

Dissertação de Mestrado

Avaliação do Uso de Métodos de Integração Numérica na Discretização de Transformadas Integrais

Candidato: André Severo Pereira Gomes

Orientador: Prof. Dr. Rogério Custodio

Departamento de Físico-Química — Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas

Fevereiro de 2001

Resumo

Avaliação do Uso de Métodos de Integração Numérica na Discretização de Transformadas Integrais

Este trabalho é uma contribuição ao estudo do problema da discretização integral no método da coordenada geradora Hartree–Fock. O objetivo principal é estudar formas alternativas à série *even-tempered* na obtenção de abcissas para o método de discretização integral otimizada. Este estudo consiste da avaliação de fórmulas geradoras baseadas nos métodos gaussianos de integração numérica de Gauss–Legendre, Gauss–Chebyshev, Gauss–Hermite e Gauss–Laguerre, bem como de fórmulas baseadas em séries geométricas correspondentes a métodos de Newton–Cotes compostos. Como segundo objetivo temos um estudo da utilização de funções peso ajustadas no cálculo de energia de sistemas atômicos. Como parte do estudo de métodos de integração numérica apresentamos aqui uma alternativa aos métodos convencionais de construção de conjuntos de base STO–nG, baseada na discretização da equação integral que relaciona funções de Slater com gaussianas.

Como principais conclusões deste trabalho temos a superioridade das séries geométricas na discretização quando comparadas à série *even-tempered* e às quadraturas gaussianas. Dentre as quadraturas gaussianas estudadas a de Gauss–Legendre é a mais adequada para a construção de conjuntos de base. Dentre as séries geométricas, aquelas que correspondem a modificações da série *even-tempered* mostraram-se superiores à esta. As séries contendo quatro parâmetros ajustáveis representaram uma melhora razoável em relação à série *well-tempered*. Ajustes sobre representações discretas das funções peso mostraram que a qualidade do ajuste é extremamente importante no cálculo da energia eletrônica e que é necessário ser cuidadoso de modo a reproduzir o comportamento assintótico correto da função peso para $\alpha \rightarrow \infty$. Por fim, a metodologia de construção de bases STO–nG permite que sejam obtidas expansões gaussianas com grande número de termos a um custo computacional bastante reduzido.

Abstract

Evaluation of Numerical Integration Techniques on the Discretization of Integral Transforms

In this work we aim to study alternatives to the even-tempered geometrical series used on the Optimized Integral Discretization procedure, used to solve the generator coordinate Hartree–Fock equations. Our study involves the assesment of gaussian quatrature formulas, as well as modified geometrical series, on building atomic basis sets. The gaussian quadratures chosen for evaluation were the Gauss–Legendre, Gauss–Chebyshev, Gauss–Hermite and Gauss–Laguerre methods. As a secondary goal we studied the feasability of using fitted weight functions on eletronic structure calculations and, as a part of the discretization study, we eveluated an alternative to conventional least-squares techniques for obtaining STO–nG basis sets based upon the discretization of some itegral equations that represent Slater-type functions in terms of gaussian functions.

Our first conclusion is that discretization methods based upon geometrical series are superior than those based upon gaussian quadrature methods. The gaussian quadrature that is best suited or basis set construction is the Gauss–Legendre method. For the geometrical series it was found that is is possible to replace the even-tempered, as well as the well-tempered series, by those containing four adjustable parameters. Secondly, our results for electronic calculations using fitted weight functions have shown that the the energies depend heavily on the ability of the fitted expression to describe correctly the true function’s behaviour when $\alpha \rightarrow \infty$. As a final conclusion, it can be said that the alternative method shown here to build STO–nG basis sets allows us to obtain large gaussian expansions at a very low computational cost.

Súmula Curricular

Formação Acadêmica

Bacharel em Química pela Universidade Estadual de Campinas, dezembro de 1998.

Atividades Acadêmicas

Aluno Bolsista de Iniciação Científica, sob Orientação do Prof. Dr. Rogério Custódio

- Projeto: Cálculo de Polarizabilidades Atômicas. Período: 4/97 a 4/98
- Projeto: Estudo Teórico de Tetrahaletos de Vanádio/Inibição Enzimática da RNase por Vanádio. Período: 4/96 a 4/97

Trabalhos Apresentados em Congressos

- **Construção de Conjuntos de Base Universais Utilizando Quadraturas Numéricas**, apresentado na XXIII reunião da SBQ, maio de 2000.
- **Avaliação de Desempenho do GAMESS/98 em Arquiteturas Intel IA32**, apresentado no X SBQT, novembro de 1999.
- **Representações de Funções de Slater por Transformadas Integrais**, apresentado no X SBQT, novembro de 1999.

Agradecimentos

Ao Prof. Rogério Custodio pelos anos de orientação e incentivo, da primeira iniciação científica até o mestrado.

À FAPESP pela concessão de uma bolsa de estudos, além do apoio ao desenvolvimento dos trabalhos através dos recursos de reserva técnica.

Ao meus familiares por todo o apoio e estímulo durante esses anos fora de casa.

À Paula pelo carinho, apoio e pelos puxões de orelha.

Aos escorpianos de plantão, Profs. Inés Joeques e Pedro Vazquez, pelas dicas profissionais, pelo incentivo e pelos ocasionais “presta atenção”.

Aos Nic’ers e ao Cordeiro pelas dicas de $\text{\LaTeX}$, Perl e outros bichos.

Aos colegas de grupo.

Sumário

Resumo	ii
Abstract	iii
Súmula Curricular	iv
Agradecimentos	v
Sumário	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Figuras	ix
1 Introdução	1
1.1 A Aproximação de Hartree–Fock	1
1.1.1 O Método de Hartree–Fock–Roothaan	4
1.1.2 O Método da Coordenada Geradora Hartree–Fock	6
1.2 A Integração Numérica no Método MCG–HF	11
1.2.1 Aspectos Gerais da Integração Numérica	11
1.2.2 A Metodologia de Discretização Integral no MCG–HF	16
2 Objetivos	19
3 Avaliação de Quadraturas	20
3.1 Procedimento Computacional	20
3.1.1 Discretização com Quadraturas Gaussianas	20
3.1.2 Discretização com Séries Geométricas	21
3.2 Resultados e Discussão	21
3.2.1 Discretização Utilizando Quadraturas Gaussianas	21
3.2.2 Discretização Utilizando Séries Geométricas	32
4 Utilização de Ajustes como Funções Peso	39
4.1 Procedimento Computacional	40
4.1.1 Obtenção das Representações Discretas	40
4.1.2 Ajustes	40
4.1.3 Utilização de Funções Peso Ajustadas em Cálculos Atômicos	41

4.2	Resultados	42
4.2.1	Ajuste de Curvas	42
4.2.2	Utilização dos Ajustes no Cálculo de Energia	45
5	Construção de Bases STO-nG	47
5.1	As bases STO-nG como Transformadas Integrais	47
5.1.1	Derivação das Transformadas Integrais e Funções Peso	47
5.1.2	Transformadas Integrais entre Funções de Slater e Gaussianas	50
5.1.3	Discretização das Transformadas Integrais	50
5.2	Procedimento Computacional	51
5.3	Resultados e Discussão	53
6	Comentários Finais	56
6.1	Conclusões	56
6.2	Desenvolvimentos Futuros	57
A	Parâmetros dos Ajustes	58
B	Parâmetros Otimizados para as Quadraturas	63
	Referências	70

Lista de Tabelas

3.1	Avaliação da quadratura de Gauss–Laguerre.	22
3.2	Avaliação da quadratura de Gauss–Hermite	23
3.3	Avaliação da quadratura de Gauss–Chebyshev com diferentes números de pontos e intervalos de integração	23
3.4	Avaliação da quadratura de Gauss–Legendre com diferentes números de pontos e intervalos de integração.	25
3.5	Avaliação da otimização dos intervalos de integração para as quadraturas de Gauss–Legendre e Gauss–Chebyshev.	26
3.6	Resultados para bases NsMp construídas com as quadraturas de Gauss–Legendre e Gauss–Chebyshev.	30
3.7	Compareção entre bases NsMp obtidas com quadraturas gaussianas e com a série <i>even-tempered</i> para conjuntos 16s10p.	32
3.8	Resultados para bases contruídas com séries geométricas com quatro e cinco parâmetros otimizáveis.	32
3.9	Diferenças de energia absolutas e percentuais com o aumento do número de termos na fórmula de discretização.	37
3.10	Comparação de fórmulas de discretização contendo quatro e cinco parâmetros otimizáveis com resultados de lietratura para o neônio.	38
3.11	Razões V/T de bases para o neônio.	38
4.1	Comparação de ajustes para a função peso do hidrogênio.	45
4.2	Energias para o átomo de hidrogênio utilizando a série <i>even-tempered</i> para a discretização.	45
4.3	Energias para o átomo de hidrogênio utilizando a quadratura de Gauss–Legendre para a discretização.	46
4.4	Energias para o átomo de hidrogênio utilizando uma série geométrica com quatro parâmetros otimizáveis	46
5.1	Valores de desvio $V(\zeta; c_i, \alpha_i)$ para expansões STO–nG para diversas metodologias de discretização.	53
5.2	Tendência dos valores de desvio e energias com o aumento da expansão.	54
5.3	Valores de energia para bases STO–6G.	55
A.1	Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 1s utilizando gaussianas. . .	58
A.2	Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 2p utilizando gaussianas. . .	59
A.3	Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 2s utilizando gaussianas. . .	59
A.4	Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 3s e 3p utilizando gaussianas. Estes resultados são para o átomo de alumínio.	59

A.5	Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 1s.	60
A.6	Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 2p.	60
A.7	Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 2s.	61
A.8	Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 3s.	61
A.9	Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 3p.	62
B.1	Parâmetros otimizados para bases NsNp construídas com a quadratura de Gauss–Chebyshev.	63
B.2	Parâmetros otimizados para bases NsNp construídas com a quadratura de Gauss–Legendre.	64

Lista de Figuras

1.1	Funções peso para os orbitais s do alumínio.	10
1.2	Funções peso para os orbitais p do alumínio.	10
1.3	Funções peso para os orbitais 1s e 2p do alumínio.	11
4.1	Representação discreta e ajuste para a função peso do hidrogênio para o conjunto de dados obtido com bases 17s.	43
4.2	Representação discreta e ajuste para a função peso do hidrogênio para o conjunto de dados obtido com bases 24s–34s.	43
4.3	Representação discreta e ajuste para a função peso do hidrogênio para o conjunto de dados obtido com bases 17s em escala log - log.	44
4.4	Representação discreta e ajuste para a função peso do hidrogênio para o conjunto de dados obtido com bases 24s–34s em escala log - log.	44

Capítulo 1

Introdução

A descrição adequada das funções de onda para átomos multieletrônicos é de fundamental importância dentro da química quântica. Nestes sistemas a repulsão entre os elétrons acaba por correlacionar seus movimentos, criando um problema de muitos corpos. Problemas de muitos corpos não são, em geral, tratáveis de forma exata e com isso não é possível resolver a equação de onda destes sistemas sem recorrer às aproximações. A aproximação fundamental para tratar sistemas multieletrônicos é a aproximação de Hartree–Fock. Em linhas gerais, essa aproximação substitui a interação simultânea entre todos os elétrons de um átomo ou molécula pela interação de um elétron e um campo médio criado pelos elétrons restantes, reduzindo assim o problema de muitos corpos a vários problemas de um corpo. Devido à sua importância neste trabalho a aproximação de Hartree–Fock e os métodos de Hartree–Fock–Roothaan e o método da Coordenada Geradora Hartree–Fock são discutidos brevemente neste capítulo. Por questões de espaço e clareza serão discutido apenas os casos de camada fechada para estas metodologias, e ao leitor serão indicadas referências que tratem dos casos de camada aberta.

1.1 A Aproximação de Hartree–Fock

O método de Hartree–Fock baseia-se nas seguintes premissas: (a) a utilização de um determinante de Slater como função de onda total aproximada; (b) a utilização do método variacional para obter uma função de onda total que minimize a energia total; e (c) a substituição das repulsões eletrônicas sofridas por cada elétron por um campo médio criado pelos outros elétrons do sistema.

A primeira destas premissas, a descrição da função de onda total do sistema por um determinante de Slater, tem como objetivo garantir que o princípio de Pauli seja satisfeito e, portanto, que a função de onda total seja antissimétrica em relação à troca de dois elétrons. O determinante de Slater para um sistema de N elétrons tem a forma

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \psi_3(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \psi_3(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \psi_3(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (1.1)$$

em que $\mathbf{x}_N$ representa as coordenadas espaciais e de spin do N -ésimo elétron e o termo $(N!)^{-1/2}$ é um fator de normalização. Cada elétron é descrito por uma função de onda ψ denominada spin-orbital, dada pelo produto de uma função espacial $\chi(\mathbf{r}_1)$ denominada orbital e uma função de spin $s(\eta)$:

$$\psi_a(1) = \psi_a(\mathbf{x}_1) = \psi_a(\mathbf{r}_1, \eta) = \chi_a(\mathbf{r}_1)s_a(\eta). \quad (1.2)$$

Aqui $(\mathbf{r}_1)$ denota as coordenadas espaciais de um elétron e η a coordenada de spin (alfa ou beta). Pela teoria de determinantes,^{1,2} se as linhas ou colunas de um determinante forem linearmente dependentes este determinante é igual a zero. Essa propriedade obriga os spin-orbitais a serem pelo menos linearmente independentes, pois caso contrário teríamos a situação absurda de representar um sistema físico por uma função nula. Os spin-orbitais são usualmente tomados como ortogonais e, uma vez que as funções de spin são ortogonais por definição, a ortogonalidade dos spin-orbitais é consequência direta da ortogonalidade das funções espaciais.

O valor médio para a energia de um sistema descrito por uma função de onda do tipo (1.1) é obtido com o auxílio das regras de Condon-Slater, que determinam o efeito de operadores de um e dois elétrons sobre determinantes de Slater. Utilizando estas regras, a energia é dada em termos dos spin-orbitais através da expressão

$$E = \langle \Psi | H_e | \Psi \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \psi_a | h(1) | \psi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left(\langle \psi_a \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_a \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_b \psi_a \rangle \right) \quad (1.3)$$

em que Ψ é a função de onda aproximada para o estado fundamental e H_e é o hamiltoniano atômico não relativístico,

$$\begin{aligned} H_e &= T_e + V_{Ne} + V_{ee} \\ &= - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \\ &= h(1) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \end{aligned} \quad (1.4)$$

que reúne os operadores de energia cinética para os elétrons (T_e), o operador de atração nuclear entre o núcleo e os elétrons (V_{Ne}) e o operador de repulsão intereletrônica (V_{ee}). Os dois primeiros operadores podem ser representados em conjunto pelo operador de um elétron $h(1)$.

A função de onda aproximada deve ser escolhida de modo a fornecer a melhor aproximação possível para a energia do estado fundamental. Uma maneira de determinar essa função ótima consiste em partir de uma função contendo parâmetros que possam ser modificados e variar estes parâmetros até que um mínimo de energia seja encontrado. Este princípio é denominado variacional, é possui a importante propriedade de garantir que a função de onda aproximada sempre fornecerá uma energia maior ou igual à da função de onda exata. Além disso supõe-se que, se a energia é a menor possível, a função de onda pode ser considerada a melhor aproximação possível para a função exata e, desse modo, o princípio variacional é utilizado para determinar tanto energias quanto funções de onda aproximadas para o estado fundamental.

A minimização da energia deve conservar a condição de ortogonalidade entre os spin-orbitais,

$$\langle \psi_a | \psi_b \rangle = \delta_{ab} \quad \Rightarrow \quad \langle \psi_a | \psi_b \rangle - \delta_{ab} = 0, \quad (1.5)$$

com δ_{ab} sendo o delta de Kronecker. Uma maneira de fazer essa otimização com restrições é através do método de variação funcional utilizando multiplicadores de Lagrange. Neste método cria-se um funcional* em termos dos spin-orbitais, estabelecendo uma relação entre a energia total, dada pela

*uma função cujo domínio é um conjunto de funções

equação (1.3), e a condição de ortogonalidade, dada pela equação (1.5), envolvendo todos os spin-orbitais

$$\begin{aligned} F(\{\psi\}) &= E(\{\psi\}) - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} (\langle \psi_a | \psi_b \rangle - \delta_{ab}) \\ &= \sum_{a=1}^N \langle \psi_a | h(1) | \psi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle \psi_a \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_a \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_b \psi_a \rangle - 2\epsilon_{ba} (\langle \psi_a | \psi_b \rangle - \delta_{ab})] \end{aligned} \quad (1.6)$$

Variando os spin-orbitais de forma infinitesimal ($\psi \equiv \psi + \delta\psi$) obtemos a variação

$$\delta F(\{\psi\}) = \delta E(\{\psi\}) - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \delta (\langle \psi_a | \psi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (1.7)$$

de primeira ordem do funcional (1.6). Igualando-se esta variação a zero e calculando-se as variações $\delta E(\{\psi\})$ e $\delta (\langle \psi_a | \psi_b \rangle - \delta_{ab})$ chegamos à equação (ver Szabo e Ostlund³)

$$\begin{aligned} \delta F(\{\psi\}) &= \sum_{a=1}^N \int d\mathbf{x}_1 \delta\psi_a^*(1) \{ h(1)\psi_a(1) + \sum_{b=1}^N (\langle \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_b(2) \rangle - \langle \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_a(2) \rangle) \psi_a - \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \psi_b(1) \} \\ &+ \text{complexo conjugado} = 0 \end{aligned} \quad (1.8)$$

para variações arbitrárias de $\delta\psi_a^*(1)$. A equação (1.8) só pode ser igual a zero para variações arbitrárias de $\delta\psi_a^*(1)$ se o termo entre chaves for igual a zero; caso contrário, para qualquer variação $\delta\psi_a^*(1) \neq 0$, a igualdade em (1.8) não seria verdadeira. O termo entre chaves é denominado equação de Hartree–Fock,

$$\left[h(1) + \sum_{b=1}^N J_b(1) - K_b(1) \right] \psi_a = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \psi_b(1), \quad a = 1, 2, \dots, N \quad (1.9)$$

e determina o conjunto de spin-orbitais que minimiza (1.6). Os termos $J_b(1)$ e $K_b(1)$ são os operadores de Coulomb e de troca, definidos por sua ação em um spin-orbital arbitrário. O operador de Coulomb,

$$J_b(1)\psi_a(1) = \langle \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_b(2) \rangle \psi_a(1) \quad (1.10)$$

representa o potencial médio em $\mathbf{x}_1$ devido ao elétron no spin-orbital ψ_b e o operador de troca,

$$K_b(1)\psi_a(1) = \langle \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_a(2) \rangle \psi_b(1) \quad (1.11)$$

representa a troca de elétrons entre os orbitais a e b . O termo entre colchetes na equação (1.9) é o operador de Fock, denotado por $f(1)$. Este operador é composto pelo operador de um elétron $h(1)$ e pelo potencial de Hartree–Fock, definido como

$$v^{HF} = \sum_{b=1}^N [J_b(1) - K_b(1)]. \quad (1.12)$$

Como os operadores de Coulomb e de troca dependem dos próprios spin-orbitais, à medida que os spin-orbitais são determinados o potencial de Hartree–Fock vai mudando, criando uma situação em que

o potencial inicial, utilizado para determinar $\{\psi_1, \dots, \psi_N\}$, não é necessariamente igual ao potencial após a determinação de $\{\psi_1, \dots, \psi_N\}$. Com isso, o potencial de Hartree–Fock deve ser determinado de forma iterativa, refinando progressivamente os orbitais e o potencial até que este último não varie (ou varie menos do que um valor arbitrário) entre duas iterações subsequentes. A esse método dá-se o nome de auto-consistente, e o processo iterativo é conhecido como procedimento SCF (do inglês *Self-Consistent Field*).

A equação (1.9) expressa o spin-orbital ψ_a em termos de todos os outros. Pode-se transformar (1.9) em uma equação de autovalores, que é de resolução mais simples, através de uma transformação unitária, sem que a energia total seja alterada. A equação resultante desta transformação é denominada equação canônica de Hartree–Fock e é escrita como

$$f(1)\psi_a = \epsilon_a\psi_a, \quad a = 1, 2, \dots, N \quad (1.13)$$

A equação canônica também ilustra a transformação do problema original de muitos corpos em um conjunto de problemas de um corpo, movendo-se no potencial de Hartree–Fock.

Até agora a forma dos spin orbitais não foi considerada. No caso de camada fechada, em que temos N elétrons ocupando $N/2$ orbitais, uma alternativa é considerar que pares de spin-orbitais tem a mesma função espacial, ou seja,

$$\psi_{2n-1}(\mathbf{r}_1, \eta) = \chi_n(\mathbf{r}_1)s(\eta_a) \quad (1.14)$$

$$\psi_{2n}(\mathbf{r}_1, \eta) = \chi_n(\mathbf{r}_1)s(\eta_b), \quad (1.15)$$

com $n = 1, 2, \dots, N/2$. A esse tipo de arranjo de spin-orbitais dá-se o nome de método Hartree–Fock restrito (RHF). Uma vez que os spin-orbitais estão definidos, pode-se integrar as variáveis de spin e manter apenas as funções espaciais. Nesse caso, o operador de fock pode ser reescrito como

$$f(1) \equiv f(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_b^{N/2} [2J_b(\mathbf{r}_1) - K_b(\mathbf{r}_1)] \quad (1.16)$$

e a equação (1.9) pode ser reescrita como

$$f(1)\chi_a(\mathbf{r}_1) = \epsilon_a\chi_a(\mathbf{r}_1), \quad a = 1, 2, \dots, N. \quad (1.17)$$

1.1.1 O Método de Hartree–Fock–Roothaan

Para resolver a equação (1.17) precisamos da função espacial $\chi_a(\mathbf{r}_1)$, cuja forma é desconhecida. Sabemos, no entanto, que uma função arbitrária pode ser expressa em termos de um conjunto completo de funções ortogonais⁴ através de

$$\chi_a(\mathbf{r}_1) = \sum_{l=1}^{\infty} c_{la}\phi_l(\mathbf{r}_1) \quad (1.18)$$

Como uma expansão infinita não pode ser utilizada em cálculos computacionais, Roothaan⁵ sugeriu que $\chi_l(\mathbf{r}_1)$ não fosse escrita exatamente, como em (1.18), mas aproximada por uma soma finita,

$$\chi_a(\mathbf{r}_1) \simeq \tilde{\chi}_a(\mathbf{r}_1) = \sum_{l=1}^M c_{la}\phi_l(\mathbf{r}_1) \quad (1.19)$$

em que o conjunto $\{\phi_l(\mathbf{r}_1)\}$ é denominado conjunto de base e $\{c_{la}\}$ o conjunto de coeficientes de combinação linear, associados ao orbital $\chi_a(\mathbf{r}_1)$ e à função de base $\phi_l(\mathbf{r}_1)$. Se as funções de base forem adequadas, à medida que o conjunto de base tiver seu tamanho aumentado, o erro associado à representação finita tenderá a zero, e o valor calculado de energia tenderá ao valor calculado com a soma infinita. Este limite é denominado o limite Hartree-Fock.

Desse modo, a escolha dos conjuntos de base deve ser bastante criteriosa, visando minimizar o erro oriundo da utilização de uma base finita. Detalhes sobre a construção de conjuntos de base podem ser encontrados, por exemplo, na extensiva revisão de Davidson e Feller⁶ e no livro de Jensen.⁷ A escolha das funções de base também é influenciada por aspectos computacionais. Devido a esses fatores, as funções de base utilizadas atualmente são funções gaussianas que, embora não tenham comportamento assintótico correto nas regiões nuclear e de valência como as funções de Slater[†], permitem o cálculo de integrais de dois elétrons com maior facilidade. As funções de base gaussianas são do tipo

$$\phi_l(\mathbf{r}_1) = N_l \exp(-\alpha_l \mathbf{r}_1^2) \quad (1.20)$$

em que N_l é um fator de normalização da função gaussiana e α_l seu expoente. Como os expoentes são usualmente determinados a priori e mantidos fixos, os coeficientes de combinação linear determinam a forma do orbital.

Outro aspecto importante da abordagem de Roothaan é que, se substituirmos (1.19) em (1.17), multiplicarmos a equação resultante à esquerda por ϕ_k^* e integrarmos em $\mathbf{r}_1$, podemos colocar as equações em forma matricial do tipo

$$\sum_{l=1}^M [F_{kl} - \epsilon_a S_{kl}] c_{la} = 0, \quad a = 1, 2, \dots, M \quad (1.21)$$

ou simbolicamente como

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (1.22)$$

em $\mathbf{F}$, $\mathbf{S}$, $\mathbf{C}$ e $\mathbf{E}$ são matrizes $M \times M$. Os elementos da matriz $\mathbf{C}$ são os membros do conjunto $\{c_{la}\}$, e a matriz $\mathbf{E}$ é diagonal e contém os autovalores. Na matriz $\mathbf{S}$, o elemento genérico é da forma

$$S_{kl} = \int \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (1.23)$$

enquanto para a matriz $\mathbf{F}$ o elemento genérico é dado por

$$\begin{aligned} F_{kl} &= \int \phi_k^*(\mathbf{r}_1) f(1) \phi_l(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ &= H_{kl} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[j_{kl,\sigma\lambda}(1, 2) - \frac{1}{2} k_{kl,\sigma\lambda}(1, 2) \right] \end{aligned} \quad (1.24)$$

em que H_{kl} é um elemento da matriz que reúne as integrais envolvendo os operadores de um elétron de $h(1)$, $P_{\lambda\sigma}$ é um elemento da matriz densidade,

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_b^{N/2} c_{\lambda b} c_{\sigma b}^*, \quad (1.25)$$

[†]No caso de núcleos pontuais, pois se estes forem modelados como distribuições de carga esse comportamento se inverte, e as gaussianas passam a exibir o comportamento correto

e $j_{kl,\sigma\lambda}(1, 2)$ e $k_{kl,\sigma\lambda}(1, 2)$ são as integrais

$$j_{kl,\sigma\lambda}(1, 2) = \iint \phi_k(\mathbf{r}_1)\phi_l(\mathbf{r}_1)r_{12}^{-1}\phi_\sigma(\mathbf{r}_2)\phi_\lambda(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.26)$$

$$k_{kl,\sigma\lambda}(1, 2) = \iint \phi_k(\mathbf{r}_1)\phi_\lambda(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}\phi_\sigma(\mathbf{r}_2)\phi_l(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (1.27)$$

Maiores detalhes sobre o método RHF podem ser encontrados na referência original⁵ e em diversos livros tais como o de Cook⁸ e o de Szabo e Ostlund.³ A derivação do método HF restrito de camada aberta (ROHF) é um pouco mais complexa e poucas vezes é tratada em livros-texto. Os trabalhos de Roothaan⁹ e, mais recentemente, as revisões de Krebs¹⁰ e Almlöf¹¹ fornecem uma boa introdução a este método. Além dos métodos restritos existe ainda o método HF não restrito (UHF), desenvolvido por Pople e Nesbet,¹² onde os orbitais para spins alfa e beta são diferentes. Detalhes computacionais deste método podem ser obtidos no livros de Cook e Szabo e Ostlund.

1.1.2 O Método da Coordenada Geradora Hartree–Fock

O Método da Coordenada Geradora (MCG) é um formalismo variacional, proposto por Hill e Wheeler¹³ e Griffin e Wheeler¹⁴ na década de 50 para tratar movimentos coletivos nos núcleos. Este formalismo considera que uma função aproximada é escrita como a integral em uma coordenada de deformação ou “geradora” do produto de uma função de onda nucleônica $\vartheta(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \alpha)$ e uma função de onda coletiva ou “geradora” $f(\alpha)$,

$$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = \int_{\Omega} f(\alpha)\vartheta(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \alpha) d\alpha, \quad \alpha \in \Omega \quad (1.28)$$

A função nucleônica pode ser uma função determinantal contendo as funções de onda para as partículas constituintes do sistema, e a coordenada geradora é utilizada para modelar um potencial fictício agindo sobre as partículas e serve, portanto, para determinar suas funções de onda. A função geradora é então tomada como parâmetro variacional e determinada através da minimização do valor médio da energia do sistema.

O MCG continuou sendo bastante utilizado principalmente na área de física nuclear e, em meados da década de 70, começaram a surgir na literatura aplicações deste método em problemas de física atômica e molecular,^{15,16} geralmente para tratar problemas simples, como o átomo de Hidrogênio,¹⁷ a molécula de H_2^+ ¹⁸ e íons isoeletrônicos ao He.^{19,20} Na década de 80 é criado o método da coordenada geradora Hartree–Fock (MCG–HF) para tratar de forma mais geral átomos multieletrônicos.²¹ Proposto inicialmente para sistemas de camada fechada, o MCG–HF foi posteriormente desenvolvido para sistemas de camada aberta e generalizado para o caso molecular.²² No MCG–HF os spin-orbitais são representados por uma transformada integral

$$\psi_i(\mathbf{x}_1) = s(\eta) \int_0^\infty f_i(\alpha)\phi_i(\mathbf{r}_1, \alpha) d\alpha = \int_0^\infty f_i(\alpha)\varphi_i(\mathbf{x}_1, \alpha) d\alpha \quad (1.29)$$

envolvendo uma função peso $f(\alpha)$ na coordenada geradora e uma função dita geradora $\varphi(\mathbf{x}_1, \alpha) \equiv \varphi(1, \alpha)$, que é um produto de uma função espacial $\phi_i(\mathbf{r}_1, \alpha) \equiv \phi_i(1, \alpha)$ (também dependente da coordenada geradora) e de uma função de spin $s(\eta)$. A idéia de representar funções de onda monoelétrônicas utilizando transformadas integrais (no caso, a transformada de Laplace) foi proposta por Somorjai²³ no fim da década de 60, sendo utilizada com razoável sucesso para átomos pequenos como o hidrogênio

e o hélio²⁴⁻²⁷ e para a série de íons isoeletrônicos ao hélio incluindo lítio, berílio e oxigênio.²⁸ Outra associação entre funções de onda monoelétrônicas e transformadas integrais tinha sido feita em 1979 por Ruedenberg, que considerou os orbitais atômicos como transformadas integrais de funções gaussianas ou exponenciais, para analisar o comportamento dos coeficientes LCAO obtidos de cálculos Hartree-Fock utilizando bases *even-tempered*.²⁹

A Obtenção das Equações do MCG-HF

Como no método de Hartree-Fock, no MCG-HF os spin-orbitais são utilizados na construção de um determinante de Slater e devem, portanto, ser linearmente independentes (e são geralmente tomados como ortogonais). Desse modo, o problema variacional torna-se semelhante ao do método de Hartree-Fock, ou seja, deve-se minimizar o valor médio da energia, dado por (1.3), mantendo a ortogonalidade dos spin-orbitais. Este problema é tratado de forma genérica no método de variação funcional, permitindo que possamos utilizar novamente as equações (1.6) e (1.7) para determinar os spin-orbitais ótimos. A diferença agora reside na forma dos spin-orbitais. Em comparação com o método Hartree-Fock, no MCG eles tem sua forma definida por (1.29). Substituindo as funções monoelétrônicas do tipo (1.29) em (1.3), e definindo

$$\mathbf{j}_{ab}(\alpha, \gamma, \beta, \theta) = \iint \varphi_a(1, \alpha) \varphi_b(2, \gamma) r_{12}^{-1} \varphi_a(1, \beta) \varphi_b(2, \theta) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (1.30)$$

$$\mathbf{k}_{ab}(\alpha, \gamma, \beta, \theta) = \iint \varphi_a(1, \alpha) \varphi_b(2, \gamma) r_{12}^{-1} \varphi_b(1, \beta) \varphi_a(2, \theta) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (1.31)$$

$$\mathbf{h}_{ab}(\alpha, \beta) = \int \varphi_a(1, \alpha) h(1) \varphi_a(1, \beta) d\mathbf{x}_1 \quad (1.32)$$

obtemos

$$E = \sum_a^N \iint d\alpha d\beta f_a^*(\alpha) f_a(\beta) \left[\mathbf{h}_{ab}(\alpha, \beta) + \frac{1}{2} \sum_b^N \iint d\gamma d\theta f_b^*(\gamma) f_b(\theta) \{ \mathbf{j}_{ab}(\alpha, \gamma, \beta, \theta) - \mathbf{k}_{ab}(\alpha, \gamma, \beta, \theta) \} \right] \quad (1.33)$$

como expressão para o valor médio da energia. Lembrando que o funcional de energia $F(\{\psi\})$, que será minimizado é dado por (1.6), para calcular $\delta F(\{\psi\})$ devemos calcular a variação na energia (δE) e a variação para a condição de ortogonalidade. A variação δE é dada, após alguns desenvolvimentos, por

$$\begin{aligned} \delta E = \sum_a^N \int d\alpha \delta f_a^*(\alpha) & \left[\int d\beta f_a(\beta) \left(\mathbf{h}_{ab}(\alpha, \beta) + \sum_b^N \iint d\gamma d\theta f_b^*(\gamma) f_b(\theta) \{ \mathbf{j}_{ab}(\alpha, \gamma, \beta, \theta) - \mathbf{k}_{ab}(\alpha, \gamma, \beta, \theta) \} \right) \right] \\ & + \text{complexo conjugado.} \end{aligned} \quad (1.34)$$

A variação no termo que expressa a condição de ortogonalidade, por sua vez, é dada por

$$\begin{aligned} \sum_a^N \sum_b^N \epsilon_{ba} \delta \langle \psi_a | \psi_b \rangle &= \sum_a^N \iint \delta f_a^*(\alpha) f_b(\beta) \sum_b^N \epsilon_{ba} \int \varphi_a(1, \alpha) \varphi_b(1, \beta) d\mathbf{x}_1 + \text{complexo conjugado} \\ &= \sum_a^N \int \delta f_a^*(\alpha) \int \epsilon_{aa} f_a(\beta) \int \varphi_a(1, \alpha) \varphi_a(1, \beta) d\mathbf{x}_1 + \text{complexo conjugado} \end{aligned} \quad (1.35)$$

em que a redução do duplo somatório para uma soma apenas em a decorre da ortogonalidade das funções $\{\varphi_a(1, \alpha)\}$. Para expressar $\delta F(\{\psi\})$ basta, agora, subtrair (1.35) de (1.34) e igualar o resultado a zero. Ao fazermos $\delta F(\{\psi\}) = 0$ chegamos a uma expressão em que, a exemplo de (1.8), a igualdade só é satisfeita para variações arbitrárias de $\delta f_a^*(\alpha)$ se

$$\begin{aligned} \int d\beta \delta f_a(\beta) \left(\mathbf{h}_{ab}(\alpha, \beta) + \sum_b^N \iint d\gamma d\theta f_b^*(\gamma) f_b(\theta) \{ \mathbf{j}_{ab}(\alpha, \gamma, \beta, \theta) - \mathbf{k}_{ab}(\alpha, \gamma, \beta, \theta) \} \right) = \\ \int d\beta \delta f_a(\beta) \epsilon_{aa} \int \varphi_a(1, \alpha)^* \varphi_a(1, \beta) d\mathbf{x}_1, \quad a = 1, \dots, N. \end{aligned} \quad (1.36)$$

Podemos agora integrar coordenadas de spin de $\mathbf{h}_{ab}(\alpha, \beta)$, $\mathbf{j}_{ab}(\alpha, \gamma, \beta, \theta)$ e $\mathbf{k}_{ab}(\alpha, \gamma, \beta, \theta)$ em (1.36), obtendo um conjunto de equações integrais envolvendo funções espaciais e funções peso para cada orbital. Estas equações integrais são as equações do MCG–HF²¹ e tem, para o caso de camada fechada, a forma

$$\int [F(\alpha, \beta) - \epsilon_a S(\alpha, \beta)] f_a(\beta) d\beta = 0, \quad a = 1, \dots, N/2 \quad (1.37)$$

sendo $F(\alpha, \beta)$ e $S(\alpha, \beta)$ denominados kernels de Fock e de recobrimento, respectivamente. O kernel de recobrimento é dado por

$$S(\alpha, \beta) = \int \phi_a(1, \alpha) \phi_a(1, \beta) d\mathbf{r}_1, \quad (1.38)$$

enquanto o kernel de Fock é dado pela expressão

$$F(\alpha, \beta) = h(\alpha, \beta) + \sum_b^{N/2} [2J_b(\alpha, \beta) - K_b(\alpha, \beta)] = h_{ab}(\alpha, \beta) + P_{\gamma\theta} \left[j_{ab}(\alpha, \gamma, \beta, \theta) - \frac{1}{2} k_{ab}(\alpha, \gamma, \beta, \theta) \right], \quad (1.39)$$

em que definimos uma matriz densidade $P'_{\gamma\theta}$ envolvendo as integrais nas coordenadas geradoras,

$$P_{\gamma\theta} = 2 \sum_b^{N/2} \iint d\gamma d\theta f_b^*(\gamma) f_b(\theta) \quad (1.40)$$

e $h_{ab}(\alpha, \beta)$, $j_{ab}(\alpha, \gamma, \beta, \theta)$ e $k_{ab}(\alpha, \gamma, \beta, \theta)$ como sendo as integrais

$$h_{ab}(\alpha, \beta) = \int \phi_a(1, \alpha) h(1) \phi_a(1, \beta) d\mathbf{r}_1 \quad (1.41)$$

$$j_{ab}(\alpha, \gamma, \beta, \theta) = \iint \phi_a(1, \alpha) \phi_b(2, \gamma) r_{12}^{-1} \phi_a(1, \beta) \phi_b(2, \theta) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.42)$$

$$k_{ab}(\alpha, \gamma, \beta, \theta) = \iint \phi_a(1, \alpha) \phi_b(2, \gamma) r_{12}^{-1} \phi_b(1, \beta) \phi_a(2, \theta) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (1.43)$$

A Resolução das Equações do MCG–HF

Como não se conhece uma maneira de integrar analiticamente as equações do MCG–HF, costuma-se transformar a formulação contínua (1.37) em uma formulação discreta para sua posterior resolução. Na discretização reescreve-se (1.37) como

$$\sum_{l=1}^M [F(\alpha_k, \beta_l) - \epsilon_a S(\alpha_k, \beta_l)] w_{al} f_a(\beta_l) = 0, \quad a = 1, \dots, N/2 \quad (1.44)$$

sendo M o número de pontos utilizado na discretização. Na discretização $f(\beta)$ é substituída pelo produto de um peso w_{al} pelo valor da função peso calculada em β_l , correspondendo a uma integração numérica de (1.37). Os kernels de Fock e de recobrimento são dados, respectivamente, pelas integrais

$$F(\alpha_k, \beta_l) = \int \phi_a(1, \alpha_k) f(1) \phi_a(1, \alpha_l) d\mathbf{r}_1 \quad (1.45)$$

$$S(\alpha_k, \beta_l) = \int \phi_a(1, \alpha_k) \phi_a(1, \alpha_l) d\mathbf{r}_1 \quad (1.46)$$

onde $f(1)$ é o operador de fock definido em (1.16). Na versão discretizada o MCG–HF reduz-se ao método de Roothaan, e este fato fica claro quando comparamos (1.44) e (1.21). Se identificarmos α_k e β_l com os expoentes de funções de base, percebemos que os kernels discretizados equivalem aos elementos F_{kl} e S_{kl} das matrizes de Fock e recobrimento. Esta semelhança também indica que $w_{al} f_a(\beta_l)$ equivale ao coeficiente LCAO³⁰ c_{la} . Este último aspecto é bastante importante, pois indica que os coeficientes LCAO não são apenas números arbitrários como o método de Ritz sugere, e sim representações discretas de funções peso. Uma vez que os coeficientes LCAO são representações da funções peso, podemos utilizá-los para estudar o comportamento destas últimas. Para obter as funções peso basta considerar que $c_{la} = w_{al} f_a(\alpha_l)$.

As funções peso atômicas tem um comportamento bastante característico, que pode ser observado traçando-se gráficos de expoentes vs. valores de funções peso. Para uma melhor visualização do comportamento de $f_a(\alpha)$ devemos utilizar uma escala logarítmica para as abscissas, caso contrário veremos apenas um conjunto de picos. Como exemplo, mostramos as funções peso dos orbitais 1s, 2s e 3s (figura 1.1) e 2p e 3p (figura 1.2) de um átomo de alumínio.

A primeira característica interessante observada para as funções peso Hartree–Fock é que, para cada simetria, cada orbital tem uma função peso bastante característica, e que o número de nós ou zeros que estas funções apresentam aumenta com o aumento do número quântico principal dentro de cada simetria, e também é interessante notar a semelhança qualitativa entre as funções com o mesmo número de nós para cada simetria, como pode ser visto para as funções peso dos orbitais 2s e 3p.

Além disso, as funções peso apresentadas para os primeiros orbitais de cada simetria (1s, 2p, ...) possuem forma semelhante uma gaussiana, como mostrado na figura 1.3, e que podem ser bem aproximadas por funções do tipo

$$f(\alpha) = \frac{a}{\alpha^b} \exp \left[- \left(\frac{c}{\alpha} \right) \right], \quad (1.47)$$

sendo a, b e c parâmetros ajustáveis. A função (1.47) pode ainda ser utilizada para aproximar funções peso com maior número de nós através de combinações lineares. Outra característica importante das funções peso é que suas formas são essencialmente as mesmas para átomos distintos, embora os extremos e o intervalo em que uma determinada função peso atômica seja diferente de zero variem com o número atômico.

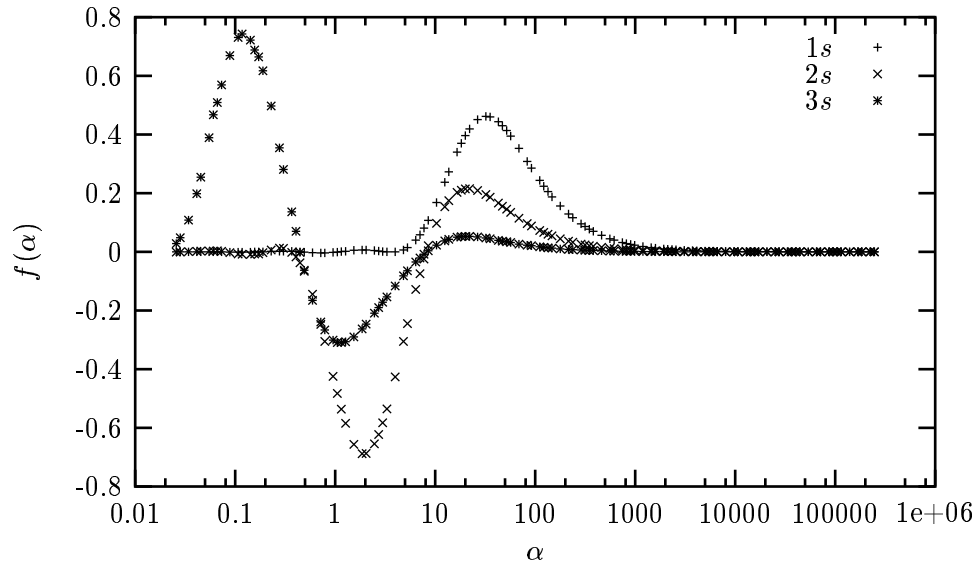


Figura 1.1: Funções peso para os orbitais $1s$ (+), $2s$ (x) e $3s$ (*) do alumínio.

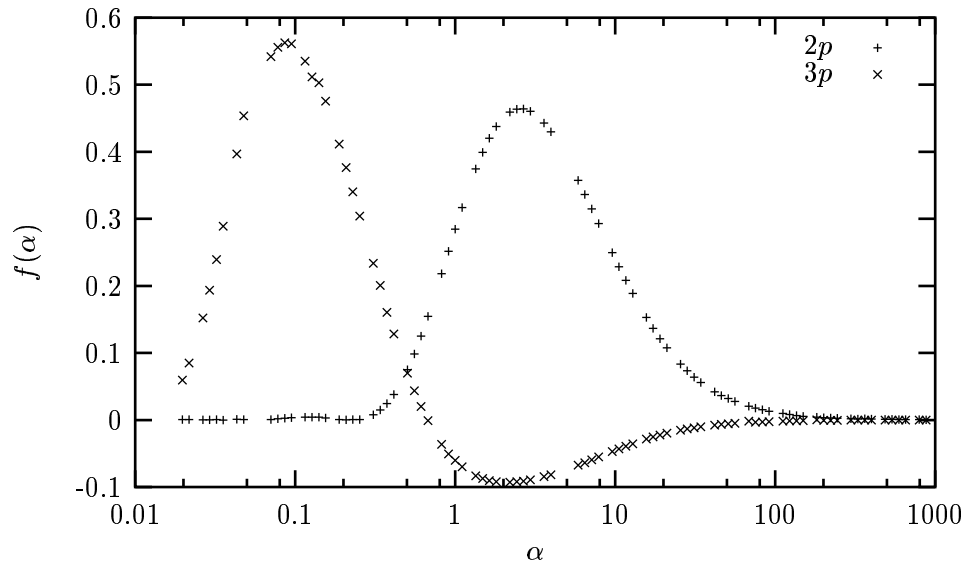


Figura 1.2: Funções peso para os orbitais $2p$ (+) e $3p$ (x) do alumínio.

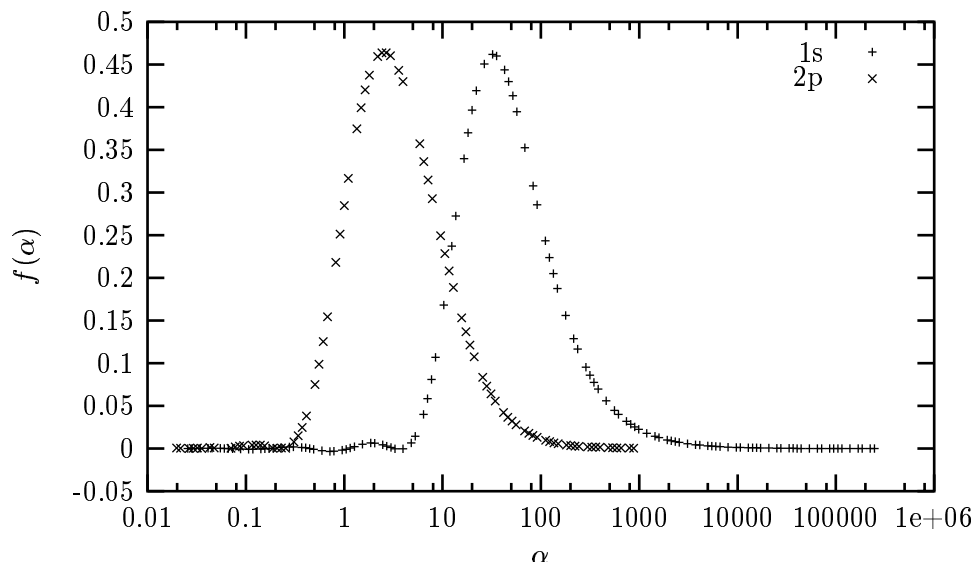


Figura 1.3: Funções peso para os orbitais 1s (+) e 2p (×) do alumínio.

Apenas o conhecimento do comportamento das funções peso já é bastante útil, pois é possível utilizá-lo para auxiliar o desenvolvimento de funções de base geométricas gaussianas para átomos;^{31–34} de funções de base universais;^{34–36} de funções de base satisfazendo o teorema de Hellmann-Feynman;^{37,38} de funções de base para átomos ou moléculas utilizando pseudopotenciais,^{39,40} além de poder corrigir conjuntos de base construídos por terceiros.^{39,41–46}

1.2 A Integração Numérica no Método MCG–HF

Existem diversas formas de efetuar a discretização das equações integrais de Hill–Wheeler propostas na literatura, e entre elas está a de utilizar métodos de quadratura numérica. A discretização no MCG–HF é feita utilizando métodos de quadratura, e visa obter a melhor representação discreta possível para as funções peso. No MCG–HF destacam-se o método de discretização integral (DI) e sua variante, o método de discretização integral otimizada (DIO). Antes de discuti-los, contudo, é interessante ter em mente algumas idéias mais gerais sobre métodos de integração numérica. Para informações mais detalhadas sugerimos ao leitor um texto de análise numérica⁴⁷ e alguns textos de métodos numéricos.^{48,49}

1.2.1 Aspectos Gerais da Integração Numérica

A abordagem clássica na análise numérica para a obtenção de fórmulas de integração consiste, em primeiro lugar, de obter via interpolação uma aproximação polinomial $y(x)$ para o integrando (denotado aqui por $f(x)$) e, em uma segunda etapa, $y(x)$ é utilizada no procedimento de integração. A primeira parte desse procedimento está fundamentada no teorema de aproximação de Weierstrass,⁴⁷ que garante que sempre existe um polinômio de grau n que aproxima a função contínua $f(x)$.

Podemos considerar, tanto na interpolação quanto na integração, a existência de um operador de

aproximação $L[f(x)]$, definido de forma geral como

$$L[f(x)] = \delta_k f^k(x) + \sum_{i=0}^m \sum_{j=1}^n A_{ij}(x) f^i(x_{ij}), \quad (1.48)$$

onde $A_{ij}(x)$ é um polinômio em x , $f^i(x_{ij})$ é o valor da derivada de ordem i da função no ponto x_{ij} , $f^0(x_{0j}) = f(x_j)$,

$$\delta_k = \begin{cases} 1, & \text{para a interpolação} \\ 0, & \text{para a integração} \end{cases}$$

e $k = 0$ tanto para a integração quanto para a interpolação. O operador $L[f(x)]$ é utilizado da seguinte forma: primeiro substitui-se a porção desejada de (1.48) por uma aproximação, chamando o operador resultante de $\bar{L}[f(x)]$. Em segundo lugar, resolve-se a equação $\bar{L}[f(x)] = 0$. O resultado final é a aproximação polinomial para $f(x)$. Define-se ainda o erro desta aproximação como

$$E(x) = L[f(x)] - \bar{L}[f(x)]. \quad (1.49)$$

Um exemplo da utilização de $L[f(x)]$ é o da interpolação, em que

$$L[f(x)] = f(x) + \sum_{i=0}^m \sum_{j=1}^n A_{ij}(x) f^i(x_{ij}), \quad (1.50)$$

Dois métodos de interpolação são úteis na obtenção de aproximações para o integrando quando possuímos pouca ou nenhuma informação sobre as derivadas de $f(x)$: o de interpolação lagrangiana e o de interpolação hermitiana. No método de interpolação lagrangiana dispomos apenas dos valores de $f(x)$ para um conjunto de abscissas $\{x_{0j} \equiv a_j, j = 1, \dots, n\}$ e, portanto

$$L[f(x)] = f(x) + \sum_{j=1}^n A_{0j}(x) f(x_{0j}) = f(x) - \sum_{j=1}^n l_j(x) f(a_j). \quad (1.51)$$

Para obtermos a aproximação basta seguir as duas etapas delinadas anteriormente. Primeiro substituímos $f(x)$ por $y(x)$ em (1.51), obtendo

$$\bar{L}[f(x)] = y(x) - \sum_{j=1}^n l_j(x) f(a_j). \quad (1.52)$$

Agora, fazendo $\bar{L}[f(x)] = 0$, temos a aproximação polinomial desejada, $y(x)$,

$$y(x) = \sum_{j=1}^n l_j(x) f(a_j) \quad (1.53)$$

e passamos a buscar polinômios $l_j(x)$ tais que $y(a_i) = f(a_i)$, ou seja, polinômios para os quais $E(a_i) = 0$. Esta condição é observada se $l_j(a_i) = \delta_{ij}$, pois nesse caso

$$y(a_i) = \sum_{j=1}^n l_j(a_i) f(a_j) = f(a_i). \quad (1.54)$$

Os polinômios $l_j(x)$ para os quais $l_j(a_i) = \delta_{ij}$ são denominados polinômios de interpolação Lagrangiana e tem a forma

$$l_j(x) = \frac{p_n(x)}{(x - a_j)p'_n(a_j)}, \quad \text{onde} \quad p_n(x) = \prod_{i=1}^n (x - a_i) \quad \text{e} \quad p'_n(a_j) = \frac{dp_n(x)}{dx} \Big|_{x=a_j}. \quad (1.55)$$

Para valores de x diferentes das abscissas, no entanto, $E(x) \neq 0$, e

$$f(x) = y(x) + E(x) = \sum_{j=1}^n l_j(x) f(a_j) + E(x), \quad (1.56)$$

onde $E(x)$ depende da derivada de ordem n de $f(x)$.⁴⁷ Como $f(x)$ é aproximada por polinômios de ordem até $n - 1$, a fórmula para o erro revela que a fórmula (1.56) é exata para polinômios de ordem menor ou igual a $n - 1$.

No método de interpolação hermitiana dispomos dos valores de $f(x)$ nas n abscissas e os valores da primeira derivada de $f(x)$ em r destas abscissas. Essas condições fazem com que $f(x)$ seja dada por

$$f(x) = \sum_{j=1}^n h_j(x) f(a_j) + \sum_{j=1}^r \bar{h}_j(x) f'(a_j) + E(x) = y(x) + E(x) \quad (1.57)$$

e, como existem $n + r$ condições para $\bar{L}[f(a_j)] = 0$, podemos aproximar um polinômio de grau até $n + r - 1$. Se $n = r$, a aproximação polinômial é

$$y(x) = \sum_{j=1}^n h_j(x) f(a_j) + \sum_{j=1}^n \bar{h}_j(x) f'(a_j), \quad (1.58)$$

com

$$h_j(x) = [1 - 2(x - a_j)l'_j(a_j)]l_j^2(x) \quad (1.59)$$

$$\bar{h}_j(x) = (x - a_j)l_j^2(x) \quad (1.60)$$

para $j = 1, \dots, n$. O erro neste caso é dado pela expressão

$$E(x) = \frac{p_n^2(x)}{(2n)!} f^{(2n)}(\xi), \quad \xi \in (a, b). \quad (1.61)$$

Uma vez que exista uma aproximação para a função $f(x)$, podemos também utilizar essa aproximação para obter a integral de $f(x)$. A forma mais simples de obter esta integral é considerar que apenas os pontos $\{f(a_j), j = 1, \dots, n\}$ são conhecidos. Essa informação faz com que $L[f(x)]$ para a integração seja escrita como

$$L[f(x)] = \int_a^b f(x) dx - \sum_{j=1}^n w_j f(a_j) = E \quad (1.62)$$

pois $E = L[f(x)] - \bar{L}[f(x)] = L[f(x)]$, uma vez que na obtenção da aproximação fazemos $\bar{L}[f(x)] = 0$. Assim, a integral é escrita como

$$\int_a^b f(x) dx = \sum_{j=1}^n w_j f(a_j) + E. \quad (1.63)$$

Podemos também considerar um caso mais geral da integração considerando que o integrando é o produto de $f(x)$ e de uma função peso $\varpi(x)$. Essa forma de escrever o integrando permite que integrais mais complexas sejam calculadas através da fatoração do integrando em $f(x)$ e uma função peso. Outra vantagem é a possibilidade de utilização de funções peso específicas para certos problemas (como veremos adiante na discussão de métodos gaussianos). A aproximação para a integral nesse caso é escrita como

$$\int_a^b \varpi(x) f(x) dx = \sum_{j=1}^n w_j f(a_j) + E, \quad (1.64)$$

com

$$w_j = \int_a^b \varpi(x) l_j(x) dx. \quad (1.65)$$

Sabendo os valores da função nas abcissas podemos aproximar $f(x)$ através do método da interpolação lagrangiana. Se, além disso, restringirmos as abcissas de (1.64) a estar igualmente espaçadas e considerando que a e b são abcissas,

$$a_j = a + h(j-1), \quad j = 1, \dots, n \text{ para } n \geq 2 \quad \text{e} \quad h = \frac{b-a}{n-1} \quad (1.66)$$

teremos os métodos de Newton–Cotes para intervalos fechados. Existem também os métodos de Newton–Cotes para intervalos abertos, mas como não existe vantagem em utilizar os métodos para intervalos abertos quando dispomos de métodos equivalentes para intervalos fechados,⁴⁷ ilustraremos apenas estes últimos. Um aspecto importante dos métodos de Newton–Cotes é sua ordem. Como foi utilizada a interpolação lagrangiana para aproximar o integrando, e essa interpolação é exata para polinômios de grau menor ou igual a $n-1$, temos que a ordem deste método também é $n-1$.

O método de Newton–Cotes para intervalos fechados mais simples é a regra do trapézio, que corresponde a aproximar a área sob a curva de $f(x)$ por uma reta. Nesse caso, $h = b-a$ e $\varpi(x) = 1$, resultando em

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{h}{2} [f(b) + f(a)] + E. \quad (1.67)$$

Além de retas, podemos utilizar polinômios de segundo grau para aproximar o integrando (novamente $\varpi(x) = 1$), e a integral

$$\int_a^b f(x) dx \simeq \frac{h}{3} [f(a) + 4f(a+h) + f(b)] \quad (1.68)$$

é denominada regra de Simpson. Se continuarmos aumentando a ordem dos polinômios ou seja, aumentando o n na fórmula de interpolação, teremos melhores aproximações para $f(x)$, mas teremos problemas para estimar o erro, pois esse depende dos valores da derivada de ordem $(n+1)$ de $f(x)$ para n par e da derivada de ordem n de $f(x)$ para n impar, avaliadas em algum ponto do intervalo de integração. Além disso, é possível que, dependendo da função a ser integrada, as derivadas mencionadas acima cresçam na ordem de $(n+1)!$ ou $n!$, comprometendo assim a precisão da integração.⁴⁷ Estes problemas podem ser evitados se for utilizada uma composição de diversas regras com n pequeno para substituir a regra com n grande. No caso de composição, o intervalo original é dividido em m sub-intervalos, e para cada um destes as regras acima são aplicadas. O resultado final é a soma das áreas

para cada sub-intervalo. Para um caso geral de concatenação de regras do trapézio com espaçamentos h_i diferentes, temos a expressão

$$\int_a^b f(x) dx \simeq \frac{1}{2} [h_1 f(a_1) + (h_1 + h_2) f(a_2) + \dots + (h_{n-2} + h_{n-1}) f(a_{n-1}) + h_{n-1} f(a_n)] \quad (1.69)$$

que, no caso particular de $h_1 = h_2 = \dots = h_{n-1}$ fornece

$$\int_a^b f(x) dx \simeq h \left[\frac{f(a_1)}{2} + f(a_2) + \dots + f(a_{n-1}) + \frac{f(a_n)}{2} \right] \quad (1.70)$$

e (1.70) recebe o nome de regra do trapézio composta. Tanto (1.69) quanto (1.70) são somas de Riemann e, portanto, quando os espaçamentos entre as abcissas tendem a zero a área sob a curva tende ao valor exato da integral. A regra de Simpson composta pode ser obtida de maneira análoga. O erro na regra do trapézio composta é

$$E = -\frac{(b-a)^3}{12m^2} f''(\xi), \quad \xi \in (a, b) \quad (1.71)$$

Outra forma de aproximar a integração de $f(x)$ é utilizando a fórmula de interpolação de Hermite para aproximar o integrando, o que resulta na expressão

$$\int_a^b \varpi(x) f(x) dx = \sum_{j=1}^n w_j f(a_j) + \sum_{j=1}^n \bar{w}_j f'(a_j) + E \quad (1.72)$$

sendo

$$w_j = \int_a^b \varpi(x) h_j(x) dx \quad \text{e} \quad \bar{w}_j = \int_a^b \varpi(x) \bar{h}_j(x) dx. \quad (1.73)$$

Nesse caso, ao contrário dos métodos de Newton–Cotes, não se faz restrição ao espaçamento das abcissas. Como na formulação da integração numérica não há informações sobre as primeiras derivadas, de $f(x)$, é necessário que todos os pesos $\bar{w}_j$ sejam nulos, ou seja,

$$\bar{w}_j = \int_a^b \varpi(x) (x - a_j) l_j^2(x) dx = \int_a^b \varpi(x) p_n(x) \frac{l_j(x)}{p'_n(a_j)} dx = 0 \quad (1.74)$$

para $j = 1, \dots, n$. Essa condição só é satisfeita se o polinômio $p_n(x)$ for ortogonal (em relação à função peso $\varpi(x)$) a todos os polinômios de grau menor a n , e as abcissas forem os zeros destes polinômios. Os métodos de integração numérica que utilizam polinômios ortogonais para estabelecer pesos e abcissas são denominados métodos gaussianos. Um aspecto importante nestes métodos é que a ordem destes métodos é $2n - 1$, pois a interpolação de hermite é exata para polinômios de grau menor ou igual a $2n - 1$. Outro aspecto importante é que, se $\varpi(x) \geq 0$ no intervalo de integração, pode-se provar⁴⁷ que as abcissas obtidas com a condição (1.74) são todas reais, distintas e pertencem ao intervalo (a, b) . A ortogonalidade dos polinômios $\{\rho_k(x) = A_k p_k(x)\}$ é também utilizada para determinar os pesos w_j , através da regra geral

$$w_j = -\frac{A_{k+1} \gamma_k}{A_k \rho_{k+1}(a_j) \rho'_k(a_j)}, \quad \text{onde} \quad \gamma_k = \int_a^b \varpi(x) \rho_k^2(x) dx \quad (1.75)$$

e sendo A_k o coeficiente do termo de ordem k nos polinômios ortogonais $p_k(x)$. Dois tipos principais de quadraturas gaussianas podem ser definidas, aquelas com limites de integração finitos e aquelas com limites infinitos. Para quadraturas com limites finitos, pode-se transformar o intervalo $[a, b]$ no intervalo $[-1, 1]$ através da mudança de variáveis $\bar{x} = [1/(b-a)](2x - a - b)$, em que x pertence ao intervalo original e $\bar{x}$ ao intervalo normalizado. Duas famílias de polinômios ortogonais $\{\rho_n(x)\}$ são definidas em intervalos normalizados: a dos polinômios de Legendre, com função peso $\varpi(x) = 1$, e a dos polinômios de Chebyshev, com função peso $\varpi(x) = (1 - x^2)^{-1/2}$. Para quadraturas com limites infinitos, a função $\varpi(x)$ deve ser escolhida de forma a garantir a convergência da integral de $\varpi(x)f(x)$. Para um intervalo (a, ∞) , a função peso é $\exp(-x)$, e os polinômios ortogonais para esse caso são os de Laguerre. Para o intervalo $(-\infty, \infty)$, a função peso é $\exp(-x^2)$, e os polinômios são os de Hermite. Estas quatro quadraturas são denominadas de Gauss–Legendre, Gauss–Chebyshev, Gauss–Laguerre e Gauss–Hermite, respectivamente.

As quadraturas gaussianas podem ser utilizadas com regras compostas, reduzindo o erro associado à interpolação com polinômios de ordem elevada. Para exemplificar essa afirmação, basta considerar o erro para a quadratura de Gauss–Legendre,

$$E = \left(\frac{b-a}{2}\right)^{2n+1} \frac{2^{2n+1}(n!)^4}{(2n+1)[(2n)!]^3} f^{(2n)}(\xi), \quad \xi \in (a, b) \quad (1.76)$$

Se o intervalo $[a, b]$ for dividido em dois e a derivada de ordem $2n$ de $f(x)$ for contínua, esse erro pode ser reescrito como

$$E = \frac{1}{2^{2n}} \left(\frac{b-a}{2}\right)^{2n+1} \frac{2^{2n+1}(n!)^4}{(2n+1)[(2n)!]^3} f^{(2n)}(\xi), \quad \xi \in (a, b) \quad (1.77)$$

e o fator $1/2^{2n}$ aparece na fórmula. Se o intervalo for dividido em m sub-intervalos, o fator $1/2^{2n}$ será substituído por $1/m^{2n}$.

1.2.2 A Metodologia de Discretização Integral no MCG–HF

A metodologia de discretização integral (DI) tem como característica principal a tentativa de integrar a equação (1.44) de forma adequada, ou seja, buscando um conjunto de abscissas com as quais a função peso $f(\beta)$ seja descrita da melhor forma possível utilizando apenas os seus valores discretos $f(\beta_i)$.

As abscissas neste método são fornecidas pela série *even-tempered*, proposta por Bardo e Ruedenberg,⁵⁰ e um conjunto de expoentes $\{\alpha\}$, para uma função de simetria l , pode ser obtido por:

$$\alpha_{k,l} = \mu_l \lambda_l^{k-1}, \quad k = 1, \dots, n \quad (1.78)$$

em que n é o número de funções primitivas e μ e λ são os parâmetros a serem ajustados. Definindo um conjunto $\{\Omega_{kl}\}$, construído a partir dos expoentes,

$$\Omega_k = \ln \alpha_k \quad (1.79)$$

e nele efetuando integração, chegamos na regra do trapézio composta, onde as abscissas são os pontos $\Omega_{k,l}$:

$$\Omega_{k,l} = \Omega_{0,l} + \Delta\Omega_l, \quad k = 1, \dots, n \quad (1.80)$$

com $\ln \mu_l = \Omega_{0,l}$ e tendo $\ln \lambda_l = \Delta \Omega_l$ como o espaçamento entre as abscissas.

No método DI μ e λ são escolhidos através da análise de funções peso obtidas através de uma malha arbitrária de expoentes.^{31,32,35,36,51} Esta análise preliminar possibilita determinar um valor adequado para Ω_0 , obtendo-se posteriormente os valores de $\Delta \Omega$ e n através principalmente da precisão com que se deseja atingir a energia total do sistema em estudo.^{31,32,35,36,51} Recentemente Jorge e colaboradores⁵² sugeriram a utilização de um esquema derivado das séries *even-tempered*, que consiste em utilizar duas ou três séries geométricas para cada simetria, onde os parâmetros μ , λ e k escolhidos de forma a descrever regiões distintas do espaço de expoentes para cada simetria. Este método mostra-se adequado em sua aplicação à discretização integral das equações GHW–HF, uma vez que cada uma das séries geométricas foi utilizada para descrever uma região da função peso.

Outro método que busca integrar adequadamente (1.44) para produzir uma boa representação discreta da função peso é o método de discretização integral otimizada (DIO). O método DIO, ao contrário do método DI, utiliza um processo automático de otimização dos valores de Ω_0 e $\Delta \Omega$ para um número de abscissas pré-determinado, através do critério de mínima energia.^{33,34,37–40,45}

Alternativas Não Exploradas e Novas Perspectivas

Da discussão sobre a discretização integral pode-se observar dois aspectos curiosos: o primeiro é que tanto na forma original quanto na forma otimizada apenas os métodos de Newton–Cotes foram utilizados. Em segundo lugar percebe-se que, a não ser pela tentativa de Jorge e colaboradores,⁵² não buscou-se utilizar regras de integração compostas. Esse fato provavelmente deve-se à simplicidade de utilização da série *even-tempered*, bem como ao sucesso em sua utilização na construção de conjuntos de base. No entanto, como almeja-se construir bases sempre mais precisas com o menor tamanho possível, torna-se importante verificar se a integração de (1.37) está sendo efetuada da melhor forma possível. Esta verificação, por sua vez, deve passar necessariamente pela avaliação de outras técnicas de integração, sejam elas métodos de natureza diferente ou modificações do esquema original.

Além dos métodos de Newton–Cotes, podemos utilizar os métodos gaussianos para construir os conjuntos de base. Estes métodos, como já discutido, são bastante eficientes em um intervalo de integração normalizado. Se esta eficiência for observada aqui, será possível construir bases de mesma qualidade daquelas utilizando a série *even-tempered* mas com um menor número de primitivas. No entanto, como o intervalo de integração no nosso problema deve ser relativamente extenso (como mostram as figuras para as funções peso do Alumínio) e apenas estima-se a forma das funções peso. Fica difícil estimar que tipo de polinômio, e portanto de método (Gauss–Legendre, Gauss–Laguerre, etc.), seria o mais adequado para aproximar as equações integrais. Assim, parece interessante avaliar os métodos mais conhecidos, ou seja, Gauss–Legendre, Gauss–Laguerre, Gauss–Hermite e Gauss–Chebyshev) de modo a estabelecer sua aplicabilidade na construção de conjuntos de base.

No que diz respeito à utilização de regras compostas, é interessante realizar um estudo com os métodos de Newton–Cotes, mais simples do que os métodos gaussianos e por já existirem algumas modificações à série *even-tempered* que podem ser vistas como regras compostas. A primeira delas é a série *well-tempered* proposta por Huzinaga,⁵³

$$\alpha_k = \mu \lambda^{k-1} \left[1 + \gamma \left(\frac{k}{n} \right)^\delta \right], \quad k = 1, \dots, n \quad (1.81)$$

em que n é o número de funções primitivas e μ , λ , γ e δ são parâmetros a serem ajustados. O ajuste de parâmetros é usualmente feito variacionalmente, embora não haja restrições ao uso de métodos não-variacionais. A aplicação original desta série envolve bases de expoentes compartilhados entre as

simetrias, mas observam-se melhoras significativas nos resultados com bases que utilizam diferentes conjuntos de parâmetros para cada simetria. Bases obtidas com a série *well-tempered* também apresentam resultados bastante satisfatórios, sendo superiores aos obtidos com a série *even-tempered* para bases pequenas. Esta melhora deve-se à inclusão do termo entre colchetes em (1.81), que permite uma liberdade no espaçamento entre os expoentes e a inclusão de maior número de expoentes na região nuclear, em comparação à série *even-tempered*. Além da série *well-tempered* existem outras tentativas de flexibilizar a série *even-tempered* descritas na literatura e todas tem como característica fundamental a tentativa de se expandir o expoente, ou o seu logaritmo, como um polinômio. Estas fórmulas alternativas, introduzidas por Klobukowski,⁵⁴ também contém parâmetros $\{c_{i,l}\}$ ajustáveis para a simetria l e são escritas como

$$\begin{aligned}\alpha_{1,l} &= c_{1,l}c_{2,l} \\ \alpha_{k,l} &= \alpha_{k-1,l}c_{2,l}[1 + c_{3,l}(k-1) + c_{4,l}(k-1)^2],\end{aligned}\tag{1.82}$$

$$\begin{aligned}\alpha_{1,l} &= c_{1,l}c_{2,l} \\ \alpha_{k,l} &= \alpha_{k-1,l}a_{2,l}[1 + c_{3,l}(k-1) + c_{4,l}(k-1)^2 + c_{5,l}(k-1)^3] \text{ e}\end{aligned}\tag{1.83}$$

$$\alpha_{k,l} = \exp(c_{1,l} + c_{2,l}k + c_{3,l}k^2 + c_{4,l}k^3 + c_{5,l}k^4)\tag{1.84}$$

com $k = 2, \dots, n$. Nota-se que os resultados são tanto melhores que os da série *well-tempered* quanto maior é o grau do polinômio em k , e os melhores resultados são obtidos com a fórmula (1.84). Se utilizadas na discretização integral, tanto a série *well-tempered* como as fórmulas introduzidas por Klobukowski podem ser classificadas como métodos de Newton–Cotes, a exemplo de (1.69).

Tendo em vista a melhoria na qualidade das bases quando utilizam-se fórmulas como (1.82 - 1.84) e (1.81) na determinação das abcissas, a seguinte pergunta torna-se importante: será possível obter fórmulas que, para um dado número de parâmetros, forneçam resultados ainda melhores do que os de (1.82) e (1.84)? Neste trabalho pretende-se buscar uma resposta a essa pergunta, e para tanto algumas séries geométricas, dadas por

$$\ln \alpha_{k,l} = c_{1,l} + c_{2,l}k + c_{3,l}k^3 + c_{4,l}k^5,\tag{1.85}$$

$$\ln \alpha_{k,l} = c_{1,l} + c_{2,l}k + c_{3,l}k^2 + c_{4,l}k^4 \text{ e}\tag{1.86}$$

$$\ln \alpha_{k,l} = c_{1,l} + c_{2,l}k + c_{3,l}k^2 + c_{4,l}k^3 + c_{5,l}k^5\tag{1.87}$$

com $k = 2, \dots, n$, serão avaliadas. As séries (1.85) e (1.86), por conterem quatro parâmetros, podem ser consideradas equivalentes às séries *well-tempered* e (1.82), enquanto a série (1.87), equivalente a (1.84), buscam avaliar o efeito da inclusão de termos de ordens mais altas na correção da série *even-tempered*, mantendo o mesmo número máximo de parâmetros ajustáveis utilizado por Klobukowski.⁵⁴ Além destas, a expressão

$$\ln \alpha_{k,l} = \sum_{i=1}^n c_{i,l}k^{i-1}, \quad n > 5\tag{1.88}$$

também será testada, de modo a avaliar se a truncagem dos polinômios em quatro ou cinco termos gera erros significativos nos valores de energia. Estas fórmulas podem ser vistas como o caso mais geral de uma composição de regras do trapézio, mostrado em (1.69).

Capítulo 2

Objetivos

Considerando que métodos de integração numérica diferentes da regra do trapézio composta tem sido pouco utilizados na discretização das equações do MCG–HF, e que a escolha do método mais adequado no processo de integração numérica pode diminuir significativamente o erro associado à discretização, os objetivos deste trabalho são

- Estudar alternativas à série *even-tempered* na obtenção de abcissas para o método de discretização integral otimizada. Este estudo consistiu da avaliação de fórmulas geradoras baseadas nos métodos gaussianos, em particular os de Gauss–Legendre, Gauss–Chebyshev, Gauss–Hermite e Gauss–Laguerre, e de fórmulas baseadas em métodos de Newton–Cotes compostos, como as séries geométricas (1.85-1.87);
- Avaliar o uso das funções peso discretas para aproximar funções peso contínuas e, posteriormente, utilizá-las em cálculos atômicos. A aproximação foi obtida por meio de ajustes e, portanto, torna-se importante também avaliar algumas famílias de funções para o ajuste.
- Além destes objetivos, relacionados diretamente com o método da coordenada geradora, o terceiro objetivo foi obter bases STO–nG através da discretização das representações integrais de funções STO em termos de funções gaussianas.

Este trabalho divide-se da seguinte forma: no capítulo 3 é apresentada a avaliação de diferentes métodos para a obtenção de abcissas e sua comparação com alguns resultados utilizando a série *even-tempered*. A seguir, no capítulo 4, o ajuste de curvas sobre funções peso e sua aplicabilidade em cálculos eletrônicos é abordado. No capítulo 5, a obtenção de bases STO–nG é apresentada, e no capítulo 6 apresentamos as conclusões finais deste trabalho, bem como perspectivas para futuros trabalhos.

Capítulo 3

Avaliação de Quadraturas

Neste capítulo apresentamos a parte principal deste trabalho: a avaliação da aplicabilidade de diversas fórmulas geradoras de expoentes na construção de conjuntos de base atômicos, desenvolvidos primariamente para cálculos Hartree-Fock.

3.1 Procedimento Computacional

3.1.1 Discretização com Quadraturas Gaussianas

Foram avaliadas quatro quadraturas gaussianas na construção de conjuntos de base para cálculos atômicos: Gauss-Legendre, Gauss-Chebyshev, Gauss-Hermite e Gauss-Laguerre. Os conjuntos de base foram construídos a partir das abscissas de cada quadratura, obtidas com um programa escrito pelo candidato em linguagem C⁵⁵ utilizando rotinas numéricas em C disponíveis na literatura,⁵⁶ sendo as abscissas correspondem aos zeros dos polinômios correspondentes.

As abscissas de cada método foram utilizadas como expoentes de funções gaussianas primitivas. Como os expoentes devem ser números positivos e as quadraturas de Gauss-Chebyshev, Gauss-Legendre e Gauss-Hermite possuem (ou podem possuir) limites inferiores de integração negativos, foi necessário, para estas quadraturas, aplicar um pré-processamento nos conjuntos de abscissas antes de sua utilização nos cálculos atômicos. Este pré-processamento consiste em considerar a integração em Ω , produzindo um conjunto de abscissas $\{\Omega_i\}$, que é convertido para um conjunto de expoentes $\{\alpha_i\}$ através de (1.79). Note-se que este pré-processamento, no caso das quadraturas de Gauss-Legendre e Gauss-Chebyshev, é mais eficiente que a integração em $\{\alpha_i\}$, por evitar problemas de dependência linear, bem como permite que os expoentes mais próximos de zero sejam melhor descritos.

Cada um dos métodos foi primeiramente estudado de forma exploratória, com a execução de cálculos com bases de tamanhos variados e, no caso das quadraturas de Gauss-Legendre e Gauss-Chebyshev, utilizando diferentes intervalos de integração. As bases construídas nesta primeira etapa foram do tipo (NsNp), onde N é o número de pontos da quadratura. Desse modo, um ponto equivale a um expoente e, portanto, a uma primitiva s e três primitivas p. Para a quadratura de Gauss-Laguerre foram montadas bases com 5, 6, 7, 8 e 9 pontos e para a de Gauss-Hermite foram montadas bases com 10, 12, 15, 18 e 20 pontos. Para as quadraturas de Gauss-Legendre e Gauss-Chebyshev foram utilizadas quadraturas de 18, 21 e 23 pontos. Para as duas últimas quadraturas foram escolhidos também cinco intervalos de integração, com o limite inferior para os conjuntos de expoentes s e p mantido fixo em $\Omega_0 = -3.5$ e o limite superior fixado em $\Omega_k = 8.6, 10.0, 11.4, 12.8$ e 14.2 , para todos os átomos. Esta escolha, embora arbitrária, engloba aproximadamente a faixa de expoentes onde as funções peso atômicas são diferentes

de zero.

Após a fase exploratória o trabalho concentrou-se no estudo do efeito da otimização dos limites de integração na qualidade das bases obtidas com as quadraturas de Gauss–Legendre e Gauss–Chebyshev. O método de otimização utilizado foi o simplex, sendo o otimizador baseado em um algoritmo descrito na literatura,⁵⁶ implementado pelo candidato na linguagem Perl.⁵⁷ utilizando-se o critério da minimização da energia total. Na primeira etapa deste estudo a otimização foi feita ainda para bases do tipo (NsNp), e os limites de integração eram mantidos iguais para os conjuntos s e p. Em uma segunda etapa, também com bases (NsNp), foi permitida a otimização dos conjuntos s e p de forma independente. Por fim, foram feitas otimizações independentes para os conjuntos s e p utilizando bases (NsMp), $N > M$. Para as bases (NsNp) foram utilizados 16, 17, 18, 19, 20 e 21 pontos, enquanto que para as bases (NsMp) foram estudados os conjuntos 14s8p, 15s9p, 16s10p, 17s11p e 18s12p para os átomos do segundo período e 16s10p, 17s11p, 18s12p, 19s13p e 20s14p para os elementos do terceiro período. Para os átomos com orbitais s ou orbitais p completamente preenchidos foram executados cálculos RHF, enquanto que para átomos com conjuntos de orbitais p parcialmente preenchidos foram executados cálculos MCSCF utilizando os orbitais p de valência como orbitais ativos e seus elétrons como elétrons ativos para garantir a mesma ocupação nos orbitais p_x , p_y e p_z . No caso dos átomos N e P não foram executados cálculos MCSCF pois nestes casos o método ROHF já fornece orbitais p com mesma ocupação. Assim, para os átomos Li, Na, N e P foram executados cálculos ROHF. Todos os cálculos foram executados com o pacote GAMESS,⁵⁸ versões 1998, 1999 e 2000.

3.1.2 Discretização com Séries Geométricas

A discretização utilizando séries geométricas consistiu na determinação de um conjunto de parâmetros $\{c_{i,l}\}$ que forneçam um conjunto de expoentes ótimos, ou seja, um conjunto de expoentes que minimize a energia atômica para um determinado conjunto de base. Os parâmetros determinados através da otimização simplex utilizando o mesmo otimizador mencionado para as quadraturas gaussianas. Como as séries avaliadas são definidas em Ω , a integração foi feita neste conjunto e as abscissas foram posteriormente convertidas em um conjunto de expoentes, de modo análogo ao que ocorre com as quadraturas de Gauss–Legendre e Gauss–Chebyshev.

As séries (1.85-1.87) foram avaliadas para todos os elementos dos três primeiros períodos da tabela periódica. Para cada uma destas séries foram construídos conjuntos de base (NsMp) de tamanhos iguais aos das bases construídas utilizando quadraturas gaussianas, de modo a permitir uma comparação direta entre os conjuntos. Foram também construídos conjuntos menores (10s4p, 11s5p, 12s6p, 13s7p para os elementos B–Ne e 13s7p, 14s8p para os elementos Na–Ar) e um conjunto 21s15p para os elementos Na–Ar para a comparação entre as séries geométricas. A série (1.88), por sua vez, foi avaliada apenas para Be, sendo construídas bases 2s-8s. Os cálculos SCF seguiram o mesmo procedimento descrito para as quadraturas gaussianas.

3.2 Resultados e Discussão

3.2.1 Discretização Utilizando Quadraturas Gaussianas

Nesta seção são apresentados os resultados de cálculos Hartree–Fock utilizando as quadraturas de Gauss–Laguerre, Gauss–Legendre, Gauss–Hermite e Gauss–Chebyshev como geradores dos conjuntos de base. Estas quadraturas foram submetidas a uma análise exploratória inicial que buscava determinar qual destes métodos é o mais adequado para a integração das equações MCG–HF. Esta análise

foi iniciada com a avaliação da quadratura de Gauss–Laguerre, e os resultados são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Valores de energia em hartrees resultantes da utilização da quadratura de Gauss–Laguerre como agente de discretização.

Átomo	Número de Primitivas					Hartree–Fock ⁵⁹
	5	6	7	8	9	
He	-2.83253285	-2.84364359	-2.84468047	-2.84968860	-2.85076202	-2.86167999
Li	-6.91859353	-7.09940609	-7.18967314	-7.25813236	-7.29961467	-7.43272692
Be	-13.7993252	-14.0832110	-14.2411550	-14.3429424	-14.4084056	-14.5730231
B	-23.1292581	-23.5794016	-23.8639456	-24.0405616	-24.1629596	-24.5290607
C	-34.8318810	-35.6505461	-36.2038106	-36.5651290	-36.8269588	-37.6886189
N	-49.0546335	-50.4822180	-51.4831202	-52.1654181	-52.6692645	-54.4009345
O	-65.7841670	-68.0607781	-69.6977613	-70.8485253	-71.7082083	-74.8093984
F	-85.3481958	-88.7032514	-91.1642245	-92.9424352	-94.2848712	-99.4093493
Ne	-107.935530	-112.588667	-116.060773	-118.632672	-120.596209	-128.547098
Na	-132.406757	-138.713093	-143.491757	-147.120917	-149.931557	-161.858911
Mg	-159.662229	-167.766583	-174.113370	-178.938741	-182.717236	-199.614636
Al	-189.620167	-199.721260	-207.782421	-213.937370	-218.801525	-241.876707
Si	-222.180684	-234.602077	-244.374380	-252.040092	-258.156769	-288.854362
P	-257.255525	-272.097373	-283.874005	-293.248519	-300.801950	-340.718781
S	-294.540136	-312.153525	-326.193328	-337.493579	-346.680699	-397.504896
Cl	-334.295128	-354.945457	-371.517140	-384.957917	-395.971750	-459.482072
Ar	-376.540898	-400.530366	-419.909301	-435.707136	-448.739402	-526.817512

Analisando estes resultados perceber-se que esta quadratura apresenta resultados pobres para os cálculos atômicos, o que pode estar associado ao espaçamento entre os expoentes. Para esta quadratura, à medida que o número de pontos é aumentado, os valores das abcissas tendem a se aproximar rapidamente, principalmente para expoentes pequenos. Este comportamento tem duas implicações: primeiramente a malha de expoentes não é amostrada de modo adequado e, em segundo lugar, a tendência de aproximação dos expoentes cria problemas de dependência linear na base para conjuntos de dez ou mais pontos.

A segunda quadratura avaliada foi a de Gauss–Hermite. Com esta quadratura já é possível obter bases um pouco maiores do que aquelas com a de Gauss–Laguerre sem os problemas de dependência linear, talvez devido ao pré-processamento das abcissas. Como mencionado anteriormente esta quadratura, por ser definida no intervalo $-\infty < z < \infty$, apresentará abcissas negativas, que não podem ser utilizadas diretamente em um cálculo atômico. Este inconveniente pode ser vencido considerando-se que as abcissas são o logaritmo dos expoentes, ou seja, pontos do conjunto $\{\Omega\}$.

Durante o trabalho, descobrimos que este pré-processamento implica uma melhora na distribuição dos expoentes, em que os expoentes pequenos eram mais espaçados. Devido à possibilidade de utilizar-se bases maiores com esta quadratura observa-se uma melhora significativa das energias calculadas em relação aos resultados com a quadratura de Gauss–Laguerre, embora estes resultados ainda sejam inadequados se comparados com o limite Hartree–Fock.⁵⁹ Os resultados são apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Valores de energia em hartrees resultantes da utilização da quadratura de Gauss–Hermite como agente de discretização.

Átomo	Número de Primitivas					Hartree–Fock ⁵⁹
	10	12	15	18	20	
He	-2.85692717	-2.85926109	-2.86071523	-2.86126033	-2.86142969	-2.86167999
Li	-7.39426576	-7.41281384	-7.42465428	-7.42918139	-7.43060301	-7.43272692
Be	-14.4108535	-14.4871950	-14.5375532	-14.5572715	-14.5635410	-14.5730231
B	-24.0555695	-24.2724999	-24.4207318	-24.4180570	-24.4373586	-24.5290607
C	-36.5846303	-37.0753844	-37.4235652	-37.5678086	-37.6150576	-37.6886189
N	-52.1931805	-53.1429652	-53.8435823	-54.1431316	-54.2429395	-54.4009345
O	-70.8557597	-72.4986598	-73.7590533	-74.3159258	-74.5048733	-74.8093984
F	-92.9008518	-95.5100209	-97.5901923	-98.5406313	-98.8693219	-99.4093493
Ne	-118.510503	-122.389623	-125.598763	-127.115292	-127.650195	-128.547098
Na	-147.097042	-152.598586	-157.310612	-159.612153	-160.440350	-161.858911
Mg	-178.771972	-186.262975	-192.892629	-196.236655	-197.464494	-199.614636
Al	-213.470637	-223.319145	-232.307830	-236.984951	-238.737213	-241.876707
Si	-251.260339	-263.840019	-275.656874	-281.991960	-284.413183	-288.854362
P	-292.182613	-307.868939	-323.003077	-331.351508	-334.605377	-340.718781
S	-336.144634	-355.316297	-374.272811	-385.017734	-389.286605	-397.504896
Cl	-383.302090	-406.339205	-429.632142	-443.179236	-448.662482	-459.482072
Ar	-433.706674	-460.994904	-489.146131	-505.920796	-512.833831	-526.817512

Após a avaliação das duas quadraturas onde o intervalo de integração foi mantido inalterado partiu-se para a avaliação das quadraturas de Gauss–Chebyshev e Gauss–Legendre, onde a variação dos intervalos foi estudada. Além dos intervalos apresentados nas tabelas 3.3 (para a quadratura de Gauss–Chebyshev) e 3.4 (para a quadratura de Gauss–Legendre), foram testados também os intervalos $[-3.5, 5.8]$ e $[-3.5, 7.2]$ para ambas as quadraturas. No entanto, devido à presença de problemas de dependência linear estes conjuntos foram descartados.

Percebe-se da tabela 3.3 que a quadratura de Gauss–Chebyshev apresenta uma melhora significativa em relação às quadraturas de Gauss–Laguerre e Gauss–Hermite. A mudança de variáveis na integração permite uma maior flexibilidade na descrição do espaço de expoentes, que se traduziu em resultados já comparáveis, em certos casos, com o limite Hartree–Fock. Dentre os intervalos de integração estudados, o intervalo $[-3.5, 11.4]$ é aquele que fornece os resultados mais próximos do limite Hartree–Fock para conjuntos de base de 23 pontos. Foram verificados problemas de dependência linear para algumas bases de 21 e 23 pontos, e estas foram descartadas. Para bases de 18 pontos e menores, os resultados são geralmente ruins, quando comparados com as bases de 21 e 23 pontos.

Tabela 3.3: Valores de energia em hartrees resultantes da utilização da quadratura de Gauss–Chebyshev como agente de discretização, variando-se o número de pontos (n) e os limites de integração

Átomo	n	$[-3.5, 8.6]$	$[-3.5, 10.0]$	$[-3.5, 11.4]$	$[-3.5, 12.8]$	$[-3.5, 14.2]$
He	18	-2.86167346	-2.86165760	-2.86161120	-2.86150792	-2.86130976
	21	–	-2.86167836	-2.86167419	-2.86166274	-2.86163717
	23	–	–	-2.86167888	-2.86167629	-2.86166989
Li	18	-7.43267829	-7.43258833	-7.43230781	-7.43165149	-7.43048940
	21	–	-7.43271371	-7.43268665	-7.43261150	-7.43245360
	23	–	–	-7.43271753	-7.43270046	-7.43265829

Continua na próxima página

Tabela 3.3: Valores de energia em hartrees resultantes da utilização da quadratura de Gauss-Chebyshev como agente de discretização(cont.)

Atomo	n	$[-3.5, 8.6]$	$[-3.5, 10.0]$	$[-3.5, 11.4]$	$[-3.5, 12.8]$	$[-3.5, 14.2]$
Be	18	-14.5728764	-14.5725572	-14.5716238	-14.5698780	-14.5659363
	21	-	-14.5729845	-14.5728912	-14.5726604	-14.5720801
	23	-	-	-14.5729979	-14.5729353	-14.5727831
B	18	-24.5286375	-24.5281121	-24.5257629	-24.5206569	-24.5139465
	21	-	-24.5289633	-24.5287488	-24.5280590	-24.5268856
	23	-	-	-24.5289893	-24.5288484	-24.5284725
C	18	-37.6877941	-37.6864801	-37.6832178	-37.6726042	-37.6548563
	21	-	-37.6884018	-37.6880146	-37.6867531	-37.6836657
	23	-	-	-37.6884877	-37.6881321	-37.6874512
N	18	-54.3993895	-54.3973510	-54.3908177	-54.3777625	-54.3417322
	21	-	-54.4005819	-54.3997278	-54.3979419	-54.3925789
	23	-	-	-54.4006850	-54.4001412	-54.3985820
O	18	-74.8064733	-74.8046146	-74.7917074	-74.7740899	-74.7267357
	21	-	-74.8087911	-74.8075582	-74.8040664	-74.7975489
	23	-	-	-74.8089556	-74.8081792	-74.8056334
F	18	-99.4044513	-99.4025450	-99.3841421	-99.3512066	-99.3009832
	21	-	-99.4083068	-99.4069032	-99.4006533	-99.3916500
	23	-	-	-99.4087198	-99.4073077	-99.4041865
Ne	18	-128.539562	-128.536531	-128.515526	-128.457075	-128.396412
	21	-	-128.545532	-128.543620	-128.535075	-128.519212
	23	-	-	-128.546255	-128.543931	-128.539850
Na	18	-161.847459	-161.843053	-161.819183	-161.732740	-161.634364
	21	-	-161.856725	-161.853637	-161.843664	-161.816824
	23	-	-	-161.857687	-161.854590	-161.848036
Mg	18	-199.597325	-199.592873	-199.561245	-199.453242	-199.281767
	21	-	-199.611602	-199.606991	-199.595270	-199.556491
	23	-	-	-199.612832	-199.609192	-199.598570
Al	18	-241.851038	-241.848781	-241.801014	-241.681229	-241.411308
	21	-	-241.872370	-241.866446	-241.850831	-241.802336
	23	-	-	-241.874173	-241.869816	-241.854447
Si	18	-288.817381	-288.819970	-288.746670	-288.617880	-288.249431
	21	-	-288.848184	-288.841330	-288.818484	-288.763810
	23	-	-	-288.851038	-288.845280	-288.825445
P	18	-340.666826	-340.676812	-340.572527	-340.420101	-339.975875
	21	-	-340.710204	-340.702743	-340.668771	-340.609601
	23	-	-	-340.714546	-340.706515	-340.683025
S	18	-397.433811	-397.451777	-397.319402	-397.112161	-396.616516
	21	-	-397.493219	-397.485419	-397.437292	-397.368961
	23	-	-	-397.499542	-397.488213	-397.461938
Cl	18	-459.387413	-459.411565	-459.260158	-458.962874	-458.421297
	21	-	-459.466503	-459.457974	-459.395532	-459.305549
	23	-	-	-459.475358	-459.459697	-459.430240
Ar	18	-526.694058	-526.722388	-526.560338	-526.147198	-525.536505
	21	-	-526.797311	-526.786517	-526.712666	-526.584035
	23	-	-	-526.809086	-526.788527	-526.752948

A partir da tabela 3.4 constata-se que o método de Gauss-Legendre possui um comportamento

semelhante ao da quadratura de Gauss–Chebyshev, apresentando inclusive resultados um pouco melhores. Como nos resultados da quadratura de Gauss–Chebyshev, as bases para alguns dos intervalos para bases de 18 e 21 pontos apresentam problemas de dependência linear e foram excluídas do conjunto. Os melhores resultados de energia também são obtidos no intervalo $[-3.5, 11.4]$, com conjuntos de 23 pontos.

Tabela 3.4: Valores de energia em hartrees resultantes da utilização da quadratura de Gauss–Legendre como agente de discretização, variando-se o número de pontos (n) e os limites de integração.

Átomo	n	$[-3.5, 8.6]$	$[-3.5, 10.0]$	$[-3.5, 11.4]$	$[-3.5, 12.8]$	$[-3.5, 14.2]$
He	18	-2.86167541	-2.86166572	-2.86163472	-2.86156304	-2.86142245
	21	-2.86167869	-2.86167890	-2.86167617	-2.86166831	-2.86165028
	23	–	–	-2.86167926	-2.86167749	-2.86167299
Li	18	-7.43268667	-7.43262987	-7.43243272	-7.43197847	-7.43116995
	21	-7.43271304	-7.43271525	-7.43269616	-7.43264351	-7.43253037
	23	–	–	-7.43271869	-7.43270610	-7.43267496
Be	18	-14.5729082	-14.5727134	-14.5721109	-14.5708119	-14.5677675
	21	-14.5729749	-14.5729955	-14.5729367	-14.5727714	-14.5723416
	23	–	–	-14.5730060	-14.5729621	-14.5728579
B	18	-24.5287232	-24.5284292	-24.5267504	-24.5233812	-24.5182979
	21	-24.5289095	-24.5289912	-24.5288432	-24.5283798	-24.5275321
	23	–	–	-24.5290121	-24.5289159	-24.5286308
C	18	-37.6879043	-37.6872188	-37.6848491	-37.6769971	-37.6651919
	21	-37.6882423	-37.6884570	-37.6882144	-37.6872675	-37.6851560
	23	–	–	-37.6885265	-37.6882829	-37.6877997
N	18	-54.3995536	-54.3984662	-54.3941827	-54.3837655	-54.3573722
	21	-54.4001112	-54.4006577	-54.4001197	-54.3988230	-54.3947274
	23	–	–	-54.4007645	-54.4003617	-54.3992865
O	18	-74.8067534	-74.8060347	-74.7973321	-74.7843694	-74.7458965
	21	-74.8077907	-74.8089208	-74.8081018	-74.8057507	-74.8005144
	23	–	–	-74.8090893	-74.8085421	-74.8066298
F	18	-99.4047854	-99.4046288	-99.3915682	-99.3690600	-99.3265521
	21	-99.4064509	-99.4085183	-99.4076155	-99.4032597	-99.3966021
	23	–	–	-99.4088946	-99.4079465	-99.4054968
Ne	18	-128.539825	-128.539806	-128.524490	-128.483809	-128.436039
	21	-128.542175	-128.545806	-128.544687	-128.538410	-128.527413
	23	–	–	-128.546486	-128.544880	-128.541838
Na	18	-161.847591	-161.847855	-161.830651	-161.768019	-161.697709
	21	-161.850930	-161.857038	-161.855277	-161.847746	-161.828822
	23	–	–	-161.858029	-161.855803	-161.851192
Mg	18	-199.597359	-199.599290	-199.577305	-199.495914	-199.375740
	21	-199.602262	-199.611980	-199.609333	-199.600600	-199.572110
	23	–	–	-199.613343	-199.610686	-199.603214
Al	18	-241.850971	-241.856723	-241.824457	-241.731414	-241.536403
	21	-241.858198	-241.872871	-241.869507	-241.858266	-241.821139
	23	–	–	-241.874868	-241.871744	-241.860631
Si	18	-288.817199	-288.829267	-288.780071	-288.679972	-288.401795
	21	-288.827488	-288.848860	-288.845132	-288.829142	-288.785883
	23	–	–	-288.851919	-288.84789	-288.833123
P	18	-340.666482	-340.687709	-340.616554	-340.502662	-340.154737

Continua na próxima página

Tabela 3.4: Valores de energia resultantes da utilização da quadratura de Gauss–Legendre como agente de discretização(cont.)

Átomo	n	$[-3.5, 8.6]$	$[-3.5, 10.0]$	$[-3.5, 11.4]$	$[-3.5, 12.8]$	$[-3.5, 14.2]$
S	21	-340.680721	-340.711108	-340.707283	-340.683789	-340.636382
	23	–	–	-340.715645	-340.710111	-340.692103
	18	-397.433005	-397.465548	-397.372915	-397.223897	-396.828929
	21	-397.452195	-397.494426	-397.490804	-397.457164	-397.404295
	23	–	–	-397.500885	-397.493188	-397.472577
Cl	18	-459.385571	-459.430152	-459.322082	-459.109320	-458.680613
	21	-459.410565	-459.468033	-459.464686	-459.419874	-459.354060
	23	–	–	-459.476975	-459.466354	-459.443322
Ar	18	-526.690559	-526.747588	-526.631351	-526.330012	-525.858472
	21	-526.722176	-526.799086	-526.795403	-526.740779	-526.649467
	23	–	–	-526.811075	-526.796945	-526.770106

Destes resultados constata-se que os melhores métodos são os de Gauss–Chebyshev e de Gauss–Legendre e, portanto, nossa atenção será centrada neles. Embora os resultados para estes métodos sejam comparáveis ao limite Hartree–Fock, as melhores bases ainda requerem um grande número de primitivas. Este fato resulta das restrições impostas aos limites de integração, que são os mesmos para todos os elementos, e as bases podem ser melhoradas sensivelmente com a otimização destes limites.

Os conjuntos de base otimizados podem ser definidos de três maneiras: na primeira, pode-se considerar bases do tipo (NsNp) e otimizar os expoentes de forma a compartilhá-los entre as diferentes simetrias. Em segundo lugar, pode-se variar os limites de integração de forma independente para as malhas s e p . Por fim, pode-se definir bases do tipo (NsMp), $N > M$, em que as malhas s e p também são variadas de forma independente. A tabela 3.5 resume os resultados para os dois primeiros procedimentos, enquanto a tabela 3.6 resume os resultados para o terceiro procedimento. Uma forma concisa de expressar a diferença de energia para uma dada base e a energia no limite Hartree–Fock é através da grandeza ΔE , expressa em $\mu\text{hartrees}$ e definida como

$$\Delta E = E_b - E_e, \quad (3.1)$$

em que E_b é a energia da base e E_e o valor do limite Hartree–Fock obtido por Bunge e colaboradores.⁵⁹ Esta notação será utilizada nas tabelas subsequentes.

Tabela 3.5: Valores de energia (E) em hartrees e ΔE em $\mu\text{hartrees}$ para a otimização dos intervalos de integração das quadraturas de Gauss–Legendre e Gauss–Chebyshev, utilizadas na construção de bases NsNp. As otimizações foram feitas (A) mantendo os limites das malhas s e p iguais; e (B) permitindo que as malhas s e p fossem variadas de forma independente.

Gauss–Legendre						Gauss–Chebyshev					
		A		B		A		B			
N		E	ΔE	E	ΔE	E	ΔE	E	ΔE		
16	He	-2.861677	3	–	–	-2.861676	3	–	–		
17		-2.861678	1	–	–	-2.861678	2	–	–		
18		-2.861679	0	–	–	-2.861679	1	–	–		
19		-2.861679	0	–	–	-2.861679	0	–	–		

Continua na próxima página

Tabela 3.5: Valores de energia e ΔE para para resultantes da utilização da quadratura de Gauss-Chebyshev como agente de discretização(cont.)

N		Gauss-Legendre				Gauss-Chebyshev			
		A		B		A		B	
		E	ΔE	E	ΔE	E	ΔE	E	ΔE
20		-2.861680	0	—	—	-2.861680	0	—	—
21		-2.861680	0	—	—	-2.861680	0	—	—
16	Li	-7.432616	110	—	—	-7.432599	127	—	—
17		-7.432663	64	—	—	-7.432652	75	—	—
18		-7.432689	38	—	—	-7.432683	44	—	—
19		-7.432705	22	—	—	-7.432701	25	—	—
20		-7.432714	13	—	—	-7.432712	15	—	—
21		-7.432719	8	—	—	-7.432718	9	—	—
16	Be	-14.572792	230	—	—	-14.572756	267	—	—
17		-14.572885	138	—	—	-14.572862	161	—	—
18		-14.572942	81	—	—	-14.572930	93	—	—
19		-14.572976	46	—	—	-14.572969	53	—	—
20		-14.572995	28	—	—	-14.572990	32	—	—
21		-14.573006	17	—	—	-14.573003	19	—	—
16	B	-24.528621	440	-24.528702	359	-24.528547	513	-24.528664	397
17		-24.528789	272	-24.528843	218	-24.528747	314	-24.528810	251
18		-24.528904	156	-24.528934	127	-24.528882	178	-24.528899	162
19		-24.528969	92	-24.528904	157	-24.528954	106	-24.528851	210
20		-24.529003	58	-24.528964	97	-24.528853	208	-24.528877	184
21		-24.529026	35	-24.528793	268	-24.528776	285	-24.528739	322
16	C	-37.687931	687	-37.688096	523	-37.687814	804	-37.687943	675
17		-37.688195	423	-37.688304	315	-37.688132	487	-37.688221	397
18		-37.688378	241	-37.688433	186	-37.688343	275	-37.688364	254
19		-37.688475	144	-37.688512	107	-37.688452	167	-37.688472	146
20		-37.688528	90	-37.688474	145	-37.688293	326	-37.688210	408
21		-37.688565	54	-37.688108	511	-37.684558	4061	-37.687968	650
16	N	-54.399933	1000	-54.400212	722	-54.399761	1172	-54.400097	837
17		-54.400322	611	-54.400497	437	-54.400232	701	-54.400425	509
18		-54.400587	347	-54.400677	257	-54.400536	397	-54.400639	295
19		-54.400724	209	-54.400786	148	-54.400690	244	-54.400656	278
20		-54.400802	131	-54.400795	139	-54.400783	150	-54.400541	393
21		-54.400856	77	-54.400213	721	-54.400846	88	-54.398569	2365
16	O	-74.807869	1528	-74.808446	952	-74.807611	1787	-74.808295	1103
17		-74.808485	912	-74.808820	578	-74.808357	1040	-74.808726	672
18		-74.808876	521	-74.809059	339	-74.808797	600	-74.809007	391
19		-74.809074	324	-74.809201	197	-74.809021	376	-74.809021	377
20		-74.809198	199	-74.809022	375	-74.809171	226	-74.807380	2018
21		-74.809281	116	-74.808137	1260	-74.809265	133	-74.806198	3200

Continua na próxima página

Tabela 3.5: Valores de energia e ΔE para para resultantes da utilização da quadratura de Gauss-Chebyshev como agente de discretização(cont.)

N		Gauss-Legendre				Gauss-Chebyshev			
		A	ΔE	B	ΔE	A	ΔE	B	ΔE
		E		E		E		E	
16	F	-99.407216	2133	-99.408032	1317	-99.406863	2486	-99.407936	1413
17		-99.408098	1250	-99.408621	728	-99.407925	1423	-99.408487	862
18		-99.408625	723	-99.408965	384	-99.408512	836	-99.408847	502
19		-99.408625	723	-99.409042	307	-99.408822	527	-99.408863	486
20		-99.409074	275	-99.408526	823	-99.409037	312	-99.406717	2632
21		-99.409187	161	-99.407944	1405	-99.409164	185	-99.405994	3355
16	Ne	-128.544282	2815	-128.545576	1522	-128.543826	3272	-128.545334	1764
17		-128.545467	1631	-128.546171	927	-128.545241	1857	-128.546021	1077
19		-128.546143	955	-128.546555	543	-128.545992	1105	-128.546468	630
19		-128.546495	603	-128.546780	318	-128.546402	696	-128.546453	645
20		-128.546738	360	-128.546793	305	-128.546691	406	-128.543704	3394
21		-128.546885	213	-128.544748	2350	-128.546854	244	-128.540582	6516
16	Na	-161.843369	15541	-161.844922	13989	-161.841221	17690	-161.842981	15930
17		-161.850024	8886	-161.851150	7761	-161.848856	10054	-161.850134	8777
18		-161.853169	5742	-161.853832	5079	-161.852315	6596	-161.853044	5867
19		-161.855190	3720	-161.855580	3331	-161.854726	4185	-161.855051	3860
20		-161.856686	2224	-161.856929	1982	-161.856380	2531	-161.854782	4129
21		-161.857391	1519	-161.856025	2886	-161.857174	1737	-161.850550	8361
16	Mg	-199.596731	17904	-199.598783	15853	-199.594130	20505	-199.596434	18202
17		-199.604378	10257	-199.605771	8865	-199.603018	11617	-199.603525	11111
19		-199.608219	6416	-199.609058	5578	-199.607249	7386	-199.607934	6701
19		-199.610407	4228	-199.610868	3768	-199.609860	4775	-199.610314	4321
20		-199.612156	2479	-199.612406	2230	-199.611820	2815	-199.610136	4499
21		-199.612991	1644	-199.611039	3597	-199.612746	1890	-199.604372	10263
16	Al	-241.854291	22416	-241.861051	15656	-241.851089	25618	-241.858491	18216
17		-241.863806	12900	-241.867197	9510	-241.862098	14609	-241.865975	10732
19		-241.864738	11969	-241.871201	5506	-241.867260	9447	-241.870380	6327
19		-241.871347	5360	-241.872890	3817	-241.870665	6042	-241.871917	4790
20		-241.873503	3204	-241.874103	2604	-241.873065	3642	-241.864723	11984
21		-241.874537	2170	-241.870951	5756	-241.874224	2483	-241.857892	18815
16	Si	-288.829356	25005	-288.838296	16066	-288.825625	28736	-288.835654	18708
17		-288.839896	14465	-288.844066	10296	-288.837983	16378	-288.842710	11652
18		-288.845435	8926	-288.848588	5774	-288.844089	10272	-288.847756	6606
19		-288.848459	5902	-288.850476	3886	-288.847676	6686	-288.849425	4937
20		-288.850883	3478	-288.851515	2847	-288.850412	3949	-288.843383	10979
21		-288.852026	2335	-288.848977	5385	-288.851731	2631	-288.838773	15589
16	P	-340.691214	27566	-340.701800	16981	-340.686963	31817	-340.699038	19743
17		-340.702659	16121	-340.707606	11175	-340.700537	18243	-340.706071	12710

Continua na próxima página

Tabela 3.5: Valores de energia e ΔE para para resultantes da utilização da quadratura de Gauss-Chebyshev como agente de discretização(cont.)

Gauss–Legendre					Gauss–Chebyshev				
N		A		B		A		B	
		E	ΔE	E	ΔE	E	ΔE	E	ΔE
19		-340.709096	9684	-340.712558	6223	-340.707645	11135	-340.711681	7100
19		-340.712332	6448	-340.714731	4050	-340.711438	7342	-340.710415	8366
20		-340.714981	3799	-340.715644	3137	-340.714474	4306	-340.709554	9226
21		-340.716348	2432	-340.714575	4206	-340.715982	2798	-340.704596	14184
16	S	-397.465127	39768	-397.486636	18260	-397.466033	38862	-397.483715	21181
17		-397.486100	18795	-397.492761	12135	-397.483650	21245	-397.491017	13879
18		-397.493627	11268	-397.498096	6800	-397.491947	12948	-397.497150	7746
19		-397.497398	7497	-397.500593	4303	-397.496354	8541	-397.499193	5703
20		-397.500462	4433	-397.501479	3417	-397.499871	5024	-397.489461	15435
21		-397.502059	2836	-397.501149	3747	-397.501635	3260	-397.482954	21942
16	Cl	-459.445341	36731	-459.462289	19783	-459.436220	45852	-459.459175	22897
17		-459.460703	21368	-459.468923	13149	-459.457937	24135	-459.466960	15112
18		-459.469356	12716	-459.474621	7451	-459.467469	14603	-459.473586	8486
19		-459.473606	8465	-459.477458	4614	-459.472408	9664	-459.475429	6643
20		-459.477045	5027	-459.477765	4307	-459.476378	5694	-459.464034	18038
21		-459.478880	3192	-459.476344	5278	-459.478404	3668	-459.450859	31213
16	Ar	-526.776503	41010	-526.796010	21503	-526.770253	47259	-526.787763	29750
17		-526.793545	23968	-526.803286	14227	-526.790456	27057	-526.801955	15558
18		-526.803372	14141	-526.809350	8163	-526.801282	16230	-526.807835	9678
19		-526.808097	9416	-526.812540	4973	-526.806739	10773	-526.810446	7067
20		-526.811892	5621	-526.813509	4004	-526.811149	6363	-526.809449	8064
21		-526.813976	3536	-526.807212	10301	-526.813453	4059	-526.801038	16475

Com a otimização dos limites de integração para as quadraturas de Gauss-Legendre e Gauss-Chebyshev há uma notável melhora no desempenho de bases menores, sendo agora possível obter resultados comparáveis com os conjuntos de 23 pontos utilizando bases bem menores; via de regra, com a otimização economiza-se cerca de 20 primitivas para a quadratura de Gauss-Chebyshev e de 20 a 24 primitivas para a quadratura de Gauss-Legendre.

Percebe-se, para as otimizações envolvendo a quadratura de Gauss-Chebyshev, que o comportamento da energia com o aumento da base tende de forma suave ao limite Hartree-Fock. Para a quadratura de Gauss-Legendre a tendência de queda na energia é mais acentuada, explicando a maior economia de primitivas para este método. A tendência de aumento do intervalo de integração para ambas as quadraturas revela que a expansão para a região interna é bastante acentuada, variando de duas a três unidades de Ω , sendo a expansão na região de valência bem mais suave. Esta tendência nos limites de integração para bases $N_s N_p$ pode ser observada nas tabelas B.1 e B.2 do apêndice B. A tabela 3.5 mostra ainda que a economia de primitivas com a otimização independente dos limites de integração também é significativa, o que certamente era esperado, embora esta economia seja mais modesta do que a observada partindo-se dos intervalos fixos.

Além das bases com mesmo número de expoentes para funções s e p , é interessante construir bases que possam ser comparadas de forma mais direta com bases descritas na literatura. Desse modo,

foram escolhidos alguns conjuntos de base de tamanhos variados, para que fosse possível observar o comportamento dos métodos de Gauss–Chebyshev e Gauss–Legendre para bases mais adequadas a cálculos moleculares. Além disso, com bases do tipo (NsMp) é possível estabelecer comparações mais diretas com bases disponíveis na literatura. Estas bases são mostrados na tabela 3.6.

Tabela 3.6: Valores de energia (E) em hartrees e ΔE em μ hartrees calculados para bases NsMp utilizando as quadraturas de (a) Gauss–Legendre e (b) Gauss–Chebyshev na geração dos conjuntos de bases.

	Base	E(a)	E(b)	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b)$
B	14s8p	-24.527776	-24.527553	1285	1508
	15s9p	-24.528364	-24.528260	697	801
	16s10p	-24.528683	-24.528622	378	439
	17s11p	-24.528837	-24.528799	224	262
	18s12p	-24.528930	-24.528911	131	150
C	14s8p	-37.686546	-37.686181	2073	2438
	15s9p	-37.687515	-37.687343	1104	1276
	16s10p	-37.688030	-37.687932	589	687
	17s11p	-37.688274	-37.688215	345	404
	18s12p	-37.688420	-37.688390	199	229
N	14s8p	-54.397752	-54.397181	3182	3753
	15s9p	-54.399267	-54.398994	1667	1940
	16s10p	-54.400057	-54.399907	877	1027
	17s11p	-54.400427	-54.400339	507	595
	18s12p	-54.400646	-54.400603	288	331
O	14s8p	-74.804564	-74.803657	4834	5741
	15s9p	-74.806905	-74.806479	2493	2919
	16s10p	-74.808118	-74.807895	1280	1503
	17s11p	-74.808669	-74.808543	729	855
	18s12p	-74.808992	-74.808929	406	469
F	14s8p	-99.402321	-99.400961	7028	8388
	15s9p	-99.405778	-99.405148	3571	4201
	16s10p	-99.407547	-99.407226	1802	2123
	17s11p	-99.408339	-99.408163	1010	1186
	18s12p	-99.408794	-99.408706	555	643
Ne	14s8p	-128.537279	-128.535338	9819	11760
	15s9p	-128.542171	-128.541280	4927	5818
	16s10p	-128.544643	-128.544198	2455	2900
	17s11p	-128.545741	-128.545504	1357	1594
	18s12p	-128.546361	-128.546241	737	857
Na	16s10p	-161.843954	-161.841804	14957	17107
	17s11p	-161.850703	-161.849594	8208	9317
	18s12p	-161.853630	-161.852809	5281	6102
	19s13p	-161.855488	-161.854952	3423	3959

Continua na próxima página

Tabela 3.6: Valores de energia (E) e ΔE para bases NsMp obtidas com as quadraturas de Gauss–Legendre e Gauss–Chebyshev (cont.)

	Base	E(a)	E(b)	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b)$
	20s14p	-161.856887	-161.854748	2024	4163
Mg	16s10p	-199.597709	-199.595126	16927	19510
	17s11p	-199.605271	-199.604010	9365	10626
	18s12p	-199.608832	-199.607919	5804	6717
	19s13p	-199.610765	-199.610002	3871	4634
	20s14p	-199.612360	-199.609566	2276	5070
Al	16s10p	-241.845844	-241.510312	30863	366395
	17s11p	-241.859598	-241.857040	17109	19667
	18s12p	-241.867392	-241.865864	9315	10843
	19s13p	-241.870849	-241.869601	5858	7106
	20s14p	-241.873213	-241.857382	3494	19325
Si	16s10p	-288.819746	-288.813390	34616	40972
	17s11p	-288.834984	-288.832000	19378	22362
	18s12p	-288.844092	-288.842401	10270	11961
	19s13p	-288.848094	-288.846721	6268	7641
	20s14p	-288.850399	-288.842290	3963	46088
P	16s10p	-340.679942	-340.672693	38839	46088
	17s11p	-340.696980	-340.693529	21801	25252
	18s12p	-340.707318	-340.705426	11463	13355
	19s13p	-340.711973	-340.710414	6808	8367
	20s14p	-340.714383	-340.708645	4398	10136
S	16s10p	-397.459082	-397.450477	45814	54419
	17s11p	-397.479438	-397.475321	25458	29575
	18s12p	-397.491409	-397.489168	13487	15728
	19s13p	-397.497092	-397.495256	7804	9640
	20s14p	-397.499925	-397.491026	4971	13870
Cl	16s10p	-459.429034	-459.420338	53083	61734
	17s11p	-459.452888	-459.449423	29184	32649
	18s12p	-459.466494	-459.464412	15578	17660
	19s13p	-459.473249	-459.470322	8823	11750
	20s14p	-459.476535	-459.464927	5537	17145
Ar	16s10p	-526.756779	-526.745221	60733	72291
	17s11p	-526.784381	-526.801100	33132	16413
	18s12p	-526.799727	-526.796749	17786	20764
	19s13p	-526.807609	-526.805126	9904	12387
	20s14p	-526.811382	-526.794673	6131	22839

Para comparar as bases (NsMp) deste trabalho com alguns resultados de literatura foi escolhido o conjunto 16s10p, que já foi estudado de forma extensiva por Custodio e colaboradores⁴⁵ utilizando a série *even-tempered* na definição dos conjuntos de base. A comparação de resultados, apresentada na

tabela 3.7, mostra claramente que a quadratura de Gauss–Legendre é superior à de Gauss–Chebyshev, e também que as bases de Custodio e colaboradores são superiores.

Tabela 3.7: Comparação dos resultados da utilização da quadratura de (a) Gauss–Legendre e (b) Gauss–Chebyshev como agentes de discretização e com os resultados de Custodio e colaboradores⁴⁵ para conjuntos de base 16s10p. As energias são expressas em hartrees e as diferenças de energia em μ hartrees.

Átomo	E (hartrees)				ΔE (μ hartrees)		
	(a)	(b)	Custodio ⁴⁵	Bunge ⁵⁹	(a)	(b)	Custodio ⁴⁵
He	-2.861677	-2.861677	-2.861680	-2.861680	3	3	0
Li	-7.432663	-7.432599	-7.432717	-7.432727	110	127	10
Be	-14.572792	-14.572756	-14.573002	-14.573023	230	267	21
B	-24.528683	-24.528622	-24.529024	-24.529061	378	439	37
C	-37.688030	-37.687932	-37.688558	-37.688619	589	687	61
N	-54.400057	-54.399907	-54.400844	-54.400934	877	1027	90
O	-74.808118	-74.807895	-74.809272	-74.809398	1280	1503	126
F	-99.407547	-99.407226	-99.409177	-99.409349	1802	2123	172
Ne	-128.544643	-128.544198	-128.54687	-128.547098	2455	2900	228
Na	-161.843954	-161.841804	-161.85776	-161.858911	14957	17107	1151
Mg	-199.597709	-199.595126	-199.61330	-199.614636	16927	19510	1336
Al	-241.845844	-241.510312	-241.87363	-241.876707	30863	366395	3077
Si	-288.819746	-288.813390	-288.85094	-288.854362	34616	40972	3422
P	-340.679942	-340.672693	-340.71488	-340.718781	38839	46088	3900
S	-397.459082	-397.450477	-397.50017	-397.504896	45814	54419	4726
Cl	-459.429034	-459.420338	-459.47651	-459.482072	53038	61734	5562
Ar	-526.756779	-526.745221	-526.81105	-526.817512	60733	72291	6462

3.2.2 Discretização Utilizando Séries Geométricas

Tendo em vista a boa qualidade dos resultados com a série *even-tempered*, e sabendo que com séries geométricas como a *well-tempered* é possível economizar primitivas para obter precisões semelhantes às da série *even-tempered*, torna-se interessante avaliar as séries geométricas (1.85–1.87) para verificar se estas apresentam vantagens em relação à própria série *well-tempered* ou mesmo em relação à série (1.82), proposta por Klobukowski^{54,60} após uma criteriosa análise.

A avaliação das séries geométricas (1.85–1.87) para alguns conjuntos de base é resumida na tabela 3.8. Nesta tabela encontram-se valores de energia E , assim como na avaliação das quadraturas gaussianas, valores de ΔE em μ hartrees. Por uma questão de consistência, as bases avaliadas nesta parte do trabalho tem o mesmo tamanho das bases (NsMp) construídas com as quadraturas gaussianas.

Tabela 3.8: Valores de energia (E) em hartrees e de ΔE em μ hartrees, resultantes da utilização das séries: (a) (1.85); (b) (1.86); e (c) (1.87) como agentes de discretização. É importante lembrar que (a) e (b) referem-se às séries geométricas com quatro parâmetros otimizáveis, e (c) a uma série com cinco parâmetros.

	Base	E(a)	E(b)	E(c)	ΔE (a)	ΔE (b)	ΔE (c)	ΔE
He	10s	-2.861673	-2.861673	-2.861673	7	7	7	7

Continua na próxima página

Tabela 3.8: Valores de energia (E) em Hartrees e de ΔE em $\mu\text{hartrees}$ resultantes da utilização das séries (1.85-1.87) como agentes de discretização(cont.)

	Base	E(a)	E(b)	E(c)	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b)$	$\Delta E(c)$	ΔE
	11s	-2.861677	-2.861677	-2.861677	3	3	3	3
	12s	-2.861679	-2.861679	-2.861679	1	1	1	1
	13s	-2.861679	-2.861679	-2.861680	1	1	0	1
	14s	-2.861680	-2.861680	-2.861680	0	0	0	0
Li	10s	-7.432474	-7.432473	-7.432477	253	254	250	248
	11s	-7.432622	-7.432618	-7.432622	105	109	105	105
	12s	-7.432685	-7.432682	-7.432685	42	45	42	42
	13s	-7.432710	-7.432709	-7.432709	17	18	18	17
	14s	-7.432719	-7.432718	-7.432719	8	9	8	8
	15s	-7.432723	-7.432723	-7.432723	4	4	4	4
	16s	-7.432725	-7.432725	-7.432725	2	2	2	2
	17s	-7.432726	-7.432726	-7.432726	1	1	1	1
	18s	-7.432727	-7.432727	-7.432727	0	0	0	0
Be	10s	-14.572503	-14.572515	-14.572519	520	508	504	500
	11s	-14.572820	-14.572817	-14.572820	204	207	203	203
	12s	-14.572942	-14.572938	-14.572942	81	85	81	81
	13s	-14.572988	-14.572987	-14.572988	35	36	35	34
	14s	-14.573007	-14.573006	-14.573007	16	17	16	16
	15s	-14.573016	-14.573015	-14.573016	7	8	7	7
	16s	-14.573020	-14.573020	-14.573020	3	3	3	3
	18s	-14.573022	-14.573022	-14.573022	1	1	1	1
	18s	-14.573022	-14.573022	-14.573023	1	1	0	1
B	10s4p	-24.526981	-24.527021	-24.527021	2080	2040	2040	2035
	11s5p	-24.528444	-24.528450	-24.528450	617	611	611	608
	12s6p	-24.528861	-24.528861	-24.528862	200	200	199	425
	13s7p	-24.528988	-24.528988	-24.528987	73	73	74	197
	14s8p	-24.529031	-24.529031	-24.529028	30	30	33	71
	15s9p	-24.529048	-24.529048	-24.529047	13	13	14	29
	16s10p	-24.529055	-24.529056	-24.529055	6	5	6	12
	17s11p	-24.529057	-24.529058	-24.529058	4	3	3	5
	18s12p	-24.529059	-24.529060	-24.529060	2	1	1	2
C	10s4p	-37.683133	-37.683215	-37.683213	5486	5404	5406	5401
	11s5p	-37.687135	-37.687161	-37.687128	1484	1458	1491	1457
	12s6p	-37.688181	-37.688189	-37.688171	438	430	448	428
	13s7p	-37.688473	-37.688477	-37.688475	146	142	144	140
	14s8p	-37.688564	-37.688567	-37.688566	55	52	53	52
	15s9p	-37.688598	-37.688598	-37.688590	21	21	29	20
	16s10p	-37.688610	-37.688611	-37.688610	9	8	9	8
	17s11p	-37.688615	-37.688615	-37.688615	4	4	4	4
	18s12p	-37.688617	-37.688617	-37.688617	2	2	2	2
N	10s4p	-54.389552	-54.389690	-54.389686	11382	11244	11248	11242

Continua na próxima página

Tabela 3.8: Valores de energia (E) em Hartrees e de ΔE em $\mu\text{hartrees}$ resultantes da utilização das séries (1.85-1.87) como agentes de discretização(cont.)

	Base	E(a)	E(b)	E(c)	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b)$	$\Delta E(c)$	ΔE
	11s5p	-54.397966	-54.398031	-54.398018	2968	2903	2916	2902
	12s6p	-54.400094	-54.400119	-54.400108	840	815	826	813
	13s7p	-54.400670	-54.400681	-54.400682	264	253	252	252
	14s8p	-54.400841	-54.400846	-54.400846	93	88	88	88
	15s9p	-54.400899	-54.400901	-54.400902	35	33	32	33
	16s10p	-54.400921	-54.400921	-54.400921	13	13	13	13
	17s11p	-54.400928	-54.400929	-54.400929	6	5	5	5
	18s12p	-54.400931	-54.400932	-54.400932	3	2	2	2
O	10s4p	-74.787808	-74.788016	-74.787914	21590	21382	21484	21382
	11s5p	-74.803810	-74.803954	-74.803833	5588	5444	5565	5442
	12s6p	-74.807848	-74.807906	-74.807838	1550	1492	1560	1490
	13s7p	-74.808928	-74.808952	-74.808924	470	446	474	446
	14s8p	-74.809240	-74.809250	-74.809237	158	148	161	148
	15s9p	-74.809342	-74.809346	-74.809340	56	52	58	53
	16s10p	-74.809377	-74.809378	-74.809376	21	20	22	20
	17s11p	-74.809390	-74.809390	-74.809386	8	8	12	8
	18s12p	-74.809395	-74.809395	-74.809395	3	3	3	3
F	10s4p	-99.373207	-99.373543	-99.373409	36142	35806	35940	35806
	11s5p	-99.400005	-99.400298	-99.400096	9344	9051	9253	9048
	12s6p	-99.406786	-99.406899	-99.406789	2563	2450	2560	2448
	13s7p	-99.408586	-99.408630	-99.408580	763	719	769	717
	14s8p	-99.409099	-99.409117	-99.409101	250	232	248	231
	15s9p	-99.409263	-99.409269	-99.409265	86	80	84	80
	16s10p	-99.409317	-99.409320	-99.409318	32	29	31	30
	17s11p	-99.409336	-99.409338	-99.409337	13	11	12	12
	18s12p	-99.409343	-99.409345	-99.409344	6	4	5	5
Ne	10s4p	-128.490112	-128.490451	-128.489864	56984	56645	57232	55145
	11s5p	-128.532741	-128.532744	-128.532954	14357	14354	14144	13871
	12s6p	-128.543177	-128.543137	-128.543230	3921	3961	3868	3725
	13s7p	-128.545944	-128.546016	-128.545963	1154	1082	1135	1078
	14s8p	-128.546728	-128.546756	-128.546737	370	342	361	341
	15s9p	-128.546972	-128.546961	-128.546974	126	137	124	116
	16s10p	-128.547052	-128.547056	-128.547054	46	42	44	42
	17s11p	-128.547078	-128.547081	-128.547080	20	17	18	16
	18s12p	-128.547090	-128.547091	-128.547091	8	7	7	7
Na	13s7p	-161.855961	-161.852993	-161.856091	2950	5918	2820	—
	14s8p	-161.857704	-161.855807	-161.857652	1207	3104	1259	—
	15s9p	-161.858347	-161.857270	-161.858404	564	1641	507	—
	16s10p	-161.858664	-161.857938	-161.858668	247	973	243	—
	17s11p	-161.858797	-161.858717	-161.858801	114	194	110	—
	18s12p	-161.858856	-161.858854	-161.858858	55	57	53	—
	19s13p	-161.858884	-161.858879	-161.858885	27	32	26	—

Continua na próxima página

Tabela 3.8: Valores de energia (E) em Hartrees e de ΔE em $\mu\text{hartrees}$ resultantes da utilização das séries (1.85-1.87) como agentes de discretização(cont.)

	Base	E(a)	E(b)	E(c)	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b)$	$\Delta E(c)$	ΔE
	20s14p	-161.858898	-161.858897	-161.858897	13	14	14	–
	21s15p	-161.858905	-161.858904	-161.858902	6	7	9	–
Mg	13s7p	-199.611299	-199.608683	-199.611417	3337	5953	3219	–
	14s8p	-199.613240	-199.612789	-199.613358	1396	1847	1278	–
	15s9p	-199.613980	-199.613201	-199.613728	656	1435	908	–
	16s10p	-199.614260	-199.614254	-199.614256	376	370	372	–
	17s11p	-199.614508	-199.614503	-199.614487	128	133	149	–
	18s12p	-199.614574	-199.614570	-199.614567	62	66	69	–
	19s13p	-199.614605	-199.614575	-199.614603	31	61	33	–
	20s14p	-199.614621	-199.614609	-199.614621	15	27	15	–
	21s15p	-199.614629	-199.614620	-199.614627	7	16	9	–
Al	13s7p	-241.855721	-241.859793	-241.856165	20986	16914	20542	16188
	14s8p	-241.869694	-241.870456	-241.870379	7013	6251	6328	6220
	15s9p	-241.874251	-241.874542	-241.874360	2456	2165	2347	2163
	16s10p	-241.875717	-241.875846	-241.875792	990	861	915	858
	17s11p	-241.876344	-241.876362	-241.876363	363	345	344	340
	18s12p	-241.876561	-241.876569	-241.876495	146	138	212	133
	19s13p	-241.876644	-241.876649	-241.876642	63	58	65	57
	20s14p	-241.876678	-241.876681	-241.876677	29	26	30	25
	21s15p	-241.876695	-241.876694	-241.876694	12	13	13	12
Si	13s7p	-288.829400	-288.831557	-288.831182	24962	22805	23180	22019
	14s8p	-288.846488	-288.846903	-288.846541	7874	7459	7821	7436
	15s9p	-288.851547	-288.851709	-288.851509	2815	2653	2853	2545
	16s10p	-288.853206	-288.853345	-288.853194	1156	1017	1168	1005
	17s11p	-288.853967	-288.853974	-288.853957	395	388	405	380
	18s12p	-288.854205	-288.854210	-288.854194	157	152	168	147
	19s13p	-288.854290	-288.854297	-288.854292	72	65	70	62
	20s14p	-288.854332	-288.854335	-288.854335	30	27	27	27
	21s15p	-288.854349	-288.854350	-288.854348	13	12	14	12
P	13s7p	-340.689759	-340.691048	-340.691178	29022	27733	27603	27116
	14s8p	-340.709729	-340.710065	-340.709380	9052	8716	9401	8626
	15s9p	-340.715500	-340.715770	-340.715476	3281	3011	3330	2968
	16s10p	-340.717610	-340.717617	-340.717606	1169	1162	1179	1152
	17s11p	-340.718338	-340.718348	-340.718310	443	433	471	426
	18s12p	-340.718604	-340.718604	-340.718596	177	177	185	165
	19s13p	-340.718703	-340.718711	-340.718704	78	70	77	69
	20s14p	-340.718746	-340.718741	-340.718746	35	40	35	30
	21s15p	-340.718766	-340.718765	-340.718765	15	16	16	14
S	13s7p	-397.469333	-397.469166	-397.470735	35563	35730	34161	33204
	14s8p	-397.493670	-397.491945	-397.493848	11226	12951	11048	10451
	15s9p	-397.500712	-397.500974	-397.500901	4184	3922	3995	3645

Continua na próxima página

Tabela 3.8: Valores de energia (E) em Hartrees e de ΔE em $\mu\text{hartrees}$ resultantes da utilização das séries (1.85-1.87) como agentes de discretização(cont.)

	Base	E(a)	E(b)	E(c)	$\Delta E(a)$	$\Delta E(b)$	$\Delta E(c)$	ΔE
	16s10p	-397.503296	-397.503358	-397.503398	1600	1538	1498	1383
	17s11p	-397.504357	-397.504377	-397.504330	539	519	566	505
	18s12p	-397.504666	-397.504697	-397.504668	230	199	205	196
	19s13p	-397.504803	-397.504813	-397.504808	93	83	88	81
	20s14p	-397.504855	-397.504860	-397.504859	41	36	37	35
	21s15p	-397.504878	-397.504880	-397.504879	18	16	17	16
Cl	13s7p	-459.439317	-459.442677	-459.439966	42755	39395	42106	39404
	14s8p	-459.468420	-459.469668	-459.469045	13652	12404	13027	12383
	15s9p	-459.477075	-459.476955	-459.477434	4997	5117	4638	4329
	16s10p	-459.480320	-459.480458	-459.480343	1752	1614	1729	1607
	17s11p	-459.481437	-459.481465	-459.481437	635	607	635	584
	18s12p	-459.481813	-459.481843	-459.481816	259	229	256	227
	19s13p	-459.481963	-459.481972	-459.481963	109	98	109	93
	20s14p	-459.482026	-459.482030	-459.482026	46	42	46	39
	21s15p	-459.482053	-459.482054	-459.482052	19	18	20	18
Ar	13s7p	-526.767892	-526.771544	-526.770321	49621	45969	47192	45972
	14s8p	-526.801550	-526.803058	-526.802381	15963	14455	15132	14444
	15s9p	-526.810777	-526.812469	-526.812176	6736	5044	5337	5035
	16s10p	-526.815597	-526.815663	-526.815592	1916	1850	1921	1838
	17s11p	-526.816777	-526.816844	-526.816783	736	669	730	666
	18s12p	-526.817214	-526.817252	-526.817218	299	261	295	259
	19s13p	-526.817389	-526.817408	-526.817397	124	105	116	105
	20s14p	-526.817460	-526.817468	-526.817460	53	45	53	44
	21s15p	-526.817489	-526.817492	-526.817491	24	21	22	20

A tabela 3.8 mostra que, para a família de conjuntos de base escolhida, as séries contendo quatro parâmetros já apresentam resultados bastante próximos dos de Klobukowski,^{54,60} tanto em termos absolutos como em termos relativos (uma inspeção rápida revela que os erros aumentam, em média, menos de 10% com a utilização das séries (1.85) e (1.86) no lugar da série de cinco parâmetros de Klobukowski). Além disso, para elementos mais leves e para bases grandes de elementos mais pesados os resultados são comparáveis aos de Partridge⁶¹ para bases completamente otimizadas.

A utilização de termos com ordens mais altas em polinômios contendo cinco parâmetros, como no caso das geradoras (1.87) e (1.87), parece não traduzir-se em melhorias significativas na base; na verdade os resultados, mostrados sob os itens (c) na tabela 3.8, são aproximadamente equivalentes aos obtidos com as séries (1.85) e (1.86) e não conseguem superar os resultados de Klobukowski. É possível que as séries de cinco parâmetros já sejam suficientemente flexíveis na descrição do conjunto de expoentes para que termos de ordens mais altas não sejam necessários.

Outro aspecto interessante é a semelhança dos resultados obtidos utilizando as séries geométricas baseadas em expansões polinomiais de diferentes ordens para $\ln \alpha$. As maiores diferenças, encontradas para as bases 8s e 9s, tendem a desaparecer com bases um pouco maiores, indicando a tendência a um conjunto completo. À medida que o número atômico cresce, no entanto, o aumento do número de termos no polinômio parece tornar-se importante, e esta tendência confirma-se para o neônio. Além

disso, os resultados para as séries com quatro parâmetros, dadas por (1.85) e (1.86), sugerem que pode-se melhorar a qualidade de geradoras contendo quatro parâmetros com a inclusão de termos de ordem maior que 3. A inclusão de mais termos na expansão de $\ln \alpha$ não parece resultar em melhoras significativas para o átomo de berílio. A tabela 3.9 mostra o percentual da energia Hartree–Fock recuperado pelas bases. Em avaliações para a base 8s, onde a diferença ΔE mantém-se na ordem de $10^3 \mu\text{hartrees}$, a melhora na energia com a inclusão do termo em k^5 não chegou a $10 \mu\text{hartrees}$. Para termos de ordens mais altas os ganhos foram ainda menores. Para a base 4s os ganhos tanto em termos absolutos quanto em termos relativos são mais expressivos do que aqueles para a base 8s.

Tabela 3.9: Diferenças de energia ΔE em $\mu\text{hartrees}$ para o átomo de berílio com a inclusão de termos no polinômio em bases 4s e 8s e sua influência em termos percentuais na energia.

Termos	8s		4s	
	ΔE	% Energia	ΔE	% Energia
2	6501	99.955	37636	99.741
3	5642	99.961	35583	99.742
4	3414	99.977	22828	99.843
5	3253	99.978	22808	99.843
6	3253	99.978	22807	99.843
7	3253	99.978	22806	99.844
8	3253	99.978	16643	99.886

Além dos resultados mostrados nas tabelas 3.8, para o átomo de neônio, outras bases foram estudadas. Isto deve-se ao fato de haver, para neônio e argônio, uma comparação de diversas séries geométricas de quatro parâmetros,⁵⁴ cuja comparação com as séries (1.85) e (1.86) pode indicar de forma mais precisa as vantagens destas séries. Os resultados para o neônio, resumidos na tabela 3.10, reforçam a idéia de que pode ser vantajoso utilizar polinômios de ordem maior que 4 em geradoras contendo quatro parâmetros. Nesta tabela percebe-se uma melhora razoável em relação à geradora (1.83), principalmente para bases de tamanhos intermediários. As séries geométricas comparadas nesta tabela (1.83, 1.84, 1.85 e 1.86) são, respectivamente,

$$\begin{aligned}
\alpha_{1,l} &= c_{1,l}c_{2,l} \\
\alpha_{k,l} &= \alpha_{k-1,l}a_{2,l}[1 + c_{3,l}(k-1) + c_{4,l}(k-1)^2 + c_{5,l}(k-1)^3] \text{ (eq. 1.83),} \\
\alpha_{k,l} &= \exp(c_{1,l} + c_{2,l}k + c_{3,l}k^2 + c_{4,l}k^3 + c_{5,l}k^4), \text{ (eq. 1.84)} \\
\alpha_{k,l} &= \exp(c_{1,l} + c_{2,l}k + c_{3,l}k^3 + c_{4,l}k^5) \text{ (eq. 1.85) e} \\
\alpha_{k,l} &= \exp(c_{1,l} + c_{2,l}k + c_{3,l}k^2 + c_{4,l}k^4) \text{ (eq. 1.86)}
\end{aligned}$$

As geradoras avaliadas neste trabalho apresentam uma vantagem sobre as descritas por Klobukowski: as bases construídas com estas apresentam, via de regra, razões V/T muito mais próximas de 2 do que as descritas anteriormente. A tabela 3.11 ilustra este resultado.

Tabela 3.10: Diferenças de energia ΔE em $\mu\text{hartrees}$ para as séries geométricas (a) 1.83; (b) 1.84 (c) 1.85; e (d) 1.86 para o neônio. Estes resultados são comparados com a base completamente otimizada por Partridge.⁶¹

Base	Séries Geométricas				Partridge ⁶¹
	(a)	(b)	(c)	(d)	
9s5p	–	19922	20835	19940	–
11s6p	–	4432	4683	4499	–
12s7p	–	1353	1443	1355	–
13s8p	537	453	493	454	421
14s9p	200	165	184	165	152
15s10p	79	64	71	64	56
16s11p	32	26	29	26	22
17s12p	14	11	13	11	9
18s13p	6	5	5	5	4

Tabela 3.11: Valores de $\Delta R = 2.0 - r$, onde r é a razão V/T para a base avaliada, para as geradoras: (a) da Klobukowski;⁶⁰ (b) 1.85; e (c) 1.86 para o átomo de neônio.

	ΔR					
	13s8p	14s9p	15s10p	16s11p	17s12p	18s13p
(a)	-6×10^{-08}	-4×10^{-07}	-3×10^{-06}	5×10^{-06}	-7×10^{-06}	-2×10^{-06}
(b)	-2×10^{-09}	-3×10^{-08}	3×10^{-08}	2×10^{-08}	-2×10^{-08}	3×10^{-08}
(c)	7×10^{-09}	2×10^{-08}	9×10^{-10}	-7×10^{-10}	-3×10^{-10}	-1×10^{-10}

Capítulo 4

Utilização de Ajustes como Funções Peso

Neste capítulo abordamos a aproximação de funções peso atômicas do MCG–HF através de ajustes de curvas. Em um procedimento de ajuste devemos nos preocupar com dois aspectos: a escolha do tipo de função a ser usada na aproximação e a obtenção dos valores funcionais necessários para o ajuste.

Duas classes de funções de aproximação foram consideradas: a primeira foi a de funções exponenciais da forma

$$g(\alpha) = \sum_{i=1}^m \frac{a_i}{\alpha^{c_i}} \exp \left[- \left(\frac{b_i}{\alpha} \right) \right] \quad (4.1)$$

sendo o parâmetro m dependente do tipo de orbital considerado ($s, p, \dots$). Essa classe foi escolhida por assemelhar-se às funções peso hidrogenóides recentemente descritas na literatura⁶² e espera-se que, pelo menos para o hidrogênio, essa função apresente bons resultados. A segunda classe foi a de funções gaussianas

$$g(\alpha) = \sum_{i=1}^m a_i \exp \left[- \left(\frac{\alpha - b_i}{c_i} \right)^2 \right] \quad (4.2)$$

onde cada termo possui uma amplitude (a_i), posição (b_i) e largura (c_i). Embora analiticamente mais simples do que as duas classes anteriores, as funções polinomiais acabaram não sendo consideradas, devido à possível necessidade de utilizar uma grande quantidade de termos no ajuste, como sugerido pelos resultados do capítulo anterior.

A obtenção dos valores funcionais nesse caso passa pela determinação de uma representação discreta das funções peso que, como discutido no capítulo 1, depende da adequação do procedimento de integração numérica em aproximar as equações integrais do MCG–HF. No entanto, como geralmente existe um compromisso entre a qualidade de uma representação discreta (um conjunto de base) e o custo computacional associado a seu tamanho, é importante tentar utilizar representações de tamanhos moderados mas que garantam uma descrição adequada das funções peso. Esse balanço entre precisão e tamanho será investigado utilizando as seguintes abordagens: uma baseada na sobreposição de funções peso discretas obtidas com conjuntos de qualidade intermediária e outra baseada em conjuntos de maior qualidade.

Uma característica importante das funções peso obtidas no MCG–HF é que elas correspondem à solução variacional de um dado problema. Assim, de posse das aproximações $g(\alpha) \equiv \hat{f}(\alpha)$ para as funções peso podemos tentar utilizar $g(\alpha)$ em um procedimento de cálculo do valor médio da energia sem que seja necessário refazer o cálculo variacional e que, se possível, permita a resolução analítica .

Uma análise inicial deste procedimento passa pelo estudo do sistema atômico mais simples, o átomo de hidrogênio, pois torna-se mais fácil acompanhar a influência de fatores como a propagação de erros nas seguidas aproximações e outros erros numéricos sem que esses escondam-se na complexidade do problema.

4.1 Procedimento Computacional

4.1.1 Obtenção das Representações Discretas

A abordagem utilizando bases de qualidade intermediária consiste de duas etapas. Na primeira conjuntos de base (16s10p) são obtidos através da otimização simplex dos parâmetros da série *even-tempered*. Após a otimização são acrescentadas funções difusas, fornecendo conjuntos de base do tipo (17s11p). A segunda etapa consiste em utilizar esse conjunto de base para definir outros nove conjuntos de base através do deslocamento de Ω_0

$$\Omega_0^k = \Omega_0 + 0.1 \times k, \quad k = 1, \dots, 9$$

O espaçamento $\Delta\Omega$ nesse caso é mantido fixo. Este procedimento foi aplicado aos átomos H, B, C, N, O, F, Ne, Al, Si e P pela Sra. Ednalva Duarte, que gentilmente forneceu-nos os resultados dos cálculos SCF. Para cada base os coeficientes LCAO e os valores de $\Delta\Omega$ foram posteriormente utilizados no cálculo dos valores das funções peso. Os resultados foram agrupados em um único conjunto de dados.

A abordagem utilizando bases de qualidade superior foi aplicada apenas para o hidrogênio e consistiu da construção de conjuntos de base de tamanhos distintos (no caso foram utilizados conjuntos 24s-34s) via otimização simplex dos parâmetros para a quadratura. O método de quadratura utilizado aqui foi o da regra do trapézio composta, com as abscissas sendo dadas pela série *even-tempered*. Após os cálculos variacionais para cada base os coeficientes LCAO foram convertidos em valores de função peso e o conjunto destes valores era considerado o conjunto de dados para o ajuste. Antes do ajuste, o conjunto de dados foi inspecionado e as abscissas para as quais o valor da função peso era menor que 1×10^{-6} eram retirados do conjunto visando minimizar os erros de arredondamento inerentes à manipulação dos coeficientes LCAO muito pequenos.

Para os átomos com orbitais s ou orbitais p completamente preenchidos foram executados cálculos RHF, enquanto que para átomos com conjuntos de orbitais p parcialmente preenchidos foram executados cálculos MCSCF utilizando os orbitais p de valência como orbitais ativos e seus elétrons como elétrons ativos para garantir a mesma ocupação nos orbitais p_x , p_y e p_z . No caso dos átomos N e P não foram executados cálculos MCSCF pois nestes casos o método ROHF já fornece orbitais p com mesma ocupação. Todos os cálculos foram executados com o pacote GAMESS,⁵⁸ versões 1998 e 1999.

4.1.2 Ajustes

Os ajustes foram feitos para as duas classes de funções utilizando o conjunto de dados obtido com as bases (17s11p) para os orbitais atômicos 1s, 2s, 3s, 2p e 3p. Estes ajustes serviram de base para a escolha da melhor classe de funções de aproximação. A melhor classe de funções foi posteriormente utilizada para obter o ajuste para o conjunto de dados correspondente às bases de melhor qualidade para o átomo de hidrogênio.

As funções foram ajustadas utilizando o método de Levenberg-Marquardt⁵⁶ implementado no aplicativo **gnuplot**. O **gnuplot** utiliza como critério de convergência a variação da soma dos resíduos entre cada iteração. Quando este valor é menor do que um valor pré-estabelecido (o “default” do programa

é 10^{-5}) o programa considera que o ajuste convergiu e daí procede-se ao cálculo dos parâmetros, seus erros e o valor da função de mérito. A qualidade do ajuste é expressa pela variância dos resíduos.

4.1.3 Utilização de Funções Peso Ajustadas em Cálculos Atômicos

O sistema escolhido para a avaliação preliminar da utilização dos ajustes em cálculos eletrônicos foi o átomo de hidrogênio. O valor médio da energia é escrito como

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}. \quad (4.3)$$

Para o átomo de hidrogênio o hamiltoniano é dado por

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \quad (4.4)$$

e ψ é

$$\psi = \int \hat{f}(\alpha) \phi(\mathbf{r}, \alpha) d\alpha \quad (4.5)$$

Se, em vez de tentar uma integração analítica de (4.5) utilizarmos um método de integração numérica para aproximá-la, teremos a expressão

$$\psi = \sum_{i=1}^n w_i \hat{f}(\alpha_i) \phi(\mathbf{r}, \alpha_i) \quad (4.6)$$

com w_i sendo um peso associado à abcissa α_i (como um número de Newton–Cotes se utilizarmos métodos de Newton–Cotes na discretização) e n equivalendo ao número de gaussianas na expansão. Nesse caso o coeficiente de combinação linear das gaussianas será exatamente o produto $w_i \hat{f}(\alpha_i)$, e será determinado apenas pelo método de integração, uma vez que a função peso corresponde à solução variacional da equação do MCG–HF. A integração neste caso é feita de forma iterativa, utilizando o método simplex para determinar os parâmetros ótimos da quadratura. O processo iterativo é interrompido com a convergência do valor da energia.

Substituindo (4.6) em (4.3), e fazendo $c_i = w_i \hat{f}(\alpha_i)$, podemos calcular o valor médio da energia utilizando a expressão

$$E = \frac{\sum_i^n \sum_j^n c_i c_j H_{ij}}{\sum_i^n \sum_j^n c_i c_j S_{ij}} \quad (4.7)$$

onde H_{ij} denota a soma de integrais de energia cinética e atração núcleo-elétron e S_{ij} denota integrais de recobrimento em relação às funções $\phi(\mathbf{r}, \alpha_i)$. Se utilizarmos gaussianas no lugar de $\phi(\mathbf{r}, \alpha_i)$ as integrais H_{ij} e S_{ij} podem ser implementadas computacionalmente com relativa facilidade seguindo o procedimento descrito por Huzinaga e colaboradores.⁶³ A implementação destas integrais neste trabalho foi feita pelo candidato na linguagem C.

4.2 Resultados

4.2.1 Ajuste de Curvas

As funções gaussianas foram testadas de forma preliminar no ajuste para as funções peso do hidrogênio, carbono e alumínio. O objetivo desta avaliação foi eliminar funções que não reproduzam adequadamente o comportamento do conjunto de pontos. Os resultados obtidos para esta primeira forma são razoáveis, uma vez que se consegue bons ajustes. No entanto, em (4.2) encontra-se a necessidade de utilizar uma grande quantidade de gaussianas para descrever as funções peso, independentemente da simetria destas. Além disso, com estas funções nem sempre um bom ajuste representa o comportamento assintótico correto das funções peso, que devem tender a zero nos limites do espaço de α .

Tendo em vistas estas dificuldades buscou-se uma segunda classe de funções que apresente resultados da mesma qualidade mas utilizando uma quantidade menor de termos nos somatórios e que tenha o comportamento assintótico correto. A segunda função avaliada tem a forma (4.1). Os ajustes para funções do tipo $1s$ utilizando (4.1) mostram uma grande vantagem desta forma em relação a (4.2). Foi necessário utilizar apenas uma função para descrever adequadamente as funções peso, com valores de variância dos resíduos (“ $r\text{-}\chi^2$ ”) da ordem de $10^{-5} - 10^{-6}$, o que indica uma boa concordância entre os pontos e as funções utilizadas. Além da boa qualidade do ajuste, estas funções possuem ainda o comportamento esperado de uma função peso, tendendo a zero nos extremos, configurando outra vantagem de (4.1) em relação a (4.2).

A utilização de (4.1) no ajuste de funções peso para orbitais $2s$ também fornece bons resultados, com valores de “ $r\text{-}\chi^2$ ” da ordem de $\simeq 10^{-7}$ para os elementos do primeiro e segundo períodos, e $\simeq 10^{-6}$ para os do terceiro período. Com exceção dos elementos do terceiro período, foi necessário utilizar três termos na expansão (4.1), o que ainda é mais econômico do que utilizar gaussianas para obter ajustes com a mesma qualidade. Para os orbitais $2p$ a simplicidade das expressões ajustadas é ainda maior, uma vez que foram obtidos ajustes de qualidade semelhante àquela obtida para os orbitais $2s$, com a utilização de apenas dois termos na expansão, com a exceção do oxigênio, em que foi necessário utilizar três termos para manter o valor de “ $r\text{-}\chi^2$ ” por volta de $\simeq 10^{-6} - 10^{-7}$. Para funções $3s$ foi possível utilizar um número pequeno de termos na expansão e obter bons resultados; no entanto, para funções $3p$ foi necessário utilizar quatro termos para manter “ $r\text{-}\chi^2$ ” na ordem de grandeza de $\simeq 10^{-6}$. Os resultados destes ajustes são mostrados no apêndice A.

Além dos ajustes para as bases (17s11p) a fórmula (4.1) foi utilizada no ajuste do conjunto de dados obtido com a série (1.85). A comparação dos resultados para os ajustes no átomo de hidrogênio são mostrados na Tabela 4.1. Estes resultados mostram claramente a superioridade do ajuste para os conjuntos de maior qualidade, com o valor de “ $r\text{-}\chi^2$ ” por volta de uma ordem de grandeza inferior àquela obtido com o conjunto de qualidade intermediária. A diferença entre os erros associados aos parâmetros a , b e c também é significativa para os dois ajustes.

Essa diferença nos ajustes dificilmente seria entendida com a inspeção das figuras 4.1 e 4.2, que apresentam as funções peso discretas e as aproximações para cada caso. A região correspondente ao máximo da função parece estar bem descrita, assim como seu comportamento assintótico.

As figuras 4.1 e 4.2 na escala semilog não esclarecem o a diferença nos ajustes. No entanto, se retraçarmos estas figuras na escala log-log como mostrado nas figuras 4.3 e 4.4, percebemos que enquanto o comportamento do conjunto de pontos de maior qualidade aproxima-se de uma reta para $\alpha \rightarrow \infty$ o comportamento do conjunto intermediário é irregular e por isso prejudica o ajuste.

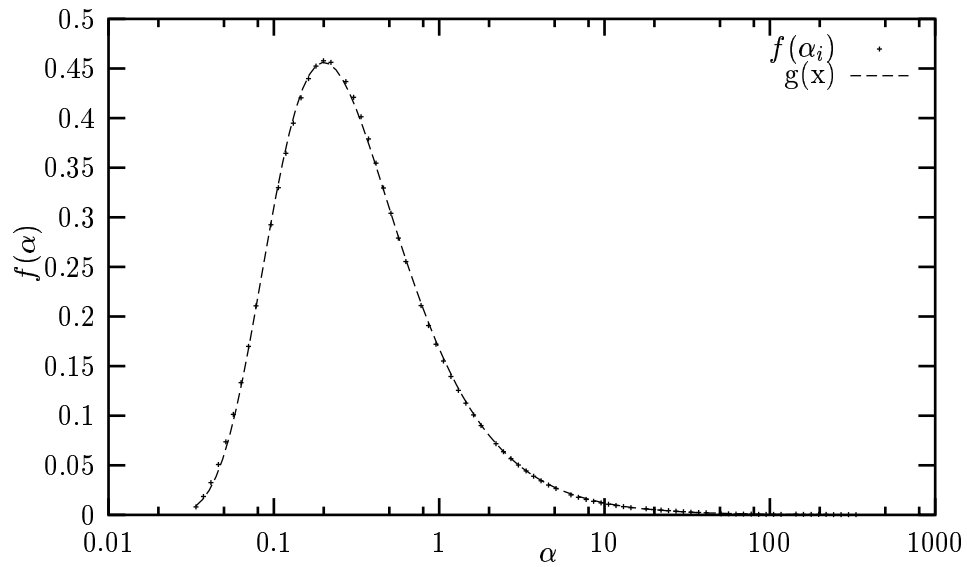


Figura 4.1: Representação discreta das funções peso para o orbital 1s do hidrogênio (+) e o ajuste obtido pelo método de Levenberg–Marquardt para o conjunto de dados obtido com bases 17s.

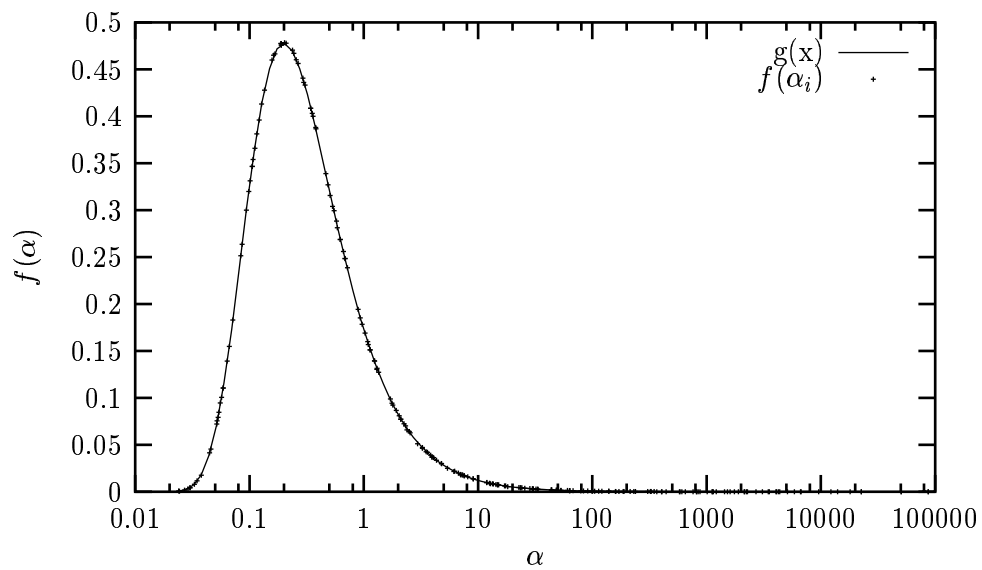


Figura 4.2: Representação discreta das funções peso para o orbital 1s do hidrogênio (+) e o ajuste obtido pelo método de Levenberg–Marquardt para o conjunto de dados obtido com bases 24s–34s.

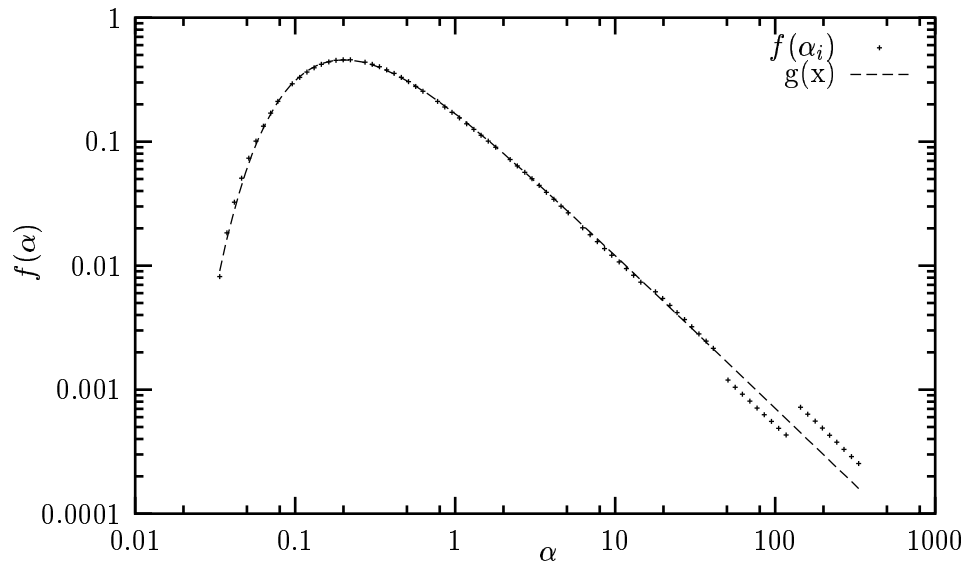


Figura 4.3: Representação discreta das funções peso para o orbital 1s do hidrogênio (+) e o ajuste obtido pelo método de Levemberg–Marquardt para o conjunto de dados obtido com bases 17s, em escala log-log.

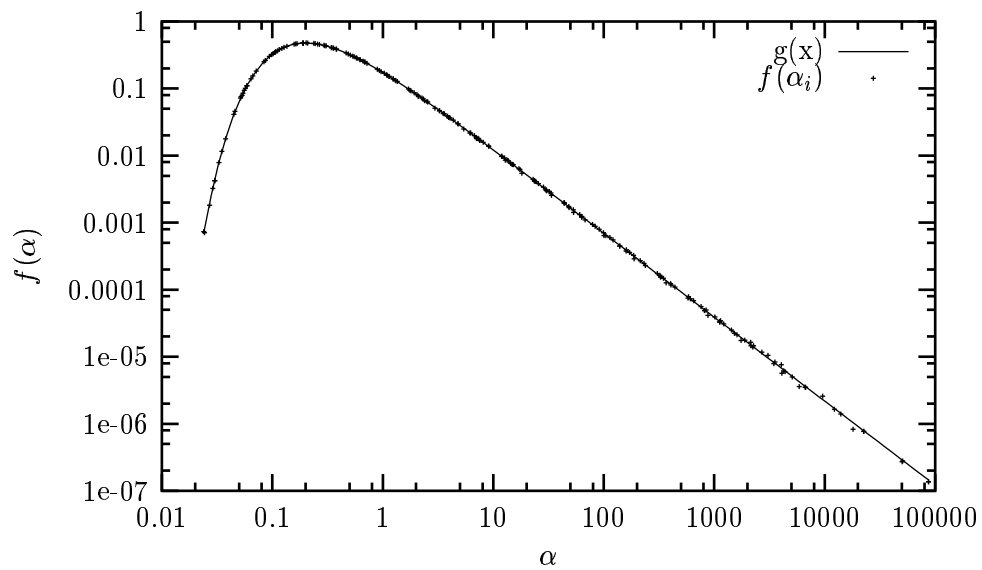


Figura 4.4: Representação discreta das funções peso para o orbital 1s do hidrogênio (+) e o ajuste obtido pelo método de Levemberg–Marquardt para o conjunto de dados obtido com bases 24s–34s, em escala log-log.

Tabela 4.1: Comparação entre os ajustes com o procedimento (a) utilizando bases 17s; e (b) utilizando bases maiores para a função peso 1s do hidrogênio. Na tabela os parâmetros ajustáveis são denotados por a, b e c , enquanto o erro associado aos parâmetros é denotado por δ .

	Parâmetros e Erros Associados						$r\text{-}\chi^2$
	a	δ	b	δ	c	δ	
(a)	0.214925	± 0.0007	0.24894	± 0.0011	1.24097	± 0.0048	6.12943e-06
(b)	0.222378	± 0.0001	0.25017	± 0.0002	1.25223	± 0.0007	3.35914e-07

4.2.2 Utilização dos Ajustes no Cálculo de Energia

Os cálculos eletrônicos utilizando a série *even-tempered* na discretização e as funções peso ajustadas para o hidrogênio são mostrados na tabela 4.2. Nesta tabela estão reunidos resultados para os dois ajustes bem como resultados dos mesmos ajustes utilizando valores para os parâmetros a, b e c com número diferente de algarismos significativos. As energias calculadas com a função peso são comparadas ainda com os resultados de cálculos SCF convencionais.

Tabela 4.2: Energias em hartrees para o átomo de hidrogênio (a) utilizado cinco algarismos significativos; e (b) utilizando 40 algarismos significativos. A discretização foi feita com a série *even-tempered*.

m	17s11p		22s-32s		SCF
	(a)	(b)	(a)	(b)	
2	-0.484254	-0.484254	-0.484018	-0.484018	-0.485813
3	-0.495518	-0.495518	-0.495375	-0.495375	-0.495843
4	-0.498543	-0.498543	-0.498478	-0.498478	-0.498751
5	-0.499478	-0.499478	-0.499457	-0.499456	-0.499563
6	-0.499793	-0.499793	-0.499793	-0.499793	-0.499840
7	-0.499907	-0.499907	-0.499917	-0.499917	-0.499937
8	-0.499950	-0.499950	-0.499964	-0.499964	-0.499974

Percebe-se na tabela 4.2, em primeiro lugar, que a precisão na representação dos parâmetros ajustados parece fazer muito pouca ou nenhuma diferença no valor calculado de energia. Em segundo lugar observamos um comportamento que não era esperado, devido à diferença na qualidade dos ajustes: para as expansões de até cinco gaussianas os resultados para a função peso ajustada com os dados obtidos com bases (17s11p) são melhores do que aqueles para bases melhores. Essa tendência só desaparece para conjuntos de base maiores, quando começamos a ter expoentes da ordem de 10^2 . Um comportamento semelhante é observado quando a integração numérica é feita com o método de Gauss-Legendre, cujos resultados são mostrados na tabela 4.3. Nesse caso, no entanto, essa tendência patológica é menos acentuada, e os resultados com o ajuste para o conjunto (17s11p) só são melhores do que para bases mais precisas para $m = 2$ e $m = 4$.

Para a integração utilizando a série geométrica (1.85) a tendência observada para a série *even-tempered* não é observada, pois o ajuste mais preciso sempre gerou energias menores. Estes resultados são mostrados na tabela 4.4. Como nos casos anteriores, parece não haver influência significativa da precisão dos parâmetros nos valores de energia.

Temos, portanto, que de modo geral os resultados mostram a vantagem da utilização de uma representação mais precisa para as funções peso discretas e, para nossa surpresa, a precisão dos parâmetros parece ter muito pouca influência no cálculo da energia. Estes resultados mostram também que a quali-

Tabela 4.3: Energias em hartrees para o átomo de hidrogênio (a) utilizado cinco algarismos significativos; e (b) utilizando 40 algarismos significativos. A discretização foi feita com a quadratura de Gauss–Legendre.

m	17s11p		22s-32s		SCF
	(a)	(b)	(a)	(b)	
2	-0.484252	-0.484252	-0.484018	-0.484018	-0.485813
3	-0.489266	-0.489266	-0.489581	-0.489581	-0.495843
4	-0.494831	-0.494831	-0.494763	-0.494762	-0.498133
5	-0.498035	-0.498035	-0.498009	-0.498008	-0.498973
6	-0.499141	-0.499141	-0.499164	-0.499163	-0.499575
7	-0.499565	-0.499565	-0.499587	-0.499587	-0.499832
8	-0.499778	-0.499778	-0.499791	-0.499791	-0.499932

Tabela 4.4: Energias em hartrees para o átomo de hidrogênio (a) utilizado cinco algarismos significativos; e (b) utilizando 40 algarismos significativos. A discretização foi feita com a série geométrica (1.85).

m	17s11p		22s-32s		SCF
	(a)	(b)	(a)	(b)	
2	-0.484332	-0.484332	-0.484330	-0.484330	-0.485813
3	-0.496473	-0.496473	-0.496616	-0.496616	-0.496979
4	-0.498483	-0.498483	-0.498650	-0.498650	-0.499275
5	-0.499623	-0.499623	-0.499695	-0.499695	-0.499807
6	-0.499783	-0.499783	-0.499869	-0.499869	-0.499945
7	-0.499872	-0.499872	-0.499932	-0.499932	-0.499983
8	-0.499918	-0.499918	-0.499958	-0.499958	-0.499994

dade dos ajustes, discutida na seção anterior, é talvez a fonte de erro mais importante no procedimento de cálculo e que atenção especial deve ser dada ao ajuste na região de $\alpha \rightarrow \infty$.

Os resultados podem ser considerados bons para todas as quadraturas, pois apesar da possível propagação de erros no processo de ajuste e rediscritização que faz com que os resultados do SCF convencional sejam superiores, os resultados obtidos aqui ainda são melhores do que alguns resultados de literatura utilizando a discretização variacional⁶⁴ (em que $E = -0.499166$ a.u. para $m = 5$) e utilizando integração numérica sem otimização dos parâmetros relevantes.¹⁷ O procedimento apresentado aqui, no entanto, acaba sendo limitado pela necessidade de saber de antemão as funções peso, permitindo até o momento apenas cálculos de energia do estado fundamental.

Capítulo 5

Construção de Bases STO-nG

Neste capítulo abordaremos a construção de conjuntos de base do tipo STO-nG utilizando um procedimento alternativo ao de ajuste por mínimos quadrados convencional. Essa abordagem alternativa envolve a discretização de transformadas integrais que representam as funções de Slater.

5.1 As bases STO-nG como Transformadas Integrais

Uma utilização recente da idéia de representar funções de onda como transformadas integrais envolvendo um conjunto de funções de base gaussianas $\{\phi_i(\alpha_i, \mathbf{r})\}$ encontra-se na representação de funções hidrogenóides por uma transformada integral, descrita recentemente por Trsic e colaboradores.⁶² Estendendo o argumento de Trsic, mostraremos que é possível definir três representações para funções de Slater em termos de transformadas integrais envolvendo funções gaussianas. A derivação destas relações segue abaixo.

5.1.1 Derivação das Transformadas Integrais e Funções Peso

Apresentamos aqui a derivação das equações (5.25), (5.26) e (5.27). Antes de começarmos devemos estabelecer algumas fórmulas e resultados auxiliares, para que estes sejam utilizados de forma sucinta ao longo das derivações sem prejuízo ao entendimento. Desse modo, temos as expressões para as funções de Slater, dadas em coordenadas polares por

$$\begin{aligned}\chi_{nlm} &= R_n^S(\zeta, r)Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= N_n^S(\zeta)r^{n-1}\exp(-\zeta r)Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= \zeta^{n+1/2}[(2n)!!]^{-1/2}r^{n-1}\exp(-\zeta r)Y_{lm}(\theta, \phi),\end{aligned}\tag{5.1}$$

em que $R_n^S(\zeta, r)$ é a parte radial e $Y_{lm}(\theta, \phi)$ é um esférico harmônico. Em coordenadas cartesianas, estas funções são dadas por

$$\phi_{abcn}^S(\zeta, x, y, z) = N_{abck}^S(\zeta)r^k x^a y^b z^c \exp(-\zeta r),\tag{5.2}$$

com $k = n - (a + b + c + 1)$. Aqui a, b, c são números inteiros, n é o número quântico principal e a constante de normalização,

$$N_{abck}^S = \left[\frac{(2k)!}{(2\zeta)^{2k+1}} \frac{4\pi(2a-1)!!(2b-1)!!(2c-1)!!}{(2(a+b+c)+1)!!} \right]^{1/2}.\tag{5.3}$$

Além das funções de Slater temos as funções gaussianas, dadas em coordenadas polares por

$$\begin{aligned} G_{n'lm} &= R_{n'}^G(\alpha, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= N_{n'}^G(\alpha) r^{n'-1} \exp(-\alpha r^2) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= [2^{4n'+3} \alpha^{2n'+1}]^{1/4} [(2n' - 1)!!]^2 \pi^{-1/4} r^{n'-1} \exp(-\alpha r^2) Y_{lm}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (5.4)$$

e em coordenadas cartesianas por

$$\phi_{abc}^G(\alpha, x, y, z) = N_{abc}^G(\alpha) x^a y^b z^c \exp(-\alpha r^2), \quad (5.5)$$

com a constante de normalização $N_{abc}^G(\alpha)$ escrita como

$$N_{abc}^G = \left[\frac{2^{2(a+b+c)+3/2} \alpha^{a+b+c+3/2}}{(2a-1)!!(2b-1)!!(2c-1)!!\pi^{3/2}} \right]^{1/2}. \quad (5.6)$$

Devemos considerar, em segundo lugar, a forma generalizada da transformada de uma função exponencial em termos de funções gaussianas⁶⁵

$$r^{\nu-1} \exp(-\zeta r) = \frac{1}{2\nu\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \alpha^{-(\nu+1)/2} H_\nu \left(\frac{\zeta}{2\sqrt{\alpha}} \right) \exp \left(-\frac{\zeta^2}{4\alpha} \right) \exp(-\alpha r^2) d\alpha, \quad (5.7)$$

em que $H_\nu(x)$ representa o polinômio de Hermite de grau ν em x .

Além destas expressões, é importante observar a seguinte relação entre os fatores de normalização das funções de Slater e gaussianas:

$$\frac{N_n^S(\zeta)}{N_{n'}^G(\alpha)} = \zeta^{n+1/2} \left[\frac{2^{2n+1}}{2^{n'+1}} \right]^{1/2} \left[\frac{\pi}{2\alpha^{(2n'+1)}} \right]^{1/4} \left[\frac{(2n'-1)!!}{(2n)!} \right]^{1/2} \quad (5.8)$$

que, no caso $n = n' = m$, reduz-se a

$$\frac{N_m^S(\zeta)}{N_m^G(\alpha)} = \zeta^{m+1/2} \left[\frac{\pi}{2\alpha^{(2m+1)}} \right]^{1/4} \left[\frac{(2m-1)!!}{(2m)!} \right]^{1/2} \quad (5.9)$$

e, no caso de $n' = 1$, reduz-se a

$$\frac{N_n^S(\zeta)}{N_1^G(\alpha)} = \zeta^{n+1/2} \left[\frac{2^{(4n-5)}\pi}{[(2n)!]^2\alpha^3} \right]^{1/4}. \quad (5.10)$$

Seguindo com as derivações, consideremos primeiramente a transformada entre funções de Slater e gaussianas de mesmo n . Esta é obtida do caso especial de (5.7) com $\nu = 1$,

$$\begin{aligned} \exp(-\zeta r) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty H_1 \left(\frac{\zeta}{2\sqrt{\alpha}} \right) \exp \left(-\frac{\zeta^2}{4\alpha} \right) \exp(-\alpha r^2) \alpha^{-(2/2)} d\alpha \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^\infty \frac{\zeta}{\sqrt{\alpha}} \exp \left(-\frac{\zeta^2}{4\alpha} \right) \exp(-\alpha r^2) d \ln \alpha. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Verifica-se que a função radial de Slater pode ser reescrita, substituindo-se a parte exponencial de (5.1) por (5.11), fornecendo

$$R_n^S(\zeta, r) = N_n^S \frac{r^{n-1}}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^\infty \frac{\zeta}{\sqrt{\alpha}} \exp \left(-\frac{\zeta^2}{4\alpha} \right) \exp(-\alpha r^2) d \ln \alpha. \quad (5.12)$$

Considerando-se que

$$\exp(-\alpha r^2) = \left[\frac{R_n^G(\alpha, r)}{N_n^G(\alpha) r^{n-1}} \right] \quad (5.13)$$

pode-se substituir (5.13) em (5.12), obtendo

$$R_n^S(\zeta, r) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\zeta}{2\sqrt{\alpha\pi}} \frac{N_n}{N_n^G} \exp\left(-\frac{\zeta^2}{4\alpha}\right) R_n^G(\alpha, r) d\ln \alpha. \quad (5.14)$$

Substituindo a expressão (5.9) em (5.14) e rearranjando a equação resultante obtém-se a primeira transformada, dada por

$$R_n^S(\zeta, r) = \int_{-\infty}^{\infty} f_{nn}(\zeta, \alpha) R_n^G(\alpha, r) d\ln \alpha, \quad (5.15)$$

onde $f_{nn}(\zeta, \alpha)$ pode ser considerada uma função peso (análoga às funções peso Hartree-Fock) que relaciona funções gaussianas e de Slater de mesmo n . Esta função peso tem a forma

$$f_{nn}(\zeta, \alpha) = \zeta^{n+3/2} \left[\frac{(2n-1)!!}{(2n)!} \right]^{1/2} \left[\frac{1}{2^5 \pi \alpha^{(2n+3)}} \right]^{1/4} \left[\frac{(2n-1)!!}{(2n)!} \right]^{1/2}. \quad (5.16)$$

Outra transformada é obtida se utilizarmos a forma genérica de (5.7) com $\nu = n$ e fizermos $n' = 1$. Com isso obtem-se

$$R_n^S(\zeta, r) = \frac{N_n^S(\zeta)}{2n\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \alpha^{-(n+1)/2} H_n\left(\frac{\zeta}{2\sqrt{\alpha}}\right) \exp\left(-\frac{\zeta^2}{4\alpha}\right) \exp(-\alpha r^2) d\alpha. \quad (5.17)$$

Substituindo o termo $\exp(-\alpha r^2)$ por um rearranjo da função radial gaussiana,

$$\exp(-\alpha r^2) = \left[\frac{R_1^G(\alpha, r)}{N_1^G(\alpha)} \right] \quad (5.18)$$

é possível reescrever (5.17) como

$$R_n^S(\zeta, r) = \int_0^{\infty} \frac{N_n^S(\zeta)}{N_1^G(\alpha)} \frac{1}{2n\sqrt{\pi}} \alpha^{-(n+1)/2} H_n\left(\frac{\zeta}{2\sqrt{\alpha}}\right) \exp\left(-\frac{\zeta^2}{4\alpha}\right) R_1^G(\alpha, r) d\alpha. \quad (5.19)$$

Rearranjando (5.19) e substituindo (5.10) nesta equação, tem-se a transformada

$$R_n^S(\zeta, r) = \int_{-\infty}^{\infty} f_{n1}(\zeta, \alpha) R_1^G(\alpha, r) d\ln \alpha \quad (5.20)$$

sendo $f_{n1}(\zeta, \alpha)$ a função peso que relaciona funções gaussianas 1s e funções de Slater ns , dada por

$$g_n(\zeta, \alpha) = \zeta^{n+1/2} \left[\frac{2^{(4n-9)}}{\pi \alpha^{(2n+1)}} \right]^{1/4} H_n\left(\frac{\zeta}{2\sqrt{\alpha}}\right) \exp\left(-\frac{\zeta^2}{4\alpha}\right). \quad (5.21)$$

Além de $f_{nn}(\zeta, \alpha)$ e $f_{n1}(\zeta, \alpha)$, uma terceira função peso pode ser definida, agora em termos de funções gaussianas e de Slater em coordenadas cartesianas. Procedendo de forma análoga aos desenvolvimentos anteriores, chega-se à equação

$$\phi_{abcn}^S(\zeta, x, y, z) = \int_0^{\infty} \frac{N_{abck}^S(\zeta)}{N_{abc}^G(\alpha)} \frac{\alpha^{-k/2}}{2(k+1)\pi} H_{k+1}\left(\frac{\zeta}{2\sqrt{\alpha}}\right) \exp\left(-\frac{\zeta^2}{4\alpha}\right) \phi_{abc}^G \frac{d\alpha}{\alpha} \quad (5.22)$$

Com isso, pode-se definir a transformada

$$\phi_{abcn}^S(\zeta, x, y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} f_{abck}(\zeta, \alpha) \phi_{abc}^G(\zeta, x, y, z) d \ln \alpha \quad (5.23)$$

onde $f_{abc}(\zeta, \alpha)$ é representada por

$$f_{abck}(\zeta, \alpha) = \frac{N_{abck}^S(\zeta)}{N_{abc}^G(\alpha)} \frac{\alpha^{-k/2}}{2(k+1)\pi} H_{k+1} \left(\frac{\zeta}{2\sqrt{\alpha}} \right) \exp \left(-\frac{\zeta^2}{4\alpha} \right). \quad (5.24)$$

5.1.2 Transformadas Integrais entre Funções de Slater e Gaussianas

Resumimos aqui os resultados obtidos na sub-seção anterior. As duas primeiras transformadas envolvem funções gaussianas e de Slater em coordenadas polares. Para estas duas transformadas as funções gaussianas e de Slater são restritas à mesma simetria e, desse modo, a parte angular pode ser cancelada e as expressões envolverão apenas a parte radial. A primeira transformada é obtida a partir de funções radiais de mesmo número quântico principal n . Essa transformada tem a forma

$$R_n^S(\zeta, \mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \zeta^{n+3/2} \left[\frac{(2n-1)!!}{(2n)!} \right]^{1/2} \left[\frac{1}{2^5 \pi \alpha^{(2n+3)}} \right]^{1/4} R_n^G(\alpha, \mathbf{r}) d \ln \alpha, \quad (5.25)$$

e pode ser utilizada para obter funções de Slater 1s, 2p, 3d, ... a partir da expansão de gaussianas 1s, 2p, 3d, ..., respectivamente.

A segunda transformada relaciona funções radiais de Slater com número quântico principal n e gaussianas 1s, através da equação

$$R_n^S(\zeta, \mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\zeta^{n+1/2}}{n[(2n)!]^{1/2}} \left[\frac{2^{(4n-9)}}{\pi \alpha^{(2n+1)}} \right]^{1/4} H_n \left(\frac{\zeta}{2\sqrt{\alpha}} \right) \exp \left(-\frac{\zeta^2}{4\alpha} \right) R_1^G(\alpha, \mathbf{r}) d \ln \alpha \quad (5.26)$$

e, desse modo, pode-se obter funções 1s, 2s, 3s, ... a partir de gaussianas 1s.

A terceira transformada envolve funções em coordenadas cartesianas, e relaciona funções de Slater e gaussianas de mesma simetria, e é dada pela equação

$$\phi_{abcn}^S(\zeta, x, y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N_{abck}^S(\zeta)}{N_{abc}^G(\alpha)} \frac{\alpha^{-k/2}}{2(k+1)\pi} H_{k+1} \left(\frac{\zeta}{2\sqrt{\alpha}} \right) \exp \left(-\frac{\zeta^2}{4\alpha} \right) \phi_{abc}^G(\alpha, x, y, z) d \ln \alpha. \quad (5.27)$$

5.1.3 Discretização das Transformadas Integrais

As equações (5.25), (5.26) e (5.27) fornecem representações exatas de funções de Slater em termos de funções gaussianas. Em cálculos atômicos e moleculares, no entanto, é mais interessante obter uma aproximação para as funções de Slater utilizando as equações (5.25), (5.26) e (5.27) do que tentar utilizá-las para substituir as funções de Slater, o que levaria a algo semelhante ao método da transformada gaussiana de Shavitt e Karplus,⁶⁶ e desse modo deixaria de aproveitar todo o desenvolvimento computacional experimentado pelos métodos de estrutura eletrônica nas últimas décadas.

Essa aproximação pode ser obtida integrando (5.25), (5.26) ou (5.27) numericamente. Desse modo, as integrais passariam a ser somas finitas, e teríamos essencialmente conjuntos análogos aos STO-nG, que também são uma soma finita de gaussianas mas que, ao contrário da discretização das transformadas aqui apresentadas, não apresentam de forma explícita nenhuma relação entre expoentes e coeficientes.

Para ilustrar a similaridade entre conjuntos STO-nG e as transformadas, podemos considerar as equações para as funções gaussianas e de Slater em coordenadas polares, com as quais as bases STO-nG foram originalmente obtidas. A partir destas equações, pode-se definir uma função $V(\zeta; \alpha)$, com a forma

$$V(\zeta; \alpha) = \int_0^\infty \left[R_n^S(\zeta, \mathbf{r}) - R_n^{S'}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^2 r^2 dr, \quad (5.28)$$

que fornece uma indicação sobre a qualidade da aproximação de $R_n^S(\zeta, \mathbf{r})$ por $R_n^{S'}(\alpha, \mathbf{r})$. Como nesse caso $R_n^{S'}(\alpha, \mathbf{r})$ é dado pela integração numérica de (5.25) ou (5.26), a equação (5.28) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} V(\zeta; \alpha_i) &= \int_0^\infty \left[R_n^S(\zeta, \mathbf{r}) - \sum_{i=1}^N w_i f(\zeta, \alpha_i) R_n^G(\alpha_i, \mathbf{r}) \right]^2 r^2 dr \\ &= \int_0^\infty \left[R_n^S(\zeta, \mathbf{r}) - \sum_{i=1}^N c_i R_n^G(\alpha_i, \mathbf{r}) \right]^2 r^2 dr \end{aligned} \quad (5.29)$$

em que ζ é o expoente da função de Slater, α_i é o expoente da i -ésima gaussiana, w_i é o i -ésimo peso da quadratura e $f(\zeta, \alpha_i)$ equivale a (5.16) ou a (5.21) calculada em α_i .

A subsequente integração (agora analítica) em $\mathbf{r}$ da equação (5.29) fornece a equação

$$\begin{aligned} V(\zeta; \alpha_i) &= 1 - 2 \sum_{i=1}^N c_i \int_0^\infty R_n^S(\zeta, \mathbf{r}) R_n^G(\alpha_i, \mathbf{r}) r^2 dr + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i c_j \int_0^\infty R_n^G(\alpha_i, \mathbf{r}) R_n^G(\alpha_j, \mathbf{r}) r^2 dr \\ &= 1 - 2 \sum_{i=1}^N c_i P_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i c_j S_{ij}, \end{aligned} \quad (5.30)$$

equivalente à equação de mínimos quadrados em que Huzinaga⁶⁷ baseou-se para a definição de conjuntos STO-nG. Essa equivalência pode ser explorada para aproveitar todo o desenvolvimento formal feito por Huzinaga, particularmente para o cálculo de P_i , em um procedimento computacional. A diferença entre as abordagens resume-se, de fato, a quais parâmetros serão determinados. No caso do ajuste de mínimos quadrados convencional, utilizado por Huzinaga e também por Pople e colaboradores, é necessário determinar o conjunto de expoentes $\{\alpha_i\}$ e o conjunto de coeficientes $\{c_i\}$ de modo independente, o que resulta em $2N$ parâmetros para uma base com N gaussianas. No caso da integração numérica, é necessário determinar apenas os parâmetros que controlam a quadratura utilizada na discretização, tais como limites de integração, já que os expoentes α_i e pesos w_i são definidos a partir destes parâmetros e do método de quadratura. Uma vez que a integração numérica possa ser executada de modo satisfatório, sua utilização pode ser vantajosa do ponto de vista computacional, visto que além da diminuição (de $2N$ para $m, m < N$ usualmente) no número de parâmetros, pode-se obter expansões de tamanho arbitrário com um pequeno aumento no custo computacional.

5.2 Procedimento Computacional

A determinação dos conjuntos de coeficientes e expoentes que minimizam a função $V(\zeta; \alpha_i)$ é dividida em duas etapas principais: (a) o cálculo de $V(\zeta; \alpha_i)$ e (b) a otimização dos parâmetros que definem o método de integração numérica das equações (5.25) ou (5.26). Este procedimento foi implementado

pelo candidato em um programa em C, que permite a utilização de diferentes métodos de integração. Os métodos de integração implementados foram a quadratura de Gauss–Legendre, a série geométrica “even-tempered” e uma série geométrica do tipo expansão polinomial de $\ln \alpha$.

O cálculo da integral $V(\zeta; \alpha_i)$, utilizando a expressão 5.30, passa por três etapas. Na primeira etapa do cálculo, de posse dos expoentes e pesos da quadratura são obtidos os coeficientes. Após o cálculo de coeficientes, o elemento P_i é obtido, utilizando a seguinte relação⁶⁷

$$P_i(n, n') = N_n^S(\zeta) N_{n'}^G(\alpha_i) G_{n+n'}(\alpha_i) \quad (5.31)$$

em que $G_{n+n'}(\alpha_i)$ é calculado através da fórmula

$$G_{n+n'}(\alpha_i) = \left[\sum_{k=0}^{n+n'} (-1)^{n+n'+k} \binom{n+n'}{k} \phi_k \left(\frac{1}{4\alpha_i} \right) \right] (2\alpha_i)^{-(n+n')} \quad (5.32)$$

A função ϕ_k é calculada de modos distintos para k ímpar ($k = 2m + 1$) e k par. Para $k = 2m + 1$, a fórmula

$$\phi_{2m+1}(t) = 1 + \frac{m}{t} + \frac{m(m-1)}{t^2} + \dots + \frac{m!}{t^m} \quad (5.33)$$

é utilizada, enquanto que para $k = 2m$ a fórmula

$$\phi_{2m}(t) = 2t \exp(t) \left[\frac{\Gamma(m+1/2)}{2t^{m+1/2}} - F_m(t) \right] \quad (5.34)$$

é utilizada. Na equação (5.34), $\Gamma(x)$ é a função gama, e a função $F_m(t)$ é definida como

$$F_m(t) = \int_0^1 u^{2m} \exp(-tu^2) du, \quad (5.35)$$

embora na prática seus valores sejam calculados utilizando aproximações. Na implementação do programa $F_m(t)$ é calculada como proposto por McMurchie e Davidson,⁶⁸ enquanto a função gama foi calculada utilizando funções da biblioteca matemática presente no sistema operacional.⁶⁹ Por fim, o elemento S_{ij} é calculado através da fórmula

$$S_{ij} = \left[\frac{\sqrt{4\alpha_i \alpha_j}}{\alpha_i + \alpha_j} \right]^{n'+1/2} \quad (5.36)$$

Em todos os cálculos efetuados $\zeta = 1$, já que é válida a relação⁶⁷

$$V(\zeta; c_i, \alpha_i) = V(1; c_i, \alpha_i/\zeta^2), \quad (5.37)$$

que reescala os expoentes das funções gaussianas de acordo com o expoente da função de Slater. A determinação dos parâmetros é efetuada com uma otimização simplex visando minimizar $V(\zeta; \alpha_i)$. O otimizador simplex implementado é baseado em um otimizador descrito na literatura.⁵⁶ Para cada conjunto de parâmetros são determinados os expoentes e os pesos de integração e a partir destes $V(\zeta; \alpha_i)$ é calculada.

5.3 Resultados e Discussão

Nesta seção serão apresentados os resultados da utilização das transformadas entre funções de Slater e gaussianas na construção de conjuntos de base do tipo STO-nG, através da integração numérica destas transformadas. O desvio $V(\zeta; \alpha_i)$ foi calculado utilizando a quadratura de Gauss-Legendre, a série *even-tempered* (equação 1.78) e uma série geométrica de seis parâmetros, dada pela equação (1.88). Estes valores, mostrados na tabela 5.1, são comparados com os resultados de Huzinaga.⁶⁷

Tabela 5.1: Valores de desvio $V(\zeta; c_i, \alpha_i)$ para discretizações utilizando a malha *even-tempered*, a geradora (1.88) com seis parâmetros e a quadratura de Gauss-Legendre. Aqui $\langle S \rangle \leftarrow \langle G \rangle$ denota que tipo de função gaussiana $\langle G \rangle$ foi utilizada na expansão da função de Slater $\langle S \rangle$, e (n, n') representa o par de números quânticos utilizando nas transformadas integrais.

Características da Expansão		Desvios $V(\zeta; c_i, \alpha_i)$ para a expansão em gaussianas			
$\langle S \rangle \leftarrow \langle G \rangle$	(n, n')	STO-4G	STO-6G	STO-8G	STO-10G
Huzinaga e colaboradores ⁶⁷					
$\langle 1s \rangle_S \leftarrow \langle 1s \rangle_G$	—	6.88030×10^{-5}	4.00686×10^{-6}	2.39259×10^{-7}	7.66301×10^{-8}
$\langle 2s \rangle_S \leftarrow \langle 1s \rangle_G$	—	2.70069×10^{-5}	4.26723×10^{-6}	1.08542×10^{-7}	2.96730×10^{-8}
$\langle 2p \rangle_S \leftarrow \langle 2p \rangle_G$	—	4.02689×10^{-5}	2.05513×10^{-6}	4.90599×10^{-7}	—
$\langle 3s \rangle_S \leftarrow \langle 1s \rangle_G$	—	3.07501×10^{-6}	2.37588×10^{-7}	1.16694×10^{-7}	—
$\langle 3d \rangle_S \leftarrow \langle 3d \rangle_G$	—	5.44367×10^{-5}	1.91591×10^{-6}	3.30641×10^{-7}	—
Fórmula Geradora (1.88)					
$\langle 1s \rangle_S \leftarrow \langle 1s \rangle_G$	(1,1)	2.43469×10^{-4}	1.08572×10^{-5}	1.45932×10^{-6}	3.55925×10^{-7}
$\langle 2s \rangle_S \leftarrow \langle 1s \rangle_G$	(2,1)	6.74673×10^{-4}	2.20876×10^{-5}	3.87574×10^{-6}	1.19069×10^{-6}
$\langle 2p \rangle_S \leftarrow \langle 2p \rangle_G$	(2,2)	1.57685×10^{-4}	6.52271×10^{-6}	9.60104×10^{-7}	1.15528×10^{-7}
$\langle 3s \rangle_S \leftarrow \langle 1s \rangle_G$	(3,1)	1.87759×10^{-2}	8.30785×10^{-4}	3.11662×10^{-3}	3.50642×10^{-4}
$\langle 3d \rangle_S \leftarrow \langle 3d \rangle_G$	(3,3)	8.19114×10^{-4}	5.40974×10^{-6}	5.55715×10^{-7}	4.63911×10^{-8}
malha <i>even-tempered</i>					
$\langle 1s \rangle_S \leftarrow \langle 1s \rangle_G$	(1,1)	2.59062×10^{-4}	2.05716×10^{-5}	3.46062×10^{-6}	4.48108×10^{-7}
$\langle 2s \rangle_S \leftarrow \langle 1s \rangle_G$	(2,1)	3.12644×10^{-3}	5.92448×10^{-5}	1.35750×10^{-5}	1.74160×10^{-6}
$\langle 2p \rangle_S \leftarrow \langle 2p \rangle_G$	(2,2)	1.72440×10^{-4}	1.41041×10^{-5}	1.28967×10^{-6}	1.21470×10^{-7}
$\langle 3s \rangle_S \leftarrow \langle 1s \rangle_G$	(3,1)	7.54262×10^{-3}	7.09393×10^{-3}	7.47519×10^{-3}	7.17893×10^{-3}
$\langle 3d \rangle_S \leftarrow \langle 3d \rangle_G$	(3,3)	1.36392×10^{-4}	9.50508×10^{-6}	6.16729×10^{-7}	4.73166×10^{-8}
Quadratura de Gauss-Legendre					
$\langle 1s \rangle_S \leftarrow \langle 1s \rangle_G$	(1,1)	1.68750×10^{-3}	1.95107×10^{-4}	2.30684×10^{-5}	3.62273×10^{-6}
$\langle 2s \rangle_S \leftarrow \langle 1s \rangle_G$	(2,1)	1.47370×10^{-2}	1.69882×10^{-2}	6.10707×10^{-5}	9.28934×10^{-6}
$\langle 2p \rangle_S \leftarrow \langle 2p \rangle_G$	(2,2)	1.59585×10^{-3}	1.80973×10^{-4}	1.65212×10^{-5}	2.41905×10^{-6}
$\langle 3s \rangle_S \leftarrow \langle 1s \rangle_G$	(3,1)	6.99086×10^{-4}	8.44779×10^{-3}	6.80278×10^{-3}	6.64140×10^{-3}
$\langle 3d \rangle_S \leftarrow \langle 3d \rangle_G$	(3,3)	3.05612×10^{-2}	1.65312×10^{-4}	1.36035×10^{-5}	1.77292×10^{-6}

Comparando as discretizações efetuadas neste trabalho e os resultados de Huzinaga⁶⁷ (ver tabela 5.1), pode-se perceber uma pequena vantagem nos resultados de Huzinaga, refletida nos menores valores de desvio. Os resultados para as séries geométricas (tanto a do tipo (1.88) quanto a série *even-tempered*) podem ser considerados bons de forma geral, com exceção do conjunto de desvios para $n = 3$ e $n' = 1$ (a exemplo das derivações da função peso, n é o número quântico principal da função de Slater e n' o das funções gaussianas e, nesse caso, o par (n, n') corresponde a obter funções de Slater tipo 3s utilizando gaussianas 1s) que apresentou dificuldades no ajuste para todos os métodos de integração, em maior ou menor grau.

Os resultados para a quadratura de Gauss-Legendre, no entanto, foram satisfatórios apenas para

as expansões com maior número de termos, e fornecem resultados pobres para expansões com quatro gaussianas. Um aspecto particularmente importante na otimização é que dificulta a obtenção de desvios menores para os métodos testados é a presença de grande número de mínimos locais para a função desvio, como já havia sido observado por Huzinaga.

Comparando os métodos de discretização pode-se perceber que, de forma análoga aos resultados para cálculos Hartree–Fock discutidos anteriormente, os melhores resultados nos ajustes foram obtidos com séries geométricas diferentes da série *even-tempered*. Esta série apresenta resultados melhores do que a quadratura de Gauss–Legendre para as bases STO–nG com até dez gaussianas. Este resultado indica que, como no caso dos cálculos Hartree–Fock, os polinômios utilizados nos métodos de quadratura gaussiana considerados não são boas aproximações para as funções peso. Uma melhoria nos resultados com a quadratura de Gauss–Legendre talvez fosse possível se o intervalo de integração fosse dividido em vários sub-intervalos e fosse utilizada uma regra composta, com quadraturas de menor ordem sendo utilizadas em cada subintervalo. Esta abordagem acarreta a utilização de um maior número de parâmetros na otimização, e introduz o problema da escolha do número de pontos para cada sub-intervalo.

Outro aspecto interessante na comparação entre as bases STO–nG deste trabalho e aquelas obtidas utilizando a forma convencional do ajuste de mínimos quadrados envolve a comparação de bases com maior número de gaussianas. Como as bases STO–nG foram originalmente desenvolvidas para expansões de até seis gaussianas (por Pople) ou de até dez gaussianas (por Huzinaga), foi necessário comparar nossos resultados aos de Rico e colaboradores,⁷⁰ que obtiveram expansões de até vinte e sete gaussianas para orbitais 1s. Os valores de desvio obtidos por Rico são em geral menores do que os obtidos aqui, provavelmente devido ao maior número de parâmetros ajustáveis, que confere maior flexibilidade na otimização. Ao utilizarmos expansões com mais do que quinze gaussianas, os desvios para todos os métodos de integração tornam-se muito próximos e, para conjuntos bastante grandes (com mais de 25 gaussianas), a quadratura de Gauss–Legendre apresenta resultados ligeiramente melhores do que as séries geométricas. Estas tendências podem ser observadas na tabela 5.2, que apresenta tanto os desvios quanto os resultados de cálculos SCF com bases STO–nG 1s para o hidrogênio.

Tabela 5.2: Tendência dos valores de desvio e de energia eletrônica em hartrees com o aumento do número de gaussianas N da expansão.

N	Método de Discretização					
	<i>even-tempered</i>		Gauss–Legendre		série (1.88)	
	desvio	E (hartrees)	desvio	E (hartrees)	desvio	E (hartrees)
12	6.554340×10^{-8}	-.4999764762	6.286223×10^{-7}	-.4999262441	4.946196×10^{-8}	-.4999788797
14	2.374050×10^{-8}	-.4999870412	1.316735×10^{-7}	-.4999703362	8.855801×10^{-9}	-.4999926375
16	9.920406×10^{-9}	-.4999922889	2.619734×10^{-8}	-.4999888312	2.782849×10^{-9}	-.4999983261
18	1.896106×10^{-9}	-.4999971373	8.248028×10^{-9}	-.4999977968	1.846162×10^{-9}	-.4999971625
20	4.276406×10^{-10}	-.4999989672	1.712510×10^{-9}	-.4999976922	4.361330×10^{-10}	-.4999990027
22	1.950061×10^{-10}	-.4999996657	6.508795×10^{-10}	-.4999996312	1.910274×10^{-10}	-.4999996730
24	1.658323×10^{-10}	-.4999999218	2.252907×10^{-10}	-.4999994369	1.666876×10^{-10}	-.4999999318
26	1.636800×10^{-10}	-.4999999857	1.746492×10^{-10}	-.4999995997	1.652369×10^{-10}	-.4999999229

A tabela 5.2 mostra também que, embora os desvios na discretização não sejam menores do que 1×10^{-10} , as energias tendem para o valor exato de uma STO. Outro aspecto curioso pode ser observado na comparação dos desvios e valores de energia para as expansões obtidas com a série (1.88) e com a quadratura de Gauss–Legendre. Para estes dois métodos percebe-se que, em alguns casos, expansões com menores desvios fornecem energias maiores do que outras expansões com maiores desvios. Este

comportamento pode ser observado para as STO-16G e STO-18G obtidas com a série (1.88), e para as STO-18G e STO-20G obtidas com a quadratura de Gauss-Legendre.

Essa aparente patologia pode ser observada também em cálculos UHF para o hidrogênio e os elementos Li-F. Na tabela 5.3 apresentamos os resultados dos cálculos para estes átomos utilizando bases STO-6G obtidas com a série (1.88). Além das expansões correspondentes aos desvios mostrados na tabela 5.1 foram utilizadas bases correspondentes a expansões com valores de desvio maiores. Neste segundo caso, o desvio para os orbitais 1s é igual a 5.028681×10^{-5} , e para os orbitais 2s e 2p temos, respectivamente, os desvios 2.249169×10^{-5} e 2.252953×10^{-4} .

Tabela 5.3: Valores de energia em hartrees para bases STO-6G, utilizando as expansões obtidas com a utilização da série (1.88). Dois conjuntos de base foram utilizados: (a) um correspondente aos resultados mostrados na tabela 5.1; e (b) um correspondente a desvios maiores do que os da tabela 5.1. Estes resultados são comparados com os de Pople, os de Huzinaga e com o valor de energia de uma STO.

	Este trab. (a)	Este trab. (b)	Pople ⁷¹	Huzinaga ⁶⁷	STO
H	-0.49944	-0.49978	-0.49983	-0.49993	-0.50000
Li	-7.40789	-7.41587	-7.41536	-7.41721	-7.41848
Be	-14.53804	-14.55174	-14.55098	-14.55395	-14.55670
B	-24.46691	-24.48774	-24.48829	-24.49170	-24.49717
C	-37.57791	-37.60824	-37.60906	-37.61389	-37.62182
N	-54.20946	-54.25186	-54.25155	-54.25879	-54.26886
O	-74.45950	-74.51557	-74.51749	-74.52480	-74.54011
F	-98.83758	-98.91038	-98.91327	-98.92149	-98.94193

Os resultados apresentados na tabela 5.3 mostram que, a exemplo dos resultados apresentados na tabela 5.2, é possível obter resultados de energia melhores para expansões cujos desvios são maiores. Outro aspecto interessante dos resultados da tabela 5.3 é a proximidade dos resultados deste trabalho com os de Pople e colaboradores.⁷¹

Capítulo 6

Comentários Finais

6.1 Conclusões

Seguindo a divisão utilizada durante a apresentação dos resultados, podemos dividir as conclusões tiradas neste trabalho em três áreas: na construção de bases atômicas utilizando diversas fórmulas geradoras para os expoentes, na obtenção de funções peso ajustadas e sua utilização em cálculos atômicos e na obtenção de funções STO-nG utilizando a integração numérica de transformadas integrais.

Na avaliação das quadraturas em cálculos atômicos foram obtidos resultados bastante interessantes, mostrando principalmente que os métodos de discretização utilizando séries geométricas são, neste caso, superiores às quadraturas gaussianas. Esta superioridade deve-se essencialmente à capacidade das séries geométricas em amostrar um intervalo de expoentes maior do que aquele com as quadraturas gaussianas, mas pode ser devido também à dificuldade de aproximar a função peso por polinômios de ordem suficientemente baixa. Assim, é possível que uma abordagem com regras gaussianas compostas funcione melhor. Dentre as séries geométricas, aquelas que correspondem a métodos composto mostraram-se bastante superiores à even-tempered. As séries contendo quatro parâmetros ajustáveis representaram ainda uma melhora razoável em relação à serie well-tempered, que também apresenta quatro parâmetros. No caso das séries contendo cinco parâmetros ou mais pode-se perceber que não houve melhora em relação à série de cinco parâmetros proposta por Klobukowski (equação 1.84).

Para as quadraturas gaussianas, a de Gauss–Legendre mostrou-se a mais adequada na construção de conjuntos de base, seguida da quadratura de Gauss–Chebyshev. A vantagem da primeira quadratura reside principalmente na melhor qualidade dos resultados para bases pequenas e médias, contendo até 16 primitivas s e p . Além disso a otimização dos parâmetros que definem o limite de integração melhora significativamente os resultados para bases de mesmo tamanho, e em bases NsNp a otimização independente de expoentes s e p para a quadratura de Gauss–Legendre faz com que a qualidade dos resultados torne-se bastante similar aos obtidos utilizando séries geométricas.

Os ajustes sobre representações discretas das funções peso mostraram, em primeiro lugar, que a qualidade do ajuste é extremamente importante e, portanto, utilizar bases de qualidade intermediária (11s7p) mostrou-se uma opção menos adequada do que utilizar bases maiores, pois perde-se uma resolução mais fina para o comportamento assintótico no primeiro caso. Além disso, os resultados para os cálculos de energia do hidrogênio utilizando as funções peso ajustadas, embora razoáveis do ponto de vista numérico, não corresponderam à expectativa de se chegar a um resultado exato.

Por fim, na construção de bases STO-nG percebemos que com a metodologia utilizada é possível obter expansões bastante precisas para as funções STO em termos de funções gaussianas, principalmente para expansões com um grande número de termos, a um custo computacional bastante reduzido.

Para expansões com até 10 gaussianas, no entanto, permanece a dúvida sobre o motivo dos menores valores de desvio nem sempre fornecerem os menores valores de energia. Essa dúvida persiste para expansões maiores, uma vez que o desvio não foi menor que 1×10^{-10} , embora as energias para o hidrogênio tendam a -0.5 hartree.

6.2 Desenvolvimentos Futuros

Como extensões a este trabalho podemos vislumbrar (a) a tentativa de utilizar regras compostas com as quadraturas gaussianas buscando minimizar o erro de discretização; (b) a avaliação de séries geométricas dos tipos (1.85-1.87) para átomos mais pesados ($Z > 50$), bem como continuar avaliando o efeito do aumento do número de termos na expansão polinomial (1.88) para estes elementos; (c) a investigação mais detalhada das razões que levaram à discordância entre os desvios e as energias calculadas para os átomos do segundo período, bem como a continuação do desenvolvimento de bases STO de alta precisão para simetrias mais altas; e (d) a definição de conjuntos de base econômicos derivados de orbitais Hartree-Fock.

Apêndice A

Parâmetros dos Ajustes

Mostramos inicialmente neste apêndice os resultados de ajustes de curvas para a classe de funções gaussianas, dada pela expressão (4.2). Este resultados estão resumidos nas tabelas A.1, A.3, A.2 e A.4, que mostram os conjuntos de parâmetros para orbitais 1s, 2p, 2s e 3s/3p, respectivamente. Nestas tabelas a_i , b_i e c_i representam os parâmetros ajustáveis, e δ representa os erros associados a cada parâmetro.

Tabela A.1: Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 1s utilizando gaussianas.

i	Parâmetros e Erros Associados							$r\text{-}\chi^2$
		a_i	δ	b_i	δ	c_i	δ	
H	1	-0.828126	± 0.0426	-0.0296785	± 0.0060	-0.122483	± 0.0043	1.32524e-05
	2	118.558	± 857.1	-5.6312	± 7.213	2.42128	± 1.486	
	3	149.279	± 6518	-43.7094	± 247.9	16.489	± 41.89	
	4	-0.0404666	± 2054	19.1798	$\pm 5.7\text{e}+6$	1411.59	$\pm 2.8\text{e}+7$	
	5	0.0444343	± 2061	-41.5145	$\pm 1.3\text{e}+5$	842.661	$\pm 7.1\text{e}+6$	
C	1	13.4927	± 184.9	-1033.33	± 2747	486.044	± 558	2.9745e-05
	2	-0.578091	± 0.0122	0.232424	± 0.0304	2.81438	± 0.0493	
	3	0.995903	± 0.5048	-39.5486	± 17.36	43.2992	± 7.72	
Al	1	0.116031	± 0.0472	35.7519	± 8.651	49.1686	± 9.28	1.95329e-05
	2	10.5685	± 124.8	-1149.71	± 3514	625.631	± 842.4	
	3	0.0514264	± 0.0903	-549.547	± 3215	1849.88	± 1531	
	4	-0.481996	± 0.0280	1.78261	± 0.3168	13.0743	± 0.3562	

Tabela A.2: Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 2p utilizando gaussianas.

i	Parâmetros e Erros Associados						$r\text{-}\chi^2$	
	a_i	δ	b_i	δ	c_i	δ		
Al	1	11.3881	± 369.4	-125.21	± 956.6	65.7836	± 216.4	1.08221e-05
	2	-0.455276	± 0.0491	0.150901	± 0.0328	0.828766	± 0.0468	
	3	0.0811727	± 0.2566	4.31733	± 17.57	7.66948	± 10.47	
	4	0.027108	± 0.0853	-4.99277	± 352	119.345	± 162.1	
	5	0.098349	± 0.2048	2.49415	± 1.738	3.49792	± 2.188	
	6	-0.0349743	± 0.0080	1.43535	± 0.0735	0.531991	± 0.1026	
C	1	-0.493586	± 0.0519	-0.0120254	± 0.0065	0.123233	± 0.0062	8.62562e-06
	2	1.1214	± 75.28	0.723729	± 15.88	-2.34181	± 9.978	
	3	-0.873164	± 75.57	1.0878	± 12.44	-2.09706	± 9.017	
	4	0.0488643	± 0.0449	-4.07452	± 14.81	16.0659	± 7.168	
	5	0.0747196	± 0.0427	0.368002	± 0.1012	-0.386327	± 0.0990	

Tabela A.3: Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 2s utilizando gaussianas.

i		Parâmetros e Erros Associados						$r\text{-}\chi^2$
		a_i	δ	b_i	δ	c_i	δ	
Al	1	9.0131	± 5411	-740.008	$\pm 5e+04$	699.479	$\pm 1e+04$	6.10103e-06
	2	0.144438	± 0.1512	-19.1957	± 50.92	63.2477	± 29.95	
	3	-20.0366	± 185.6	-32.4872	± 80.9	19.4381	± 18.27	
	4	-6.54865	± 5457	-599.968	$\pm 4e+04$	650.18	$\pm 1e+04$	
	5	-0.178465	± 0.4281	1.26295	± 3.818	3.67318	± 2.321	
	6	-0.707472	± 0.1409	-0.102748	± 0.0308	-0.374061	± 0.0234	
	7	3.90406	± 1.984	-1.56626	± 0.6088	1.76887	± 0.2526	
C	1	0.59582	± 2.337	-78.6575	± 153.9	63.0407	± 49.31	6.77681e-06
	2	-81.101	± 168.6	-6.60957	± 2.946	3.25388	± 0.6391	
	3	0.0540396	± 0.0168	3.7446	± 0.9232	5.64156	± 1.071	
	4	0.0183269	± 0.0283	-100.845	± 493.9	300.659	± 252.8	
	5	206.513	± 600.3	-1.34016	± 0.725	0.595944	± 0.1521	
	6	0.175181	± 0.0139	0.0757293	± 0.0024	0.0517683	± 0.0040	

Tabela A.4: Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 3s e 3p utilizando gaussianas. Estes resultados são para o átomo de alumínio.

i		Parâmetros e Erros Associados						$r\text{-}\chi^2$
		a_i	δ	b_i	δ	c_i	δ	
3s	1	0.440068	$\pm$ 0.168	0.0841175	$\pm$ 0.0014	0.0521229	$\pm$ 0.0063	8.36377e-05
	2	-0.0716361	$\pm$ 0.0442	1.15379	$\pm$ 0.0655	0.348452	$\pm$ 0.1425	
	3	0.590109	$\pm$ 0.2449	0.15920	$\pm$ 0.0166	0.0978427	$\pm$ 0.0252	
	4	-0.0640489	$\pm$ 0.0177	1.90953	$\pm$ 0.3469	0.792926	$\pm$ 0.3971	
	5	-0.289192	$\pm$ 0.0747	-1.25643	$\pm$ 1.881	6.59327	$\pm$ 1.158	
	6	0.0484378	$\pm$ 0.0032	30.0646	$\pm$ 6.17	50.5341	$\pm$ 10.32	
	7	0.441267	$\pm$ 0.1117	0.294428	$\pm$ 0.0556	0.197594	$\pm$ 0.0451	
3p	1	-2.15925	$\pm$ 1826	-12.9475	$\pm$ 1434	32.4376	$\pm$ 674	5.76721e-06
	2	-0.43946	$\pm$ 0.0299	0.0123685	$\pm$ 0.0011	0.0273725	$\pm$ 0.0011	
	3	0.279831	$\pm$ 0.5396	0.0575793	$\pm$ 0.0248	-0.117948	$\pm$ 0.0489	
	4	0.109175	$\pm$ 0.5228	-0.00220439	$\pm$ 3.578	-1.01994	$\pm$ 1.326	
	5	1.91841	$\pm$ 1828	-10.0192	$\pm$ 1209	30.9651	$\pm$ 651.2	
	6	0.129248	$\pm$ 0.6615	0.264532	$\pm$ 1.203	-0.364634	$\pm$ 0.6507	
	7	0.219493	$\pm$ 0.8292	0.151217	$\pm$ 0.328	-0.195131	$\pm$ 0.2507	

Após os resultados para funções gaussianas apresentamos nas Tabelas A.5, A.7, A.6, A.8 e A.9 os resultados dos ajustes de curvas para a classe de funções (4.1). Nestas tabelas a_i , b_i e c_i representam os parâmetros ajustáveis, e δ representa os erros associados a cada parâmetro.

Tabela A.5: Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 1s.

	Parâmetros e Erros Associados						$r\text{-}\chi^2$
	a_i	δ	b_i	δ	c_i	δ	
H	0.214925	± 0.0007	0.24894	± 0.0011	1.24097	± 0.0048	6.12943e-06
B	7.00051	± 0.0645	4.68866	± 0.0157	1.1245	± 0.0034	5.23518e-06
C	11.2696	± 0.1377	7.00756	± 0.0271	1.13564	± 0.0039	6.31908e-06
N	16.9229	± 0.2289	9.80175	± 0.0377	1.14511	± 0.0039	6.91039e-06
O	23.826	± 0.3564	13.0581	± 0.0511	1.15081	± 0.0040	7.22815e-06
F	32.0797	± 0.5429	16.7534	± 0.0694	1.15437	± 0.0043	8.02118e-06
Al	79.9572	± 2.476	36.0973	± 0.229	1.16145	± 0.0066	1.19337e-05
Si	96.6289	± 2.454	42.1092	± 0.211	1.164	± 0.0052	1.10054e-05
P	115.722	± 2.968	48.6584	± 0.2387	1.16692	± 0.0052	1.06363e-05

Tabela A.6: Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 2p.

i	Parâmetros e Erros Associados						r- χ^2	
	a_i	δ	b_i	δ	c_i	δ		
B	1	0.142152	$\pm$ 0.0336	0.52569	$\pm$ 0.0590	1.39911	$\pm$ 0.1312	4.00762e-06
	2	0.111353	$\pm$ 0.0285	0.175205	$\pm$ 0.0061	1.27735	$\pm$ 0.1256	
C	1	0.401333	$\pm$ 0.0010	0.214689	$\pm$ 0.0006	0.685092	$\pm$ 0.0035	5.15138e-07
	2	-0.338745	$\pm$ 0.0032	2.22126	$\pm$ 0.0299	0.648173	$\pm$ 0.0053	
N	1	0.517961	$\pm$ 0.0008	0.286127	$\pm$ 0.0009	0.58984	$\pm$ 0.0037	6.44001e-07
	2	-0.477967	$\pm$ 0.0038	3.07002	$\pm$ 0.0367	0.571813	$\pm$ 0.0047	
O	1	1.48084	$\pm$ 0.2315	2.96649	$\pm$ 0.4219	1.57233	$\pm$ 0.1875	6.25526e-07
	2	0.1836	$\pm$ 0.1142	0.394174	$\pm$ 0.0341	1.31446	$\pm$ 0.4118	
	3	0.551576	$\pm$ 0.1722	1.03094	$\pm$ 0.3056	1.47068	$\pm$ 0.6487	
F	1	0.589027	$\pm$ 0.0005	0.356847	$\pm$ 0.0011	0.389171	$\pm$ 0.0027	4.1174e-07
	2	-0.649904	$\pm$ 0.0030	5.1937	$\pm$ 0.0405	0.405072	$\pm$ 0.0031	
Al	1	2.88093	$\pm$ 0.4255	2.33497	$\pm$ 0.1754	1.35464	$\pm$ 0.2825	7.43935e-06
	2	7.53697	$\pm$ 0.898	6.69924	$\pm$ 0.9899	1.45381	$\pm$ 0.1725	
Si	1	10.3079	$\pm$ 0.9548	8.29853	$\pm$ 1.139	1.46451	$\pm$ 0.158	5.29786e-06
	2	4.55778	$\pm$ 0.9654	3.1277	$\pm$ 0.2225	1.4062	$\pm$ 0.2848	
P	1	14.3477	$\pm$ 1.373	10.0861	$\pm$ 1.461	1.48555	$\pm$ 0.1667	4.68647e-06
	2	6.86524	$\pm$ 2.031	4.02425	$\pm$ 0.3003	1.44954	$\pm$ 0.3189	

Tabela A.7: Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 2s.

i	Parâmetros e Erros Associados						$r\text{-}\chi^2$
	a_i	δ	b_i	δ	c_i	δ	
B	1	1.10404 $\pm$ 0.2472	2.29149 $\pm$ 0.2728		1.10599 $\pm$ 0.1413		5.67569e-07
	2	-0.282894 $\pm$ 0.0050	0.230456 $\pm$ 0.0011		1.2224 $\pm$ 0.0125		
	3	0.39267 $\pm$ 0.1053	1.00992 $\pm$ 0.129		1.12281 $\pm$ 0.5231		
C	1	1.15169 $\pm$ 0.0417	1.96685 $\pm$ 0.0478		0.652327 $\pm$ 0.0301		7.41948e-07
	2	-0.452084 $\pm$ 0.0028	0.342291 $\pm$ 0.0013		1.20602 $\pm$ 0.3423		
	3	-0.616748 $\pm$ 0.0255	9.081 $\pm$ 0.3206		0.565591 $\pm$ 0.0209		
N	1	0.57783 $\pm$ 0.1125	1.18593 $\pm$ 0.1018		2.01551 $\pm$ 0.1764		3.6887e-07
	2	-3.65921 $\pm$ 0.0480	4.89153 $\pm$ 0.0251		1.14974 $\pm$ 0.0028		
	3	0.322204 $\pm$ 0.0816	0.514602 $\pm$ 0.0177		1.69244 $\pm$ 0.1845		
O	1	6.17481 $\pm$ 0.113	3.90086 $\pm$ 0.0386		1.09636 $\pm$ 0.0045		1.98456e-07
	2	-13.419 $\pm$ 0.411	5.59029 $\pm$ 0.1123		2.19158 $\pm$ 0.0388		
	3	-0.983181 $\pm$ 0.002	0.56908 $\pm$ 0.0013		0.93628 $\pm$ 0.0051		
F	1	7.64905 $\pm$ 0.1425	10.017 $\pm$ 0.1296		1.23039 $\pm$ 0.0109		1.77472e-07
	2	-1.23088 $\pm$ 0.0014	0.698772 $\pm$ 0.0020		0.83648 $\pm$ 0.0060		
	3	2.26175 $\pm$ 0.057	3.8832 $\pm$ 0.0569		0.899839 $\pm$ 0.0075		
Al	1	150.676 $\pm$ 195.8	7.0156 $\pm$ 10.93		1.34411 $\pm$ 0.4412		8.96456e-06
	2	-165.906 $\pm$ 244.5	12.8429 $\pm$ 13.57		1.96148 $\pm$ 1.73		
	3	293.689 $\pm$ 711.1	4.86036 $\pm$ 1.821		2.35431 $\pm$ 2.642		
	4	-138.44 $\pm$ 445.1	3.8777 $\pm$ 1.233		1.41762 $\pm$ 1.335		
P	1	68.1892 $\pm$ 61.65	7.5565 $\pm$ 1.9		2.60033 $\pm$ 0.8745		2.27785e-06
	2	-23.0018 $\pm$ 2.11	20.1449 $\pm$ 1.331		1.01816 $\pm$ 0.0216		
	3	-2.28925 $\pm$ 1.481	1.89757 $\pm$ 0.5172		2.43055 $\pm$ 1.292		
	4	1.61987 $\pm$ 1.517	1.15639 $\pm$ 0.0915		0.71585 $\pm$ 0.0827		
Si	1	1.01902 $\pm$ 0.9636	1.50603 $\pm$ 0.4381		2.54419 $\pm$ 1.377		2.39312e-06
	2	-29.197 $\pm$ 13.78	5.63436 $\pm$ 1.151		2.3081 $\pm$ 0.5994		
	3	18.5693 $\pm$ 1.091	17.7166 $\pm$ 0.8008		1.01798 $\pm$ 0.0253		
	4	-1.0417 $\pm$ 0.9854	0.855111 $\pm$ 0.0848		0.681993 $\pm$ 0.0857		

Tabela A.8: Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 3s.

i	Parâmetros e Erros Associados						$r\text{-}\chi^2$
	a_i	δ	b_i	δ	c_i	δ	
Al	1	3.73251 $\pm$ 0.4738	13.8969 $\pm$ 0.6193		1.06756 $\pm$ 0.0328		9.36467e-06
	2	0.151016 $\pm$ 0.0051	0.181004 $\pm$ 0.0019		1.46026 $\pm$ 0.0232		
	3	-1.1737 $\pm$ 0.0165	1.00902 $\pm$ 0.0193		1.23757 $\pm$ 0.0180		
Si	1	0.374603 $\pm$ 0.0111	0.230126 $\pm$ 0.0020		1.16978 $\pm$ 0.0214		2.71464e-06
	2	-1.7163 $\pm$ 0.0362	1.04786 $\pm$ 0.0403		0.831344 $\pm$ 0.0540		
	3	9.22905 $\pm$ 2.404	25.3238 $\pm$ 1.769		1.2491 $\pm$ 0.0809		
	4	1.96066 $\pm$ 0.1016	5.12983 $\pm$ 0.3634		0.846824 $\pm$ 0.0591		
P	1	103 $\pm$ 1046	11.1102 $\pm$ 3.444		1.29907 $\pm$ 0.4821		2.14051e-06
	2	-127.139 $\pm$ 1038	11.8993 $\pm$ 4.024		1.4123 $\pm$ 0.5848		
	3	0.554886 $\pm$ 0.0093	0.297664 $\pm$ 0.0020		1.11301 $\pm$ 0.0158		
	4	-2.6726 $\pm$ 0.0611	1.49039 $\pm$ 0.0333		0.93968 $\pm$ 0.0308		

Tabela A.9: Parâmetros obtidos no ajuste de curvas para funções peso 3p.

i		Parâmetros e Erros Associados						$r\text{-}\chi^2$
		a_i	δ	b_i	δ	c_i	δ	
Al	1	3.9861	± 4.958	4.19661	± 5.499	2.08628	± 2.336	9.81163e-06
	2	-9.38526	± 183.1	1.61252	± 1.157	1.64861	± 1.77	
	3	9.58824	± 182.6	1.75131	± 1.858	1.87319	± 2.961	
	4	0.0952948	± 0.0032	0.104514	± 0.0012	1.21979	± 0.0193	
Si	1	0.20165	± 0.0147	0.15081	± 0.0025	1.05766	± 0.0411	3.26981e-06
	2	-11.1977	± 57.21	5.28378	± 1.924	1.624	± 0.6752	
	3	17.7737	± 46.64	6.65272	± 5.479	2.0519	± 1.46	
	4	-1.20103	± 0.6466	2.03796	± 0.9253	2.2023	± 1.73	
P	1	7.69619	± 16.25	8.01777	± 5.797	2.57915	± 1.737	2.53221e-06
	2	-9.5456	± 86.4	1.87014	± 0.5407	1.3048	± 0.6525	
	3	9.28496	± 85.49	2.04258	± 1.215	1.49874	± 1.314	
	4	0.402308	± 0.0087	0.19283	± 0.0018	0.8211	± 0.0174	

Apêndice B

Parâmetros Otimizados para as Quadraturas

Neste apêndice apresentamos os parâmetros otimizados para as bases NsNp construídas com as quadraturas de Gauss–Legendre e Gauss–Chebyshev. Nestas bases os limites de integração a e b foram otimizados para as malhas s e p em conjunto.

Tabela B.1: Parâmetros otimizados para bases NsNp construídas com a quadratura de Gauss–Chebyshev. Os limites inferiores (a) e superiores (b) são os mesmos para as malhas s e p

N		a	b		a	b
16	He	-2.088985	8.485100	Li	-3.439814	7.587628
17		-2.101221	8.760181		-3.459973	7.940400
18		-2.123828	9.278613		-3.500966	8.228345
19		-2.190625	9.190820		-3.544871	8.549323
20		-2.165625	9.896875		-3.566078	8.895249
21		-2.225195	10.113770		-3.588004	9.195100
22	Be	-2.294166	11.359052		-3.635140	9.841379
16		-2.874963	8.125681	B	-2.497626	8.507118
17		-2.895624	8.444200		-2.550556	8.752735
18		-2.952149	8.722524		-2.621287	9.066996
19		-2.986018	9.083329		-2.641598	9.443080
20		-3.003049	9.419585		-2.635307	11.572373
21	C	-3.040158	9.681932		-2.581395	13.020921
22		-3.094031	10.382473		-2.785397	10.691212
16		-2.141156	8.840270	N	-1.843068	9.117397
18		-2.209251	9.063521		-1.921551	9.333090
18		-2.269617	9.411487		-1.972330	9.702675
19		-2.286026	9.778636		-1.988588	10.055400
20	O	-2.275414	11.932239		-2.040885	10.284522
21		-4.550001	11.943750		-2.089728	10.599369
22		-3.350000	13.850000		-2.126041	11.350464
16		-1.660746	9.285710	F	-1.476938	9.449568
17		-1.759710	9.510154		-1.577790	9.700741
18		-1.790480	9.912093		-1.599123	10.110515
19		-1.813576	10.217784		-1.632365	10.379442

Continua na próxima página

Tabela B.1: Parâmetros otimizados para bases NsNp construídas com a quadratura de Gauss–Chebyshev.(cont.)

N		<i>a</i>	<i>b</i>		<i>a</i>	<i>b</i>
20		-1.882901	10.444245		-1.704450	10.626016
21		-1.918002	10.799414		-1.729218	11.000167
22		-1.944763	11.531746		-1.755759	11.720746
16	Ne	-1.300023	9.608920	Na	-2.655930	8.826513
17		-1.398213	9.886164		-2.793914	9.146233
18		-1.414369	10.292616		-2.774872	9.548951
19		-1.455876	10.536738		-2.953293	9.599855
20		-1.525529	10.805879		-2.956178	10.036177
21		-1.544645	11.183914		-2.985038	10.260240
22		-1.571561	11.904942		-3.103167	10.450526
16	Mg	-2.411213	9.035302	Al	-2.270847	9.150881
17		-2.543419	9.321290		-2.398375	9.461464
18		-2.527261	9.743296		-2.389439	9.864328
19		-2.658801	9.813812		-2.542872	9.935727
20		-2.686095	10.219052		-2.562593	10.354434
21		-2.689343	10.527213		-2.588759	10.606736
22		-2.803026	10.673483		-2.712198	10.775137
16	Si	-2.036867	9.348920	P	-1.816736	9.538294
17		-2.172101	9.613170		-1.955305	9.758761
18		-2.165473	10.036225		-1.953952	10.192565
19		-2.280005	10.129748		-2.035792	10.322788
20		-2.321996	10.513823		-2.097913	10.663600
21		-2.329605	10.835690		-2.100881	11.026036
22		-2.452538	11.023967		-2.204671	11.271831
16	S	-1.686039	9.959771	Cl	-1.580143	10.134191
17		-1.810516	9.877012		-1.656835	9.993979
18		-1.810125	10.310564		-1.658514	10.429501
19		-1.889614	10.446891		-1.729080	10.581536
20		-1.954923	10.782191		-1.801047	10.899932
21		-1.961016	11.142686		-1.809406	11.266272
22		-2.063651	11.412853		-1.905425	11.571182
16	Ar	-1.373007	9.892137			
17		-1.505199	10.107768			
18		-1.509281	10.544909			
19		-1.569827	10.715791			
20		-1.648665	11.013941			
21		-1.658659	11.387060			
22		-1.740432	11.736071			

 Tabela B.2: Parâmetros otimizados para bases NsNp construídas com a quadratura de Gauss–Legendre. Os limites inferiores (*a*) e superiores (*b*) são os mesmos para as malhas s e p

N		<i>a</i>	<i>b</i>		<i>a</i>	<i>b</i>
16	He	-2.212500	8.693750	Li	-3.535411	7.730954
17		-2.168750	8.965625		-3.545596	8.108933

Continua na próxima página

Tabela B.2: Parâmetros otimizados para bases NsNp construídas com a quadratura de Gauss–Legendre.(cont.)

N		<i>a</i>	<i>b</i>		<i>a</i>	<i>b</i>
18		-2.228125	9.493750		-3.576086	8.401997
19		-2.206445	9.858203		-3.617837	8.706964
20		-2.165625	9.892188		-3.640607	9.046400
21		-2.250000	10.390625		-3.658948	9.356110
22		-2.263680	10.770851		-3.687335	9.635422
16	Be	-2.969124	8.279867	B	-2.593048	8.670499
17		-2.978747	8.624694		-2.627522	8.937574
18		-3.025222	8.888617		-2.700456	9.217163
19		-3.065117	9.228599		-2.724637	9.591859
20		-3.078368	9.575430		-2.746838	9.887448
21		-3.105687	9.849456		-2.802435	10.129276
22		-3.144858	10.124997		-2.835411	10.459088
16	C	-2.235182	9.010010	N	-1.935356	9.292510
18		-2.283466	9.248130		-1.995273	9.512703
18		-2.350982	9.555680		-2.055404	9.844844
19		-2.367943	9.932356		-2.069564	10.213993
20		-2.398674	10.196306		-2.107609	10.458742
21		-2.455011	10.455171		-2.161367	10.738249
22		-2.478393	10.803523		-2.179623	11.092767
16	O	-1.749011	9.474751	F	-1.561976	9.646771
17		-1.834400	9.676541		-1.657847	9.858940
18		-1.877321	10.054486		-1.687318	10.255987
19		-1.892723	10.387004		-1.687318	10.255987
20		-1.951191	10.603294		-1.775161	10.779343
21		-1.992772	10.934697		-1.806123	11.132704
22		-2.004645	11.282765		-1.819227	11.459494
16	Ne	-1.382290	9.804960	Na	-2.745120	9.020959
17		-1.480356	10.037878		-2.901417	9.286193
18		-1.502537	10.440214		-2.877366	9.705191
19		-1.529261	10.717418		-3.036661	9.748552
20		-1.598382	10.951559		-3.051503	10.165743
21		-1.623102	11.317837		-3.060700	10.438039
22		-1.639286	11.627117		-3.182377	10.580310
16	Mg	-2.499360	9.234536	Al	-2.356545	9.348657
17		-2.643546	9.463485		-2.499633	9.603399
18		-2.626240	9.895333		-3.021784	9.314463
19		-2.734824	9.974561		-2.623366	10.088771
20		-2.776808	10.348677		-2.654907	10.484587
21		-2.769780	10.690251		-2.665404	10.779617
22		-2.871756	10.800581		-2.787941	10.910176
16	Si	-2.122823	9.551542	P	-1.905258	9.738996
17		-2.268182	9.756546		-2.046511	9.905098
18		-2.262309	10.185804		-2.049592	10.337182
19		-2.355054	10.294109		-2.108711	10.499213
20		-2.409369	10.644740		-2.181909	10.796338
21		-2.425466	10.799987		-2.181924	11.175497
22		-3.366860	10.961811		-2.256816	11.307040

Continua na próxima página

Tabela B.2: Parâmetros otimizados para bases NsNp construídas com a quadratura de Gauss–Legendre.(cont.)

N		a	b		a	b
16	S	-2.226976	9.477002	Cl	-1.588800	10.054054
17		-1.902052	10.022147		-1.747773	10.139329
18		-1.906198	10.453728		-1.754465	10.571309
19		-1.962904	10.623261		-1.802187	10.760830
20		-2.038340	10.915850		-1.882886	11.034544
21		-2.042015	11.290819		-1.890324	11.412370
22		-2.117011	11.428504		-1.957733	11.561358
16	Ar	-1.461635	10.089195			
17		-1.594891	10.253395			
18		-1.604964	10.684513			
19		-1.643626	10.897247			
20		-1.728704	11.149490			
21		-1.739624	11.530018			
22		-1.798449	11.695808			

Referências

1. Apostol, T. M. *Calculus*; volume 2 John Wiley & Sons: New York, NY, segunda ed.; 1969.
2. Cullen, C. G. *Matrices and Linear Transformations*; Dover Publications: Mineola, NY, primeira ed.; 1990.
3. Szabo, A.; Ostlund, N. *Modern Quantum Chemistry – Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications, Inc.: Mineola, NY, primeira ed.; 1996.
4. Apostol, T. M. *Mathematical Analysis*; Addison–Wesley: New York, NY, primeira ed.; 1957.
5. Roothaan, C. C. J. *Reviews in Modern Physics* **1951**, 23, 69.
6. Feller, D. F.; Davidson, E. R. *Chemical Reviews* **1986**, 86, 681.
7. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, NY, primeira ed.; 1998.
8. Cook, D. B. *Ab Initio Valence Calculations in Chemistry*; Butterworth & Co. Ltd.: Londres, primeira ed.; 1974.
9. Roothaan, C. C. J. *Reviews in Modern Physics* **1960**, 32, 179.
10. Krebs, S. *Computer Physics Communications* **1999**, 116, 137.
11. Almlöf, J. *Notes on Hartree–Fock Theory, in Lecture Notes in Chemistry*; volume 64 Springer–Verlag: New York, NY, primeira ed.; 1994.
12. Pople, J. A.; Nesbet, R. K. *Journal of Chemical Physics* **1954**, 22, 571.
13. Hill, D. L.; Wheeler, J. A. *Physical Reviews* **1953**, 89, 1102.
14. Griffin, J. J.; Wheeler, J. A. *Physical Reviews* **1957**, 108, 311.
15. Lathouwers, L. *Physical Review A* **1978**, 18, 2150.
16. Chattopadhyay, P.; Dreizler, R. M.; Trsic, M. *Journal of Computational Physics* **1981**, 15, 3849.
17. Chattopadhyay, P.; Dreizler, R. M.; Trsic, M.; Fink, M. *Zeitschrift für Physik A* **1978**, 285, 7.
18. de Toledo Piza, A. F. R.; Tostes, J. G. R. *Physical Review A* **1983**, 28, 538.
19. Thakkar, A.; Jr., V. H. S. *Physical Review A* **1977**, 15, 1.
20. Thakkar, A.; Jr., V. H. S. *Physical Review A* **1977**, 15, 16.
21. Mohallen, J. R.; Trsic, M.; Dreizer, M. *International Journal of Quantum Chemistry, Quantum Chemistry (Symp.)* **1986**, 20, 45.
22. da Costa, H. F. M.; da Silva, A. B. F.; Mohallen, J. R.; and M. Trsic, A. M. S. *Chemical Physics* **1991**, 3, 379.
23. Somorjai, R. L. *Chemical Physics Letters* **1968**, 2, 399.

24. Shillady, D. D. *Chemical Physics Letters* **1969**, 3, 17.
25. Shillady, D. D. *Chemical Physics Letters* **1969**, 3, 104.
26. Shillady, D. D.; Billingsley, F. P. *Chemical Physics Letters* **1970**, 5, 97.
27. Somorjai, R. L. *Chemical Physics Letters* **1969**, 3, 395.
28. Somorjai, R. L.; Bishop, D. *Journal of Mathematical Physics* **1970**, 11, 1150.
29. Feller, D. F.; Ruedenberg, K. *Theoretica Chimica Acta* **1979**, 51, 231.
30. DaCosta, H. F. M.; Trsic, M.; da Silva, A. B. F.; Simas, A. M. *The European Physics Journal D* **1999**, 5, 375.
31. Girand, B.; Tourneaux, J. L.; Osne, E. *Annals of Physics* **1975**, 89, 359.
32. Brink, D. N.; Weiguny, A. *Nuclear Physics* **1959**, A120, 59.
33. da Costa, H. F. M.; da Silva, A. B. F.; Trsic, M.; Simas, A. M.; Aquino, A. J. A. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **1990**, 210, 63.
34. da Silva, A. B. F.; da Costa, H. F. M.; Trsic, M.; Mohallem, J. R. *Molecular Physics* **1989**, 68, 433.
35. Mohallem, J. R. *Zeitschrift fur Physik D* **1986**, 3, 339.
36. Chattopadhyay, P.; Dreizler, R. M.; Trsic, M.; Fink, M. *Zeitschrift fur Physik A* **1978**, 7, 285.
37. da Costa, H. F. M.; Simas, A. M.; Jr., V. H. S.; Trsic, M. *Chemical Physics Letters* **1989**, 192, 195.
38. Custodio, R.; Giordan, M.; Morgon, N. H.; Goddard, J. D. *International Journal of Quantum Chemistry* **1992**, 42, 41.
39. Custodio, R.; Goddard, J. D. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **1992**, 277, 263.
40. Vianna, R. O.; Custodio, R.; Chacham, H.; Mohallen, J. R. *International Journal of Quantum Chemistry (Symp.)* **1992**, 26, 311.
41. Custodio, R.; Goddard, J. D. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **1992**, 281, 75.
42. Morgon, N. H.; R.Custodio,; Riveros, J. M. *Chemical Physics Letters* **1995**, 235, 436.
43. da Silva, A. B. F.; Trsic, M. *Canadian Journal of Chemistry* **1996**, 74, 1526.
44. Custodio, R.; Goddard, J. D.; Davis, W. M. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **1994**, 315, 163.
45. Goddard, J. D.; R.Custodio,; Morgon, N. H.; Giordan, M. *Canadian Journal of Chemistry* **1992**, 70, 580.
46. Custodio, R.; Giordan, M.; Morgon, N. H. *Chemical Physics Letters* **1997**, 279, 396.

47. Ralston, A. *A First Course in Numerical Analysis*; McGraw-Hill Book Co.: New York, NY, primeira ed.; 1965.
48. Carnahan, B.; Luther, H. A.; Wilkes, J. O. *Applied Numerical Methods*; John Wiley and Sons, Inc.: New York, NY, 1969.
49. Hamming, R. *Numerical Methods for Scientists and Engineers*; Dover Publications: Mineola, NY, primeira ed.; 1986.
50. Bardo, R. D.; Ruedenberg, K. *Journal of Chemical Physics* **1973**, *59*, 5956.
51. Mohallem, J. R.; Dreizler, R. M.; Trsic, M. *International Journal of Quantum Chemistry (Symp.)* **1986**, *20*, 45.
52. Jorge, F. E.; de Castro, E. V. R. *Chemical Physics Letters* **1999**, *5*, 454.
53. Huzinaga, S.; Klobukowski, M.; Tatekawi, H. *Canadian Journal of Chemistry* **1985**, *63*, 1812.
54. Klobukowski, M. *Chemical Physics Letters* **1993**, *214*, 166.
55. Ritchie, D.; Kernighan, B. *The C Programming Language*; Prentice Hall Inc.: Engelwood Cliffs, NJ, segunda ed.; 1988.
56. Press, W. H.; Teukowsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes in C*; Oxford University Press: , segunda ed.; 1995.
57. Wall, L.; Christiansen, T.; Schwartz, R. *Programming Perl*; O'Reilly & Associates, Inc.: Sebastopol, CA, segunda ed.; 1996.
58. Schmidt, M. W.; Gordon, M. S.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L. *Journal of Computational Chemistry* **1993**, *14*, 1347.
59. Bunge, C. F.; Bunge, A. V.; Barrientos, J. A. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1993**, *53*, 1186.
60. Klobukowski, M. *Canadian Journal of Chemistry* **1994**, *72*, 1741.
61. Partridge, H. *Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 1043.
62. da Costa, H. F. M.; Trsic, M.; Simas, A. M. *International Journal of Quantum Chemistry* **1997**, *65*, 143.
63. Oohata, K.; Taketa, H.; Huzinaga, S. *Journal of The Physical Society of Japan* **1966**, *21*, 2313.
64. Arickx, F.; Broeckhove, J.; Deumens, E.; Leuven, P. V. *Computer Physics Communications* **1981**, *39*, 272.
65. Shavitt, I. *Methods in Computational Chemistry*; volume 2 Academic Press, Inc.: New York, NY, 1963.
66. Shavitt, I.; Karplus, M. *Journal of Chemical Physics* **1965**, *43*, 398.

- 67. O-ohata, K.; Takeda, H.; Huzinaga, S. *Journal of The Physical Society of Japan* **1966**, 21, 2306.
- 68. McMurchie, L. E.; Davidson, E. R. *Journal of Computational Physics* **1978**, 26, 218.
- 69. *FreeBSD Library Functions Manual* LGAMMA(3).
- 70. Rico, J. F.; Ramírez, G.; López, R.; Fernández-Alonso, J. I. *Collection Czechoslovak Chemical Communications* **1988**, 53, 2250.
- 71. Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, 2657.