocalizadas $n_+\rightarrow\pi^*$ e $n_-\rightarrow\pi^*$. No caso C_{2v} cada lone pair n_1 e n_2 ocorre separadamente e as excitações $n\rightarrow\pi^*$ envolvem n_1 ou n_2 . Análise de população mostra que a transição se dá por promoção de apenas um dos dois. Como eles são equivalentes ocorre uma degenerescência artificial que pode ser vista na tabela IV.

Para ΔE_{SCF}^* não incluímos na tabela os valores obtidos para os estados que na notação D_{2h} corresponderia a ${}^1,{}^3B_{1u}$. Isto porque ao se adotar o grupo C_{2v} estes estados já não são os mais baixos de sua simetria (A_1) e, portanto, o princípio variacional não é válido, a menos que se mantenha ortogonalidade com os estados mais baixos que têm a mesma simetria (no caso, o estado fundamental).

É interessante notar que o estado ${}^3B_{2u}(\pi-\pi^*)$ é insensível à quebra de simetria enquanto o correspondente estado singleto é abaixado de 2.24 eV. Este aspecto pode também ser notado nos estados ${}^1B_{2u}(\pi-\pi^*)$ e ${}^3B_{2u}(\pi-\pi^*)$ de PMDA estudado por Keijzers, Bagus e Worth¹². Estados $\pi-\pi^*$ são também, portanto, sensíveis à localização dos lone-pairs muito embora os efeitos desta localização sejam muito dependentes da multiplicidade.

Excitações localizadas foi introduzida por Nieuwpoort⁹ e co-autores. Keijzers¹² e co-autores utilizaram localização no estudo em PMDA e investigaram também as dependências com o conjunto de funções base.

Estados localizados originados da retirada estratégica de certos vínculos de simetria espacial é esperado ocorrer em certos estados de moléculas simétricas com átomos equivalentes. Nestes casos, se adotamos o esquema ΔE_{SCF} , a localização pode ser vital para uma concordância com os dados experimentais. Evidentemente este problema pode ser superado se correções de correlação são introduzidas diretamente, por exemplo, por meio de cálculo extenso utilizando interação de configurações. Entretanto, este cálculo pode ser muito simplificado se o determinante de HF de referência contiver orbitais moleculares que se transformam de acordo com as representações irredutíveis do sub grupo conveniente. Isto é exemplificado de forma dramática no estudo da excitação $1s-1\pi g$ (caroço-valência) em N_2 apresentados por Rescigno e Ore1**.

A introdução de energia de correlação por meio de quebra de simetria contém riscos inerentes e leva a uma degenerescência artificial. Por exemplo ΔE_{SCF}^* leva ao mesmo resultado para as transições $1,^3B_{3u}$ ($n-\pi^*$) e $1,^3B_{2u}$ ($n-\pi^*$). Isto ocorre porque é equivalente localizar qualquer um dos dois lone-pairs. Evidentemente, a solução adequada, pelo menos em princípio, é aquela que apresenta todas as propriedades de simetria contidas no Hamiltoniano. No caso de spin é possível aniquilar as componentes indesejáveis por meio de operadores de projeção, de forma que a solução final, após projeção, apresenta as simetrias de spin corretamente. No caso espacial, isto também é uma alternativa para restaurar a simetria perdida. Uma outra possibilidade é por meio de diagonalização de uma matriz contendo as configurações degeneradas e não-ortogonais. Isto levará a um splitting dos níveis "degenerados" e restaurará a simetria. Até o momento nenhum cálculo apresentou tentativas de restaurar a simetria. Podemos antecipar, no entanto, que de uma forma geral ele é mais importante para excitações do que para ionizações uma vez que enquanto a separação entre as energias de ionização em camadas profundas é da ordem de 0.1 eV as separações entre $n_+-\pi^*$ e $n_--\pi^*$ é da ordem 1-2 eV, ou mais.

Pode também ocorrer que o splitting obtido na tentativa de restaurar a simetria seja muito pequeno, ou menor que a precisão experimental. A questão fundamental é então se a simetrização é importante ou não do ponto de vista energético.

No caso em que splitting seja substancial isto significaria que a função de onda decorrente já não seria Ótima no sentido variacional. Torna-se-ia necessário projetar antes e não após o processo variacional. Se o splitting for suficientemente pequeno a convivência com uma solução não-simetricamente adaptada seria fisicamente viável.

ASPECTOS GERAIS

Conforme visto nas seções anteriores as soluções de HF simetricamente adaptadas não são necessariamente as de mais baixa energia. Isto, conforme dito anteriormente, se relaciona com as instabilidades de HF. As equações de HF garantem apenas que as variações de primeira ordem do funcional $E(\Phi) = \langle \Phi | H | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle$ se anulam para o determinante de Slater otimizado Φ . Portanto Φ representa um ponto no espaço para o qual o funcional $E(\Phi)$ é estacionário. Para saber se este ponto estacionário representa um mínimo, um máximo ou um ponto de inflexão, torna-se necessário, como é por demais sabido, investigar as variações de segunda ordem. Apenas no caso em que as variações de segunda ordem são positivas é que podemos ter certeza que a solução estacionária representa um mínimo; pelo menos um mínimo local. Por serem não linear as equações de HF, admitem vários mínimos locais³⁰. É, aparentemente, impossível descobrir quando uma dada solução representa um mínimo absoluto de funcional $E(\Phi)$. Por esta razão, as preocupações são centradas nas estabilidades locais das soluções RHF. Lindenberg e Uhrn³¹ e Cizek e Paldus³² formularam critérios de estabilidade. Estes últimos autores investigaram as instabilidades locais no modelo PPP e encontraram uma relação íntima com integrais β . Coulson e Fischer³³ e Slater¹⁸ descreveram as instabilidades em H_2 de forma clara. Adams³⁴ mostrou que as instabilidades de HF em diatômicas é função da distância internuclear. Lozes, Goscinsky e Wahlgren²² estudaram as soluções localizadas versus delocalizadas para vacâncias em N_2 como função da distância internuclear. Overhausen³⁵ mostrou que a solução de HF para um sistema linear e infinito de férmions interagindo por meio de um potencial δ admite uma solução (spin density waves-SDW) energeticamente mais baixa do que a solução ordinária de ondas planas. É particularmente importante o trabalho de Baguse Schaeffer⁸, mencionado anteriormente, para O_2^+ em vista dos resultados signi-

ficativos comparados com os dados experimentais. Diversos outros trabalhos desta natureza surgiram recentemente e sempre implicando que os resultados de mais baixa simetria são de melhor concordância com os resultados experimentais^{8-14,20-22,29,36-41}

Neste contexto quebra de simetria em Hartree-Fock é relevante para interpretação de experimentos envolvendo distribuição angular⁴², bandas vibracionais ESCA¹³, momentos de transição em raios X⁴³ etc. Em particular a obtenção teórica de bandas vibracionais ESCA, e por conseguinte das excitações vibracionais por meio de transições Franck-Condon, ao nível de HF pode requerer quebra de simetria para se obter concordância com os experimentos¹³.

Torna-se claro que ao se relaxar certos vínculos normalmente impostos na função de onda em cálculos HF, alguns estados em certas classes de moléculas podem ser descritos em melhor concordância com os resultados experimentais e, conseqüentemente uma idéia mais clara acerca dos processos físicos envolvidos poderá ser obtida.

REFERENCIAS

1. C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1961). D.R.Hartree, Repts. Progr. Phys. 11, 113 (1946).
2. P.O.Löwdin, 97, 1490 (1955).
3. K.A.Brueckner, Phys. Rev. 100, 36 (1955).
4. G.H.F.Dierksen, B.T.Sutcliffe e A.Veillard (Eds), *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics*, D.Reidel, Dordrecht Holland (1975). H.F.Schaeffer III (Ed), *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum Press, N.Y. (1977).
5. U.Gelius, S.Svensson, H.Siegbahn, E.Basilier, Å. Faxälv e K.Siegbahn, Chem. Phys. Lett. 28, 1 (1974).
6. R.L.Martin e D.A.Shirley, J.Am.Chem.Soc. 96, 5299 (1974).
7. M.B.Rubin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Acad.Press, Vol. I (1974), Vol. II (1975). H.Okabe, *Photochemistry of Small Molecules*, John-Wiley, N.Y. (1978). J.B.Birks *Organic Molecular Photophysics*, Wiley-Interscience, London, Vol. I (1973), Vol. II (1975).
8. P.S. Bagus e H.F.Schaeffer III, J.Chem.Phys. 56, 224 (1972).

9. H.T.Jonkman, G.A. van der Velde e N.C.Nieuwpoort, Proceedings of the SRC Atlas Symposium n° 4 p. 243 (1974), Oxford.
10. M.Hehenberger, Chem.Phys.Lett. 46, 117 (1977).
11. L.E.Nitzsche e E.R.Davidson, Chem.Phys.Lett. 58, 171 (1978).
12. C.P.Keijzers, P.S.Bagus e J.P.Worth, J.Chem.Phys. 69, 4032 (1978).
13. J.Müller, H.Ågren e O.Goscinski, Chem.Phys. 38, 349 (1979).
14. S.Canuto, O.Goscinski e M.Zerner, Chem.Phys.Lett. 68, 232 (1979).
15. M.DeIbrück, Proc. Roy. Soc. (London) A129, 686 (1930).C.C.J.Rootaan, Rev.Mod.Phys. 32, 179 (1960). P.O.Löwdin, J.Appl.Phys.Suppl. 33, 251 (1962).
16. P.O.Löwdin, Rev.Mod.Phys. 35, 496 (1963).
17. M.Bouten e P.van Leuven, Physica 34, 461 (1967).
18. J.C.Slater, Phys. Rev. 35, 509 (1930).
19. A.W.Salloto e L.Burnelle, Chem. Phys. Lett. 3, 80 (1969).
20. S.Canuto e O.Goscinski, Technical Report TN 599 (1979) Quantum Chemistry Group, Uppsala University.
21. J.Müller, E.Poullain, O.Goscinski e K.Karlsson, J.Chem.Phys.72, 2587 (1980).
22. R.L.Lozaes, O.Goscinski e U.I.Wahlgren, Chem.Phys.Lett.63, 77 (1979).
23. L.C.Snyder, J.Chem.Phys. 55, 95 (1971).
24. T.H.Dunning Jr., J.Chem.Phys. 53, 2823 (1970).
25. P.O.Löwdin, Adv.Chem.Phys. 2, 207 (1959); 14, 283 (1969).
26. B.Pickup e O.Goscinski, Molec.Phys. 26, 1013 (1973).
27. L.S.Cederbaum e W.Domcke, J.Chem.Phys. 66, 5084 (1977).
28. W.R.Wadt, W.A.Goddard III e T.H.Dunning Jr., J.Chem.Phys. 65, 438 (1976).
29. T.N.Rescigno e A.E.Orel, J.Chem.Phys. 70, 3390 (1979)..
30. R.E.Stanton, J.Chem.Phys. 48, 257 (1968).
31. J.Lindenberg e Y.Öhrn, *Propagators in Quantum Chemistry*, Acad.Press N.Y. (1973).
32. J.Cizek e J.Paldus, J.Chem.Phys. 47, 3976 (1967).
33. C.A.Coulson e I.Fischer, Phil. Mag. 40, 386 (1949).
34. W.H.Adams, Phys. Rev. 127, 1650 (1963).
35. A.W.Overhausen, Phys. Rev. Lett. 4, 415, 466 (1960).
36. D.T.Clark e J.Müller, Theor.Chim.Acta 41, 193 (1976).
37. J.Mckelvey e W.J.Hehre, Molec.Phys. 25, 983 (1973).
38. G.A.Sawastzky e A.Lenselink, J.Chem.Phys. 72, 3748 (1980).

39. R.L.Martin, J.Chem.Phys. 74, 1852 (1981).
40. R.Broer e W.C.Nieuwpoort, Chem.Phys. 54, 291 (1981).
41. H.Agren, P.S.Bagus e B.O.Roos, Chem.Phys.Lett. 82, 505 (1981).
42. D.Dill, S.Wallace, J.Siegel e J.L.Dehmer, Phys.Rev.Lett. 41, 1230 (1978).
43. H.Agren e J.Nordgren, Theore. Chim. Acta 58, 111 (1981).