

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS AB-INITIO PARA
ESTUDOS ENVOLVENDO QUEBRA DE SIMETRIA EM
SISTEMAS MOLECULARES DE GRANDE PORTE.

Eduardo Hollauer m.d

Tese de Doutorado
Novembro, 1993

Orientador: Prof. Dr. Yuji Takahata T.
Co-Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Chaer Nascimento m T

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Eduardo Hollauer e aprovada pela comissão julgadora no dia 12 de Novembro de 1993.



Yuji Takahata

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Yuji Takahata (Presidente, IQ-UNICAMP)
Prof. Dr. Carlos E. Bielchowsky (IQ-UFRJ)
Prof. Dr. Rogério Custódio (IQ-UNICAMP)
Prof. Dr. Fernando José da Paixão (IF-UNICAMP)
Prof. Dr. Lee Mu-Tao (UFSCAR)

HOLLAUER, Eduardo

Campinas, IQ-UNICAMP, 1993

Tese: Doutor em Físico-Química

1. Orbitais não-ortogonais
2. Simetria em cálculos *ab-initio*
3. SCF-direto
4. Glioxal em cálculos *ab-initio*
5. Pirazina em cálculos *ab-initio*
6. Transbutadieno em cálculos *ab-initio*

I - Universidade Estadual de Campinas

II- Desenvolvimento de métodos para estudo de processos envolvendo quebra de simetria em cálculos *ab-initio* para sistemas moleculares de grande porte.

NOTA DE ESCLARECIMENTO

Este trabalho foi supervisionado pelo Dr. Y. Takahata, professor da Universidade Estadual de Campinas e parcialmente orientado pelo Dr. M. A. C. Nascimento da Universidade Federal do Rio de Janeiro na qualidade de co-orientador. É de responsabilidade exclusiva do autor desta tese a elaboração do método, em todas as suas manifestações de natureza computacional, a escolha dos sistemas químicos estudados, a apresentação regular de relatórios ao co-orientador, a definição do conteúdo, extensão e tipo de material presente nesta tese. O presente autor, tendo desenvolvido independentemente o programa RES-CI é o responsável pela distribuição, manutenção e quaisquer extensões que este programa possa sofrer. Da parte do co-orientador existiu a proposta de trabalho, a revisão do texto da tese e, principalmente, a divulgação destes trabalhos sob forma de congressos e artigos internacionais. O co-orientador tem direito de veicular, os resultados apresentados nos capítulos em que participa como "orientador" em congressos, artigos científicos e seminários, desde que mencionando explicitamente o meu nome como **co-autor** destes trabalhos. Outros pesquisadores tiveram participação em vários capítulos na qualidade de supervisores (*managers*), em trabalhos realizados durante estágios no Departamento de Alto Desempenho da IBM em Kingston, NY e no grupo de cálculos químicos do CRS4, Sardenha. Foram estes o Dr. Michel Dupuis e o prof. Dr. E. Clementi, a quem fui subordinado durante o ano de 1992, cujo trabalho resultou no capítulo relativo ao uso da simetria.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Michel Dupuis pela segura e estimulante orientação nos dois capítulos que considero dos melhores desta tese: o SCF direto e quanto ao uso da simetria em cálculos *ab-initio*.

Ao prof. Dr. Enrico Clementi pelo apoio financeiro concedido através de bolsas de pós-doutoramento na IBM, 1991 e posteriormente na Itália, 1992.

Àos colegas e professores da Físico-Química na Universidade Estadual de Campinas, Paolo, Omar, prof. Rogério, prof. Y. Hase, prof. Y. Takahata e prof. Pedro pelo profissionalismo e dedicação que sempre regeram nossos trabalhos nesta casa além da aconchegante estada, como amigo e companheiro que me foi possível desfrutar. Em especial gostaria de agradecer ao prof. Y. Takahata pela possibilidade de realizar todos os cálculos e ter a orientação de minha tese feita no Rio de Janeiro e posteriormente no EUA e Itália sem qualquer exigência especial de sua parte.

À C. E. Bielchowsky pelo estímulo permanente ao meu trabalho durante todo este período. Não apenas por ser um profissional que eu admiro mas também por ter trabalhado, lado a lado em pelo menos quatro artigos eu gostaria de deixar meus agradecimentos.

Ao prof. Dr. Marco Antonio Chaer pela sugestão do assunto de tese e pela possibilidade de utilizar sua conta no IBM 370 do Laboratório Nacional de Computação Científica durante parte do trabalho. Agradeço também por permitir-me "viajar" sem que fosse necessário qualquer satisfação especial.

Ào LNCC pelo tempo de computação grátis a mim conferido e, em especial, ao grupo de apoio do LNCC cujo carinho e dedicação na solução de vários problemas foram de ajuda fundamental em vários pontos desta tese. Em especial gostaria de agradecer ao *Lino* e a *Andrea* pela sempre prestimoniosa atenção com todos os usuários. Vida longa ao LNCC.

Àos colegas da UFF que gentilmente permitiram-me gastar cinco anos em trabalhos de doutoramento de maneira calma e confiante. Sou especialmente grato por ter podido desfrutar do meu salário integral além de ajudas financeiras prestadas por intermédio de bolsas CAPES, IBM, e CRS4 que muito me ajudaram durante este período. A estas instituições meu agradecimento.

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS AB-INITIO PARA ESTUDO DE PROCESSOS ENVOLVENDO QUEBRA DE SIMETRIA EM SISTEMAS MOLECULARES DE GRANDE PORTE.

RESUMO

Esta tese de doutoramento resume trabalhos realizados pelo presente autor no período que vai de Agosto de 1988 à Janeiro de 1993. Três principais pontos foram atacados no decorrer deste trabalho; a) Elaboração e avaliação de desempenho para fórmulas simetrizadoras originais em cálculos *ab-initio*; b) Modificações metodológicas e avaliação de desempenho para cálculos *ab-initio* SCF-direto; c) Desenvolvimento de uma nova metodologia de cálculo não-ortogonal baseado em funções de ondas do tipo SCF com simetria reduzida.

O uso da simetria em cálculos *ab-initio* vem da segunda metade da década de 70 com o trabalho de Dupuis e King. Nesta tese revisamos o uso dos coeficientes de acoplamento de Clebsch-Gordan, propostos por Pitzer, mostrando como este método correlaciona-se com as fórmulas de simetrização de Dupuis e King e Lazarretti et al. Todas estas etapas foram implementadas em programas comerciais presentes no mercado tendo sido comparados em muitos testes de avaliação de desempenho em cálculos SCF e MP2.

Outra linha de estudo procurou avaliar o efeito que vários parâmetros metodológicos tem na eficiência de cálculos SCF-direto. Dentre as principais conclusões apontamos uma melhora de 8% no tempo de CPU para cálculos envolvendo integrais em forma de super-matriz. O uso da metodologia SCF-parcialmente direto também foi estudada no que diz respeito aos critérios de armazenamento em disco e no que concerne a eficiência no processo de paralelização.

No estudo de modelos localizados extendemos o trabalho que Goddard e Voter tiveram com o método RES-HF e RES-GVB de modo a realizar um estudo multi-estrutural com interação de configurações, MEG-CI. Aplicamos este tipo de função de onda a sistemas ressonantes com três elétrons, potenciais de ionização e estados excitados da molécula de trans-glioxal. Os resultados deste trabalho foram extendidos em cálculos CAS-SCF, GVB e MR-CI realizados no trans-glioxal, na pirazina e no trans-butadieno. O uso de modelos localizados gerou excelentes resultados no que diz respeito a acurácia e interpretabilidade para as energias de excitação destes sistemas.

DEVELOPMENT OF AB-INITIO METHODS DESIGNED TO
STUDY SYMMETRY-BREAKING PROCESS IN LARGE MOLECULAR
SYSTEMS.

ABSTRACT

This doctoral thesis resumes the work performed by the present author in the period starting in August 1988 to January 1993. Three major points were studied during this job; a) Development and benchmarks for an original symmetrization formula in *ab-initio* calculations; b) Modifications and extensive benchmarks in direct-SCF *ab-initio* calculations; c) Development of an original non-orthogonal orbital methodology based on symmetry reduced wave-functions coming from HF-SCF or MC-SCF calculations.

The use of symmetry in *ab-initio* calculations is originated in the second half of seventies with the work of Dupuis and King. In this thesis we revise and extend the use of the Clebsch-Gordan coupling coefficients, proposed by Pitzer, showing how this methodology is related with the symmetrization formulas of Dupuis and King and Lazarretti *et al* in SCF calculations as well as in MP2 calculations. All these steps were implemented in commercial programs easily available.

Another project investigated the effect of several methodological parameters in the efficiency of direct-SCF calculations. Among the principal conclusions we point out an improvement around 5% in the CPU time for calculations using the integrals organized under the form of super-matrices. The use of the SCF-partially direct was also studied with respect to the integral criteria storage and with respect to the efficiency in the parallelization of direct SCF calculations.

With respect to the study of localized models we extended the work that Goddard and Voter had within the RES-HF and RES-GVB method towards the multi-structural configuration interaction, MEG-CI (RES-CI). We studied this type of wave-function applied to the three electron resonance molecular systems, ionization potentials and excited states of the trans-glyoxal molecule. This work was complemented with CAS-SCF, GVB and MR-CI calculations performed on the trans-glyoxal itself, pyrazine and the trans-butadiene molecules. The use of localized models yields excellent results to the excitation energies of these systems.

GLOSSÁRIO DE SIGLAS UTILIZADAS

1 - Método Hartree-Fock.	HF
2 - Método dos orbitais de simetria.	PSO
3 - Método da Petite-liste.	PI
4 - Orbitais adaptados por simetria.	SALCAO
5 - Funções harmônicas adaptadas por simetria.	SALCSH
6 - Método Perturbativo Moller-Plesset.	MP2
7 - Técnica dos funcionais densidade.	DFT
8 - Método autoconsistente.	SCF
9 - Método SCF direto.	SCF-direto
10 - Método da ligação da valência.	VB
11 - CI não-ortogonal.	NON-CI
12 - Hartree-Fock Ressonante.	RES-HF
13 - Método da ligação de valência generalizada.	GVB
14 - Ligação de valência ressonante.	RES-GVB
15 - Método de Interação de Configurações.	CI
16 - Interação de Cnf. Ressonantes.	RES-CI
17 - Espectro de fóto-elétron.	XPS
18 - Orbitais Moleculares.	MO
19 - Métodos Multi-configuracionais.	MC-SCF
20 - Representação irredutível.	IRREP.
21 - Método Multi-estrutural Generalizado.	MEG

GLOSSÁRIO DE MOLÉCULAS

1 - Naftil-naftaleno.	$(C_{10}H_8)_2(CO)_2$
2 - Hexatrieno.	C_6H_8
3 - Silício metálico.	Si
4 - Tetra-fluoreto de Carbono.	CF_4
5 - Hexametilenotetramina.	$(CH_2)_6N_4$
6 - Hexa-fluor-etano.	C_2F_6
7 - Benzeno.	C_6H_6
8 - Nitro-benzeno.	$C_6H_5NO_2$
9 - Valina.	$C_8N_3O_3H_{14}$
10 - Tri-fluor-etano.	CH_3CF_3
11 - Benzo-tiofeno.	C_8H_6S
12 - Ion molecular de Hélio.	He_2^+
13 - Dióxido de Nitrogênio.	NO_2
14 - Pirazina.	$C_4N_2H_4$
15 - Ion Cromato.	CrO_4^{2-}
16 - Glioxal.	$(CHO)_2$

ÍNDICE DE TABELAS

1 - Tabela dos grupos de ponto implementados no programa MOLE-COLE.	16
2 - Transformações matriciais para diferentes grupos de ponto.	24
3 - Tempo de computação para o uso da simetria em várias etapas em um cálculo <i>ab-initio</i> .	28
4 - Tempo de computação para as várias etapas de um cálculo MP2 com ou sem simetria.	29
5 - Tempos de simetrização para vários grupos de ponto.	30
6 - Tempo de CPU para o SCF-direto com a ordenação canônica ou em forma de supermatriz.	43
7 - Tempo de CPU para os vários conjuntos de integrais.	45
8 - Resultados percentuais para os vários conjuntos de integrais.	46
9 - Tempo de CPU e o tempo decorrido para o SCF com vários critérios de armazenamento.	52
10 - Tempo total de CPU em uma otimização de geometria.	53
11 - Tempo de CPU e decorrido para cálculos em paralelo.	57
12 - Eficiência e taxa de aceleração obtida nos cálculos em paralelo.	58
13 - Tempo de computação para cálculos em cadeias de Benzotiofeno.	59
14 - Resultados RES-HF para vários sistemas estudados.	78
15 - Base utilizada para cálculo da superfície de energia do He_2^+ .	103
16 - Resultados em nível HF para as diferentes funções de onda utilizadas.	107
17 - Resultados em nível GVB para as diferentes funções de onda utilizadas.	111
18 - Evolução em energia para os cálculos ortogonais CI comparados aos MEG-CI com relação ao número de configurações.	115
19 - Resultados para as expansões MEG-CI comparados a outros resultados na literatura.	116
20 - Resultados finais para a superfície de energia potencial do He_2^+ comparando as funções VB, CI e MEG-CI.	117
21 - Resultados finais para a superfície de energia potencial do He_2^+ comparando as funções RES-HF, RES-GVB e MEG-CI.	118
22 - Geometria para o Trans-glioxal em nível SCF.	124

23 - Resultados para o espectro de fóto-elétron do Trans-glioxal em nível CI.	126
24 - Resultados para o espectro de fóto-elétron do Trans-glioxal em nível SCF.	127
25 - Resultados para as diferentes funções de onda de referência.	129
26 - Resultados para as energias de excitação em nível MEG-HF.	131
27 - Resultados para as energias de excitação em nível MEG-GVB.	133
28 - Resultados finais comparados à literatura para as energias de transição do Trans-glioxal.	135
29 - Resultados para cálculos CI em vários estados de baixa energia do Trans-glioxal.	137
30 - Resultados para os cálculos não-ortogonais em nível MEG-GVB e MEG-CI comparados a outros da literatura.	138
31 - Energias de transição para o trans-glioxal.	154
32 - Energias e configurações dominantes para os estados excitados de mais baixa energia.	157
33 - Energias de transição em nível CI(SD) e quádruplas.	159
34 - Energias de transições verticais obtidas em cálculos CI.	160
35 - Energias de transição verticais para os estados $n\pi^*$ da Pirazina em nível SCF.	164
36 - Energias de transição verticais para os estados $n\pi^*$ do Glioxal em nível CI.	165
37 - Resultados para a geometria da Pirazina.	167
38 - Energias de transição verticais e configurações dominantes para os estados de mais baixa energia em nível CAS.	169
39 - Energias de transição verticais para a Pirazina em nível CI(SDQ).	171
40 - Potenciais de ionização da Pirazina comparado à resultados da literatura.	173
41 - Energias de transição para excitações de Rydberg presentes no trans-butadieno.	179

ÍNDICE DE ALGORITMOS

1 - Diagrama com comandos FORTRAN para seleção e execução dos <i>batches</i> de integrais de dois elétrons.	39
2 - Diagrama apresentando as contribuições à matriz de Fock oriundas da lista de integrais de dois elétrons canônicas.	41
3 - Diagrama apresentando as contribuições à matriz de Fock no caso das integrais de dois elétrons serem ordenadas sob forma de supermatriz.	42
4 - Diagrama apresentando o algoritmos de seleção para as integrais de dois elétrons.	49
5 - Diagrama apresentando o algoritmo de paralelização utilizado no SCF-direto.	55
6 - Acesso das integrais na ordenação LTRAN-BI.	89
7 - Algoritmo para semi-contrações entre estruturas diagonais.	91
8 - Algoritmo para semi-contrações entre diferentes estruturas. Algoritmo não-otimizado.	92
9 - Algoritmo para semi-contrações entre diferentes estruturas. Algoritmo otimizado.	93

ÍNDICE DE FIGURAS

1 - Estruturas VB geradas para o sistema π do benzeno.	68
2 - Diagrama de blocos para a matriz CI no método MEG-CI.	85
3 - Resultados em nível HF para a superfície de energia potencial do He_2^+ .	106
4 - Resultados em nível GVB para a superfície de energia potencial do He_2^+ .	110
5 - Resultados em nível CI para a superfície de energia potencial de He_2^+ .	114
6 - Espectro de foto-elétron para a molécula de trans-glioxal.	121

1) O USO DA SIMETRIA EM PROGRAMAS <i>AB-INITIO</i> .	1
I) INTRODUÇÃO.	2
II) BREVE REVISÃO.	3
a) Método PSO.	6
b) Método da <i>Petite-liste</i> .	7
III) IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL.	14
a) Identificação do Grupo de Ponto Molecular.	14
b) Construção dos orbitais adaptados por simetria.	15
c) Cálculo das integrais de dois elétrons.	19
d) O ciclo SCF.	20
e) A etapa de cálculo de Funcionais da Densidade.	22
f) A etapa MP2.	23
IV) TESTES DE AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO.	26
V) AGRADECIMENTOS.	31
VI) BIBLIOGRAFIA.	31
2) IMPLEMENTAÇÃO DA METODOLOGIA SCF-DIRETO EM UM PROGRAMA <i>AB-INITIO</i> . BENCHMARKS E PARALELIZAÇÃO.	34
I) INTRODUÇÃO.	35
II) TEORIA.	36
a) Forma de organização das integrais no SCF direto.	38
b) Seleção das integrais para uso parcial de disco.	44
c) Paralelização e <i>Benchmarks</i> .	51
III) CONCLUSÕES.	60

3) CÁLCULOS MULTI-ESTRUTURAL GENERALIZADOS COM INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES. TEORIA E RESULTADOS.	62
I) UMA BREVE REVISÃO NO USO DE ORBITAIS NÃO-ORTOGONAIS.	63
a) Teoria da Valência (VB).	64
b) Funções de onda com simetria reduzida.	73
c) Cálculo de propriedades entre estados representados por orbitais não-ortogonais.	79
II) METODOLOGIA PARA A FUNÇÃO DE ONDA MULTIESTRUTURAL GENERALIZADA COM INTERAÇÕES DE CONFIGURAÇÃO (MEG-CI).	82
a) Etapa de contração de quatro-índices (LTRAN-BI).	86
b) Construção dos elementos de matriz de H e S.	90
c) Etapa de cálculo de autovalores e auto-vetores.	98
III) APLICAÇÕES DO MÉTODO MEG-CI.	102
a) A molécula-íon de Hélio (He_2^+).	102
a-i) Cálculos em nível Hartree-Fock.	104
a-ii) Cálculos em nível GVB.	105
a-iii) Cálculos em nível CI.	109
b) Espectro de foto-elétron do trans-glioxal.	120
b-i) Detalhes computacionais.	122
b-ii) Cálculos ortogonais.	122
b-iii) A escolha da função de onda referência para os cálculos MEG-CI.	123
b-iv) Cálculos não-ortogonais.	129
c) Estados excitados de baixa energia do trans-glioxal.	132
c-i) Cálculos ortogonais.	134
c-ii) Cálculos não-ortogonais.	136
III) CONCLUSÕES.	140
IV) BIBLIOGRAFIA.	145

4) DESCRIÇÃO CAS-SCF DOS ESTADOS EXCITADOS SINGLETTO E TRIPLETTO $n\pi^*$ DA MOLÉCULA DE TRANS-GLIOXAL.	150
I) INTRODUÇÃO.	151
II) DETALHES COMPUTACIONAIS.	152
III) RESULTADOS E DISCUSSÃO.	152
IV) BIBLIOGRAFIA.	161
5) DESCRIÇÃO CAS-SCF+CI DOS ESTADOS EXCITADOS $n\pi^*$ E POTENCIAIS DE IONIZAÇÃO DA MOLÉCULA DE PIRAZINA.	162
I) INTRODUÇÃO.	163
II) DETALHES COMPUTACIONAIS.	166
III) RESULTADOS E DISCUSSÃO.	168
a) estados excitados.	168
b) potenciais de ionização.	170
IV) REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.	174
6) CARACTERIZAÇÃO DE UMA NOVA SÉRIE $nd\pi$ RYDBERG DA MOLÉCULA DE TRANS-1,3 BUTADIENO.	175
I) INTRODUÇÃO.	176
II) DETALHES COMPUTACIONAIS.	176
III) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	180

O USO DA SIMETRIA EM PROGRAMAS AB-INITIO

Projeto desenvolvido em parte no laboratório de computação científica de alto desempenho, 41PA da IBM, Kingston, EUA e, em parte, no recentemente inaugurado, centro de pesquisa e desenvolvimento do CRS4 em Sardenha, Itália. Os resultados deste trabalho foram publicados em forma de artigo na revista *J. Chem. Phys.*, 96(7), 5220 (1992). Outra parte deste trabalho foi submetida como capítulo do livro de programas MOTECC. Este trabalho é resultado de colaborações com o Dr. Michel Dupuis e com o Dr. E. Clementi durante os anos de 1991 e 1992 nos laboratórios acima citados.

D) INTRODUÇÃO

Desde os primeiros programas de química quântica¹ o uso da simetria tem sido reconhecido como uma importante ferramenta em cálculos moleculares. A vantagem deste uso reside na clareza encontrada na interpretação de propriedades e na grande aceleração obtida em vários tipos de cálculos.

Embora alguns programas¹ *ab-initio* já tenham feito uso da simetria molecular em suas primeiras versões, nem o ciclo SCF nem tampouco qualquer outra etapa pós-SCF faziam uso desta vantagem uma vez que todas as integrais eram sempre mantidas em disco. Hoje, como resultado de intenso trabalho desenvolvido por vários autores durante a década de 70, esta restrição foi removida existindo bom número de eficientes alternativas no uso da simetria.

Este capítulo tem por finalidade resumir várias atividades ligados a este tema e desenvolvidos pelo presente autor durante períodos de trabalho realizados no exterior. Como estes estudos envolveram um bom número de etapas de um cálculo *ab-initio* descreveremos cada uma destas em detalhe. Inicialmente procuraremos traçar uma pequena revisão do assunto ao qual se seguirá a descrição de cada um dos tópicos estudados; o uso de simetria no ciclo SCF, o uso de simetria no cálculo de energias de correlação pelo método de funcionais densidade e finalmente o uso de simetria no método MP2. Acompanha este trabalho um razoável número de testes de avaliação de desempenho (do inglês *benchmarks*) obtidos com diferentes programas de computação (HONDO³, GAUSSIAN⁴ e KGNMOL², este último recentemente batizado de MOLECOLE² após estas extensões) onde estas técnicas foram implementadas e testadas. Todos os trabalhos aqui apresentados fazem uso da metodologia conhecida por *Petit-liste* na forma de armazenamento das integrais de dois elétrons. No que diz respeito a integrais de um elétron e/ou integrais de entrosamento não existirá qualquer discussão, tendo em vista tratarem-se de propriedades cujo custo computacional escala com o quadrado do número de funções de base enquanto que para as integrais de repulsão o escalonamento se dá com a quarta potência deste número.

II) BREVE REVISÃO

Uma função de onda, de modo a se comportar adequadamente com relação a simetria necessita respeitar dois critérios independentes. O primeiro deles, imposto a nível orbital requer que todos os orbitais se comportem corretamente com respeito a uma operação de simetria arbitrária, i.e.

$$1) \quad \hat{G} \phi_i^{Nn} = \sum_{n'} D_{n'n}^N(G) \phi_i^{Nn'}$$

onde ϕ_i^{Nn} é uma função adaptada por simetria se comportando como n-ésima componente da representação irredutível N. Por $D_{n'n}^N(G)$ denotaremos o elemento n'n da representação matricial para a operação de simetria G associada à representação irredutível N. Uma possível maneira de cumprir esta exigência é a de trabalhar no espaço das funções primitivas adaptadas por simetria (SALCAO). Estes orbitais podem ser facilmente definidos em termos da aplicação dos projetores, $\hat{P}_{n,n}^N$ vindo da teoria de grupos, sobre uma função arbitrária a pertencendo ao centro A, χ_{aA} como apresentado nas equações 2 e 3. Adicionamos o sub-índice i para discriminar possíveis degenerescências existindo entre as funções adaptadas por simetria.

$$2) \quad \phi_i^{Nn} = \hat{P}_{n,m}^N \chi_{aA}$$

$$3) \quad \hat{P}_{n,m}^N = 1/n_g \sum_G D_{n,m}^N(G) \hat{G}$$

Embora os procedimentos acima descritos permitam a imposição de simetria a nível orbital isto ainda não é suficiente visto que em muitas situações a função de onda pode mostrar um ocupação desbalanceada destes orbitais. Neste caso embora os orbitais possuam a simetria definida pelo esqueleto nuclear a função de onda, como um todo, apresentaria uma simetria reduzida em relação aquela do esqueleto nuclear. Este é o caso de funções de onda tais como a MC-SCF ou CAS-SCF onde algumas exigências adicionais devem ser cumpridas, tais como média de ensemble ou uso de configurações adaptadas

por simetria. A segunda condição aplica-se portanto as matrizes densidade em primeira e segunda ordem que devem mostrar comportamento compatível com a simetria do esqueleto nuclear.

Do ponto de vista computacional, nenhuma das considerações prévias pode trazer qualquer vantagem no tempo de computação e memória necessária para realização de cálculos *ab-initio*. Com relação a este ponto existe na literatura duas alternativas para o uso de simetria distinguindo-se pelo momento em que o trabalho extra de impor a simetria deve ser realizado, mais especificamente se este se dá na etapa de construção das integrais ou posteriormente ao cálculo de propriedades.

Na primeira escola este trabalho é realizado no início do cálculo, ainda na etapa de cálculo das integrais de dois elétrons, pela transformação destas para o espaço das integrais adaptadas por simetria. Para efeito de notação denominaremos esta metodologia por PSO (do inglês *primitive symmetric orbitals*) muito embora reconheçamos que esta notação possa ser tomada como sinônimo para combinação linear de orbitais. Entretanto em função do amplo uso desta sigla, vamos também adotar esta nomenclatura para efeito de consistência com a literatura.

Na segunda escola uma lista de integrais não-redundantes é criada e processada como se não existisse simetria. O trabalho extra de "recompor" a simetria molecular é então realizado após o cálculo de propriedades. Esta pequena etapa será denotada daqui por diante por "*etapa de simetrização*".

Para efeito de clareza na notação cabe-nos definir duas palavras que serão utilizadas extensivamente no decorrer deste trabalho: por *shell* denominaremos um conjunto de funções possuindo o mesmo momento angular além do mesmo conjunto de gaussianas primitivas. Palavra equivalente será utilizada designando um conjunto de orbitais moleculares degenerados comportando-se como componentes de uma dada representação irredutível. Esta palavra será utilizada portanto em dois espaços diferentes, no espaço AO e no espaço definido pelos orbitais de simetria formados pelas funções primitivas equivalentes.

A segunda palavra, *batch* (usaremos o termo diretamente escrito em inglês) designará um conjunto de integrais de dois elétrons relacionados a um conjunto de quatro índices atômicos ou moleculares. Portanto o *batch ppps* de

integrais atômicas conterá todas as integrais de repulsão onde o primeiro, segundo e terceiros índices correspondem a funções do tipo p , enquanto o quarto e último é relacionado a uma única função s . Para os três primeiros índices todas as integrais associadas a componentes da *shell* p , tais como px , py e pz estão presentes neste conjunto. Similarmente no caso de integrais moleculares pertencendo ao *batch* $MNPQ$, existirão integrais de repulsão eletrônica para todas as combinações de componentes m' , n' , p' e q' das respectivas representações irredutíveis. Portanto a palavra *batch* será utilizada em qualquer dos dois níveis, atômico ou molecular indistintamente, com o sentido dado, em parte, pelo contexto.

Outra classificação conveniente de se introduzir nesta altura é relacionada ao diferente comportamento de vários tipos de grupo puntual frente aos processos de simetrização. É particularmente importante distinguir o caso de grupos abelianos, grupos não-abelianos com representações irredutíveis reais, daqui para frente chamados de não-abelianos reais e o de grupos não-abelianos com representações irredutíveis complexas.

Por grupos abelianos denotaremos grupos de ponto molecular para os quais o comutador de quaisquer duas operações no grupo é sempre igual a zero. Neste tipo de grupo e no contexto do formalismo da "*Petite liste*" as fórmulas de simetrização se tornam particularmente simples consistindo basicamente no preenchimento com zero daquelas integrais que deveriam ter valor nulo mas não o possuem em função do uso de um conjunto de integrais não redundante. Nenhuma operação especial é necessária nos blocos de integrais não nulos. Outra característica deste tipo de grupo é o fato de todas as representações irredutíveis possuírem ordem um além da correspondência um-a-um entre funções de base sobre os efeitos das operações de simetria, uma propriedade que traz um alto grau de esparticidade a matriz de SALCAO's.

Por grupos não-abelianos entenderemos todos os demais grupos com representações irredutíveis degeneradas. Para este tipo de grupo, em geral, uma gaussiana é transformada em uma combinação linear de gaussianas pertencendo a este mesmo ou a outro centro. Uma posterior sub-classificação pode ainda ser estabelecida com relação a existência de representações matriciais complexas ou reais. De fato para os grupos de ponto não-abelianos complexos todas as representações irredutíveis bi-dimensionais possuem a combinação $x+iy$ e $x-iy$ como base natural para estas representações irredutíveis. Sendo uma representação em que as duas componentes são

uni-dimensionais e complexas entre si faz como que o processo de simetrização seja muito similar aquele empregado para grupos abelianos. Embora o uso deste tipo de orbitais não cause qualquer degradação no tempo de CPU da etapa SCF, para cálculos pós-SCF que requeiram transformações de quatro índices este tipo de orbitais tem sérias desvantagens devido à necessidade em duplicar-se muitas operações em uma etapa cujo custo computacional já escala com a quinta potência do número de funções de base. Como solução para este tipo de problema adotamos o uso de representações reais redutíveis que requererão técnicas especiais de simetrização mas manterão contido o custo computacional das etapas de cálculo pós-SCF. O custo desta "simplificação" é pago por um pequeno sobre-custo em todas as etapas envolvendo integrais de dois elétrons em função do uso parcial da simetria nesta representação irredutível.

a) Método PSO

Retornando ao tratamento da simetria na primeira escola isto é realizado já no início pela transformação das integrais atômicas para o espaço dos orbitais adaptados por simetria.

A primeira vista pode parecer que o tempo de computação para estas duas etapas, a primeira delas escalando com a quarta potência enquanto a segunda possuindo dependência com a quinta potência do número de funções de base seriam muito maiores que a convencional criação da lista de integrais não-redundantes. Entretanto a natureza do problema é tal que é sempre possível utilizar a esparticidade da matriz de orbitais de simetria e a estrutura de *batches* das integrais de dois elétrons de modo a conter o custo computacional desta metodologia. A lista final de integrais no espaço dos orbitais de simetria é então processada por blocos de *shells* equivalentes gerando uma grande economia no tempo de CPU, memória em CPU e disco se comparado com o algoritmo em duas etapas. De fato, muitas alternativas elegantes para o cálculo destas integrais tem sido publicadas explorando algumas das propriedades já mencionadas. Pitzer^{5,6,7}, por exemplo, em seu trabalho no "teorema da igual contribuição" descreve um procedimento baseado no acoplamento de duas distribuições de carga através de coeficientes de Clebsh-Gordon permitindo a construção das integrais entre PSO de maneira direta. Davidson⁸ discute uma alternativa a esta metodologia pelo uso do coset-duplo posteriormente estendido por Taylor⁹ para o cálculo de derivadas.

McLean, Yoshimine¹⁰, Almlöf^{11,12} e Stevens¹³, entre outros, fazem uso desta metodologia.

Após o trabalho preliminar de construção das integrais de dois elétrons neste espaço (SALCAO) pode-se tirar máximo proveito da simetria molecular. O operador de um elétron, por exemplo mostrará uma sequência de blocos diagonais compostos, algumas vezes, por sub-blocos idênticos relacionado as várias componentes de representações irredutíveis degeneradas. No caso do *batch* de integrais de dois elétrons de orbitais pertencendo as representações irredutíveis M, N, P e Q existirão integrais não-nulas sempre que o produto direto destas representações possuir qualquer projeção sobre a representação completamente simétrica daquele grupo de ponto, $A(g)$. Deste momento em diante as integrais são processadas em pequenos blocos fragmentados por simetria com grande economia no tempo de CPU e memória em todas estas etapas. As vantagens neste uso são ligados a maior velocidade obtida quando divide-se uma grande operação de multiplicação matricial em várias pequenas³³ e ao fato que muitos cálculos que antes seriam processados fora de memória são agora processados em memória. Uma etapa onde a aceleração obtida por estas modificações é grande dá-se na de contração de quatro índices.

Infelizmente a necessidade de acoplamento entre setores de programa ligados ao cálculo de integrais, construção dos orbitais adaptados por simetria e a de transformação de quatro índices deteve muitos pesquisadores na extensão desta metodologia para grupos não-abelianos. O programa MOLECULE escrito por Almlöf, ALCHEMY escrito por McLean e Yoshimine¹⁰ são exemplos desta limitação. No nosso conhecimento, entre os programas fazendo uso de métodos baseados em PSO, apenas o programa ARGOS^{5,6} usa grupos de ponto não-abelianos. Considerando-se a importância destes grupos penso existir ainda muito espaço para trabalhos nesta linha.

b) Método da Petite-liste

Outra possibilidade no uso da simetria foi proposta por Dacre¹⁴ e Elder¹⁵ já na década de 70, tendo sido posteriormente clarificada e implementada computacionalmente por Dupuis e King¹⁶. Nos referiremos a este método como *Petite liste* uma vez que este é baseado na criação de uma lista

de integrais de dois elétrons reduzida pela eliminação de todas as redundâncias originadas na simetria molecular. As integrais remanescentes são multiplicadas pelo fator de simetria e qualquer propriedade é então processada como se não existisse simetria. A propriedade final, baseada na *Petite liste*, claramente não apresenta comportamento compatível com a simetria do esqueleto nuclear requerendo uma etapa "*a posteriori*" na qual esta propriedade é simetrizada pela ação do operador de projeção, $\hat{\Pi}^A$, definido pela equação 4.

$$4) \quad \hat{\Pi}^A = \sum_{\hat{G}} \hat{R}$$

Dependendo da forma para a propriedade a ser simetrizada este projetor poderá ter diferentes definições, que convenientemente exploradas, podem permitir um cálculo mais rápido da propriedade em questão. Esta é a razão fundamental para a existência de um grande número de fórmulas de simetrização usadas por vários autores em diferentes contextos.

Dupuis e King¹⁶ foram os primeiros a propor uma fórmula de simetrização baseada na representação atômica das operações de simetria para a contribuição de dois elétrons da matriz de Fock em cálculos HF.

$$5) \quad F^G = 1/n_g \sum_{\hat{G}} R^T(G) F^P R(G)$$

Onde, na equação acima, as matrizes $R(G)$ são as representações atômicas para a operação de simetria G atuando sobre um conjunto de orbitais atômicos χ . Na equação abaixo as letras maiúsculas U e A denotam centros equivalentes sobre a ação da simetria enquanto G e P são super-escritos e/ou sub-escritos que vão denotar propriedades construídas com a Grande e/ou Petite liste de integrais de repulsão respectivamente.

$$6) \quad \hat{G}_{uU}^{GU \Rightarrow A} \chi_a = \sum_a \chi_{aA} R_{a,u}(G)$$

Trabalhos subsequentes de Dupuis, Takada e King estenderam este formalismo para o cálculo das primeiras¹⁷, segundas¹⁸ derivadas, eq. 8, e ao método perturbativo Hartree-Fock para cálculo de frequências de vibração¹⁹. O tratamento da simetria desenvolvido por esses autores tem como vantagem o fato de ser absolutamente geral e encontrar-se programado para virtualmente todos os grupos de ponto além de continuar a ser alvo de extensões e melhoras contínuas por vários autores na literatura.

$$7) \quad \frac{\delta E^G}{\delta X_h^\alpha} = \frac{1}{n_g} \sum_{G\alpha' \Rightarrow \alpha} \sum_{h'} R_{h',h}(G) \frac{\delta E^P}{\delta X_{h'}^\alpha}$$

$$8) \quad \frac{\delta^2 E^G}{\delta X_h^\alpha \delta X_g^\beta} = \frac{1}{n_g} \sum_{G\alpha' \Rightarrow \alpha} \sum_{G\beta' \Rightarrow \beta} \sum_{h',g'} R_{h',h}(G) R_{g',g}(G) \frac{\delta^2 E^P}{\delta X_{h'}^\alpha \delta X_{g'}^\beta}$$

Outra possibilidade freqüentemente explorada na literatura consiste no uso de fórmulas de simetrização no espaço das funções adaptadas por simetria. No caso de operadores de um elétron esta fórmula de simetrização tem o efeito de uma etapa de média envolvendo integrais de um *batch* de orbitais moleculares como apresentado por Lazzeretti *et al*²⁰.

$$9) \quad (\phi_i^{Mm} / \hat{F} / \phi_j^{Nn})_G = 1/n_g \sum_{G,m',n'} D_{m',m}^{M*}(G) D_{n',n}^N(G) (\phi_i^{Mm'} / \hat{F} / \phi_j^{Nn'})_P$$

Esta equação gerará valores não-nulos apenas no caso de blocos diagonais de simetria devido ao cancelamento do operador projeção nos demais casos. Embora na grande maioria dos grupos (não-abelianos reais) este padrão de comportamento também se repita com elementos associados a componentes fora da diagonal, este não é o caso quando lidamos com grupos não abelianos

complexos. Para este tipo de grupo, o uso de representações redutíveis reais cria elementos associados a componentes xy ou yx com valores não-nulos.²³

$$10) (\phi_i^{Mm} \phi_j^{Nn} / \phi_k^{Pp} \phi_l^{Qq})_G = \sum_{\substack{m',n' \\ p',q'}} P_{\substack{m',n',p',q' \\ m,n,p,q}}^{MNPO} (\phi_i^{Mm'} \phi_j^{Nn'} / \phi_k^{Pp'} \phi_l^{Qq'})_P$$

$$11) P_{\substack{m',n',p',q' \\ m,n,p,q}}^{MNPO} = 1/n_g \sum_G D_m^* \begin{Bmatrix} M \\ m \end{Bmatrix} (G) D_n \begin{Bmatrix} N \\ n \end{Bmatrix} (G) D_p^* \begin{Bmatrix} P \\ p \end{Bmatrix} (G) D_q \begin{Bmatrix} Q \\ q \end{Bmatrix} (G)$$

Para as integrais de dois elétrons este formalismo é implementado com a realização de uma média sobre um *batch* de integrais moleculares de dois elétrons. Carsky *et al*²¹ foram os primeiros pesquisadores a ter este tipo de tratamento em um programa *ab-initio*. Sua implementação possuía internamente uma tabela contendo todos os elementos do projetor completamente simétrico para alguns grupos de ponto não abelianos, D_4 , C_{4v} , D_{4h} , D_{2d} , D_3 , C_{3v} , D_{3h} e D_{3d} no programa MP2 do pacote HONDO5. Infelizmente a necessidade desta tabulação interna e a falta de importantes grupos de ponto deteve a expansão desta metodologia na literatura. Um procedimento similar foi adotado por Hollauer e Dupuis²³ com bons resultados no que diz respeito a performance computacional e generalidade. Uma vez que versões posteriores do programa HONDO possuíam todas as representações irredutíveis tabeladas internamente foi possível a estes dois autores calcularem e estocarem todas as componentes para produtos diretos das representações irredutíveis MNPQ em memória, equação 11. Embora este método seja, em teoria, similar ao adotado por Carsky, é do ponto de vista organizacional, uma forma mais conveniente e rápida de se acessar estes dados para a etapa de simetrização. A quantidade de memória requerida para o projetor empacotado não excede 400 Kbytes para o grupo T_d e no que diz respeito a velocidade de computação foram obtidos tempos de CPU um pouco melhores (mais rápidos) para esta forma que a obtida com o uso dos coeficientes de Clebsh-Gordon (CG). Para efeito de exemplificação o tempo total gasto na etapa de simetrização para um cálculo MP2 envolve em média 10% do tempo total gasto em uma corrida MP2.

Outra modificação técnica associada a fórmula de Lazaretti foi introduzida por Haser *et al*^{27,28}. Explorando a esparticidade das

representações irredutíveis estes autores propuseram o uso de uma decomposição espectral para este tensor. A redução no tempo de computação para este tipo de cálculo vêm da quebra de uma grande soma envolvendo todos os quartetos em duas somas menores sobre pares de quartetos. Estes autores afirmam obter excelentes resultados para o tempo de computação, muito embora não nos tenha sido possível encontrar resultados comparados com diferentes metodologias.

Recentemente Hollauer e Dupuis²³ mostraram a existência de uma relação formal entre as três representações para o operador de projeção já mencionadas neste texto; a construção do projetor escrito na base dos orbitais adaptados por simetria, eq. 9; este mesmo operador escrito na base dos orbitais atômicos e a formulação desta etapa de simetrização escrita em termos de coeficientes de Clebsh-Gordon. Nesta última formulação procura-se construir, para o caso das integrais de um elétron, distribuições de carga completamente simétricas que não dependam do tipo de lista de integrais consultadas (i.e. não importa se o uso é feito da *Petite liste* ou *Grande liste*) tal como demonstrado anteriormente por Pitzer. Após a criação desta distribuição de carga, as integrais de um elétron se encontram completamente simetrizadas uma vez que neste espaço de funções o teorema da igual contribuição se aplica. As integrais originais podem então ser obtidas por um simples exercício de retro-transformação utilizando-se as relações inversas de Clebsh-Gordon. Para as integrais de um-elétron, as fórmulas 12 e 13, apresentam estas duas etapas em maiores detalhes,

$$12) (\phi_{ij}^{A,1,g_a})_G = \sum_{m'n'} C_{Mm',Nn'}^{A,1,g_a} (\phi_i^{Mm'} / \hat{F} / \phi_j^{Nn'})_P$$

$$13) (\phi_i^{Mm'} / \hat{F} / \phi_j^{Nn'})_{G_{g_a}} = \sum C_{A,1,g_a}^{Mm',Nn'} (\phi_{ij})_G$$

onde os coeficientes de Clebsh-Gordon, $C_{Mm',Nn'}^{A,1,g_a}$ expandem a representação completamente simétrica em função das componentes Mm',Nn' do produto direto $M*N$. As distribuições de carga estão definidas pela equação 14 e pela sua forma inversa em 15.

$$14) \phi_{ij}^{A,1,g_a} = \sum_{m',n'} C_{Mm',Nn'}^{A,1,g_a} \phi_i^{Mm'} \phi_j^{Nn'}$$

$$15) \phi_i^{Mm} \phi_j^{Nn} = \sum_{m,n} C_{A,1,g_a}^{Mm,Nn} \phi_{ij}^{A,1,g_a}$$

Para as integrais de dois elétrons o mesmo procedimento é realizado com a criação de uma distribuição de carga à esquerda e outra à direita. Estas duas distribuições são então acopladas sob forma de uma função geminal completamente simétrica que é posteriormente retransformada para o espaço original de integrais moleculares. As equações 16-21 apresentam a fórmula simetrizadora usada por estes autores. Seus tempos de computação são comparáveis aos da técnica do projetor não-nulo já discutido anteriormente.

$$16) (\phi_i^{Mm'} \phi_j^{Nn'} / \phi_{kl}^{F,f,gf})_P = \sum C_{Pp',Qq'}^{F,f,gf} (\phi_i^{Mm'} \phi_j^{Nn'} / \phi_k^{Pp'} \phi_l^{Qq'})_P$$

$$17) (\phi_{ij}^{E,e,ge} / \phi_{kl}^{F,f,gf})_P = \sum C_{Mm',Nn'}^{E,e,ge} (\phi_i^{Mm'} \phi_j^{Nn'} / \phi_{kl}^{F,f,gf})_P$$

$$18) (\phi_{ijkl}^{A,1,g_a})_G = \sum C_{Eege,Ffgf}^{A,1,g_a} (\phi_{ij}^{E,e,ge} / \phi_{kl}^{F,f,gf})_P$$

$$19) (\phi_{ij}^{E,e,ge} / \phi_{kl}^{F,f,gf})_G = \sum C_{A,1,g_a}^{Eege,Ffgf} (\phi_{ijkl}^{A,1,g_a})_G$$

$$20) (\phi_i^{Mm} \phi_j^{Nn} / \phi_{kl}^{F,f,gf})_G = \sum C_{E,e,ge}^{Mm,Nn} (\phi_{ij}^{E,e,ge} / \phi_{kl}^{F,f,gf})_G$$

$$21) \left(\phi_i^{Mm} \phi_j^{Nn} / \phi_k^{Pp} \phi_l^{Qq} \right)_G = \sum_{F,f,gf} C_{F,f,gf}^{Pp,Qq} \left(\phi_i^{Mm} \phi_j^{Nn} / \phi_{kl}^{F,f,gf} \right)_G$$

Claramente, pelas razões já discutidas neste trabalho, deve-se esperar comportamentos bem diferentes no que diz respeito a eficácia no uso de uma ou outra metodologia. Uma escolha razoável para o algoritmo de simetrização vai depender do ambiente e características de cada pacote ou aplicação estudada. Em situações padrões, onde guardam-se as integrais de dois elétrons em disco para realização de cálculos SCF o uso do algoritmo da "*Petite liste*" parece mais apropriado. As razões são relacionadas ao significativo custo na construção das integrais adaptadas por simetria, e ao tamanho aproximadamente igual dos arquivos de integrais nas duas formulações comparadas. No caso de cálculos SCF ou MP2 diretos o uso da *Petite-liste* é claramente preferido em função do enorme sobre-custo associado a uma contração de quatro índices em memória.

Para as etapas pós-SCF o algoritmo PSO gera programas mais eficientes e velozes em função da execução de um grande número de cálculos em pequenos blocos.³³ Embora neste nível exista uma clara vantagem no uso do algoritmo PSO, estudos realizados pelo autor desta tese demonstram a possibilidade de se utilizar a simetria em cada uma das semi-contrações de uma transformação de quatro índices no contexto do algoritmo da *Petite-liste*. Trabalho encontra-se em desenvolvimento para elaboração deste programa.

O uso de computadores paralelos também afeta diferenciadamente estas duas formas de se tratar a simetria. O uso de métodos paralelos no contexto da *Petite-liste* tem sido muito estudado na literatura^{29,30} enquanto que para o método PSO não estamos informados de qualquer trabalho explorando o uso de paralelismo em programas de cálculo *ab-initio*.

A seção seguinte apresentará uma descrição detalhada de vários etapas de um cálculo *ab-initio* e a maneira como a simetria é tratada. Todos os resultados aqui descritos são resultados de implementações computacionais originais, nos programas MOLECOLE e HONDO. Faremos a apresentação dividida em módulos de modo a facilitar a apresentação.

III) IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL.

Nesta seção apresentaremos uma curta descrição para as principais etapas ligadas ao uso da simetria em cálculos *ab-initio*. A descrição tem por objetivo descrever etapas operacionais envolvidas no uso da simetria em diferentes tarefas de um cálculo *ab-initio* e, no decorrer desta apresentação faremos constantes referências aos trabalhos teóricos relacionados ao assunto. A discussão se inicia a nível de identificação do grupo de ponto, onde algoritmos desenvolvidos no programa MOLECOLE³⁴ permitem caracterização do grupo de ponto a partir do conjunto de coordenadas cartesianas do sistema molecular. Esta característica embora simples do ponto de vista conceitual é raramente achada em outros programas da literatura. Tanto quanto tenha chegado ao meu conhecimento apenas o programa GAUSSIAN⁴ possui algoritmo similar para identificação de grupo molecular. Neste caso, entretanto é limitado ao de grupos abelianos. Uma segunda etapa é destinada a construção de orbitais adaptados por simetria enquanto as demais descrevem o ciclo SCF, o uso de funcionais densidade e o uso de simetria na etapa MP2.

a) Identificação do Grupo de Ponto Molecular.

Dentre as interessantes características presentes no programa MOLECOLE, a identificação do grupo de ponto molecular desempenha um papel de grande importância na simplificação da interface usuário-programa. Esta identificação se inicia com a diagonalização do tensor de inércia. O número de autovalores degenerados já permite uma sub-classificação com relação ao grupo de ponto (se de baixa simetria, axial ou cúbico) que posteriormente é finalizada com sucessivos testes para operações de simetria específicas de certos grupos de ponto. No decorrer deste processo o programa gera uma classificação consistente para o grupo de ponto e também um conjunto de eixos que relacionam os eixos absolutos do esqueleto molecular e os eixos locais utilizados na construção das tabelas de representações para as operações de simetria. No caso do usuário desejar utilizar qualquer dos sub-grupos basta indicação, a nível de entrada de dados, do possível grupo de ponto e naqueles

casos onde não existir compatibilidade entre os eixos locais pelo fornecimento simultâneo destes eixos por parte do usuário. A Tabela 1 apresenta todos os grupos de ponto programados no pacote MOLECOLE. Para efeito de comparações com outros programas esta lista é maior que a existente no GAUSSIAN (apenas grupos abelianos) e a do HONDO (que não inclui grupos icosaédricos).

b) Construção dos orbitais adaptados por simetria (SALCAO).

Para o bom uso da simetria é sempre interessante possuir um conjunto de orbitais que se comportem corretamente com relação as operações de simetria. Embora a construção deste tipo de orbitais não seja absolutamente necessária na execução de cálculos SCF o seu uso faz o trabalho de imposição de simetria sobre os orbitais um trabalho mais fácil e confortável. Descreveremos aqui o algoritmo Rys-King que foi utilizado na etapa de construção destes orbitais no programa MOLECOLE.

Um orbital de simetria pode ser definido, alternativamente à equação 2, pela equação 22,

$$22) \quad \phi_i^{Nn} = \chi_{aA} C_{aA, Nni} \quad \text{para todo } aA.$$

onde $C_{aA, Nni}$ é o peso da função de base a pertencendo ao centro A no orbital de simetria ϕ_i^{Nn} .

Esta quantidade pode ser obtida pela simples aplicação da fórmula 2 e subsequente remoção da dependência linear associada. Uma definição alternativa para esta mesma quantidade pode ser oferecida pela "rotação" do peso de um particular átomo, daqui para frente denominado centro único, sobre todos os demais átomos relacionados por simetria. Este procedimento pode ser entendido se analisada a ação de uma operação de simetria sobre o conjunto de base e/ou orbital de simetria como mostram as equações 23 e 24,

Tabela 1. Grupos de ponto de acordo com os algoritmos de simetrização.

Grupos de Ponto Abelianos

$C_1, C_i, C_s, C_2, C_{2h}, C_{2v}, D_2, D_{2h}.$

Grupos de Ponto Reais Não-Abelianos

$C_{3v}, C_{4v}, C_{5v}, C_{6v}, C_{7v}, C_{8v}, D_3, D_4,$
 $D_5, D_6, D_7, D_8, D_{3h}, D_{4h}, D_{5h}, D_{6h},$
 $D_{7h}, D_{8h}, D_{2d}, D_{3d}, D_{4d}, D_{5d}, D_{6d}, T_d,$
 $O, O_h, I, I_h.$

Grupos de ponto Não-Abelianos complexos

$C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, S_4, S_6, S_8,$
 $S_{10}, S_{12}, C_{3h}, C_{4h}, C_{5h}, T, T_h.$

$$23) \quad \hat{G} \phi_i^{Nn} = \sum_{n'} D_{n',n}^{N,(G)} \phi_i^{Nn'}$$

$$24) \quad \hat{G} \phi_i^{Nn} = (\hat{G} \chi_{aA}) C_{aA, Nni} \quad \text{para todo } aA$$

a partir do centro único sobre todos os centros equivalentes por simetria espacial. O desenvolvimento desta expressão permite-nos obter uma equação, 25, onde relacionam-se o peso de uma particular função em um orbital de simetria, as suas respectivas representações irredutíveis e redutíveis para uma particular operação de simetria do grupo de ponto molecular levando o centro único em um dado centro molecular equivalente.

$$25) \quad C_{aA, Nni'} = \sum_n \sum_a \sum_{GU \Rightarrow A} R_{a,u}^{(G)} C_{uU, Nni} D_{n',n}^{N,(G)}$$

Primeiramente o programa define um conjunto de centros únicos, que sob a ação de operações de simetria do grupo de ponto geram todos os demais centros do sistema molecular. Para estes centros o programa calcula o operador de projeção definido pela equação 2. Este processo gera uma matriz contendo λ_M^2 pequenos blocos com dimensões iguais a da *shell* de funções de base, NSHL. Com o propósito de se eliminar vetores linearmente dependentes uma ortogonalização de Gram-Schmidt é conduzida e os orbitais restantes constituem i vetores linearmente independentes cujas componentes são dadas pelo primeiro, segundo, terceiro, ..., segmentos de NSHL posições nas colunas desta matriz. O problema do alinhamento é resolvido pelo uso das mesmas relações de ortogonalidade utilizada em todas as componentes tratadas.

Uma vez que estes coeficientes de expansão foram calculados para o centro único eles são então *mapeados* sobre todos os demais centros equivalentes fazendo-se uso da equação 25. O ganho com este procedimento é devido ao uso e manipulação de matrizes com ordem de λ_M^* NSHL ao invés de λ_M^* NSHL * número de átomos, como originalmente demonstrado por Rys e King²⁵.

Rearranjando os orbitais de simetria de modo a tê-los ordenados por representação irredutível, degenerescência espacial e por componente de modo contíguo definiremos uma matriz W contendo os vetores adaptados por simetria. As vantagens em se definir tal matriz consiste no fato desta mostrar uma correspondência clara com os efeitos de uma operação de simetria efetuada sobre o espaço dos orbitais de simetria ou sobre o espaço das funções de base tal como apresenta as equações 26 e 27.

$$26) \quad \left\{ \phi_a^A \phi_b^B \phi_c^C \dots \phi_z^Z \right\} = \Phi = \chi \cdot W$$

$$27) \quad R \cdot W = W \cdot D$$

Esta última equação se constitui na equação básica para tentar estabelecer-se a conexão entre a expressão 5 e 9 tal como demonstrado por Hollauer e Dupuis²³.

A eliminação de funções atômicas com momento angular indesejável é outra característica de implementações feitas pelo autor nos programas HONDO e MOLECOLE. Este tipo de característica têm sido utilizado com grande frequência em vários programas de cálculo molecular. As razões para a eliminação destas funções são o acentuado entrosamento com outras funções de base (no caso de funções d este entrosamento ocorre com funções de simetria s) levando a freqüentes dependências lineares e um pequeno sobre-custo computacional sem qualquer contrapartida física clara. Estas funções são as funções s oriundas de combinações de funções d , as funções p de funções f e assim por diante.

A eliminação segue um algoritmo simples no qual logo após a construção das matrizes de "rotação" no espaço cartesiano estas representações são transformadas para o espaço das funções esféricas. Neste espaço as representações para as operações de simetria se apresentam sob a forma de blocos em que os diferentes momentos angulares se distinguem de maneira natural. Desta forma ao observar-se a representação da *shell* de funções d poderíamos distinguir um bloco de ordem cinco correspondendo as funções esféricas e um segundo bloco comportando-se como uma função de

simetria s associado a combinação com igual peso das funções xx, yy e zz. Nesta altura todas as linhas e colunas associadas a estas funções indesejáveis são zeradas e o cálculo dos orbitais adaptados por simetria prossegue regularmente no espaço das funções esféricas. Ao final do processo os orbitais esféricos harmônicos adaptados por simetria (SALCSHO) são re-transformados ao espaço original composto de gaussianas cartesianas. Neste espaço não existirão contaminações introduzidas pelas funções de momento angular indesejado. Este algoritmo foi desenvolvido originalmente em 1991 por Hollauer e Dupuis²⁴.

c) Cálculo das integrais de dois-elétrons.

O uso da simetria, no contexto da *Petite-liste*, envolve modificações muito pequenas em programas de cálculo de integrais de dois elétrons. Frequentemente é possível resumirem-se todas as modificações a uma pequena rotina que seleciona os possíveis *batches* de integrais a serem calculados com base em algum critério de redundância. Dupuis e King¹⁶ originalmente propuseram o uso do princípio da procrastinação onde somente o último *batch* de integrais simetricamente equivalente seria calculado e guardado em disco. No programa MOLECOLE o presente autor adotou procedimento levemente diferente pela utilização de uma forma mais *natural* no uso das informações disponíveis ao programa com a adoção de uma seleção feita sobre quartetos de átomos além do processamento do primeiro *batch* ao invés do último. Embora nenhuma destas modificações sejam essenciais ao método elas procuraram se adaptar a estrutura organizacional do antigo programa de cálculo de integrais de dois-elétrons existente nas versões KGNMOL e PPI. Nestas versões preliminares, toda a forma de organização de dados se dava a nível de átomos com o programa utilizando o método de Habitz-Clementi⁶ para cálculo das integrais. Neste algoritmo constrói-se primeiramente duas tabelas representando distribuições de carga à esquerda e à direita para somente em uma última etapa executar-se a contração final gerando as integrais de dois-elétrons. Ao longo deste processo é feito uso de uma estrutura de *batch* além de pré-seleção das integrais calculadas pelo valor de Schwartz a nível de átomos, funções de base contraída e primitivas demonstrando a grande importância que o grupo do prof. E. Clementi deu a este item ao longo de quase duas décadas de trabalho.

Com relação ao uso da simetria nesta etapa cabe-nos discutir um ponto não muito claramente apresentado na literatura. Com relação ao uso da estrutura de *batch* reconhece-se que seu uso limita o proveito obtido no uso da simetria. Isto é devido ao fato de existirem, em alguns grupos de ponto, operações de simetria que mapeam uma particular função de base em outra da mesma *shell*. Em tese isto permitiria a eliminação de muitas das integrais ocorrendo em um *batch* de integrais pelo critério da redundância quando uso é feito do formalismo da *Petite-liste*. Embora possível este uso teria difícil implementação econômica pois existe uma vantagem natural no cálculo de *batches* de integrais dado o grande número de termos comuns a cada uma destas integrais. Ao eliminar-mos qualquer destas integrais em um *batch* estaríamos diminuindo enormemente a eficiência desta etapa com proveitos mínimos quanto ao uso da simetria. Outra possibilidade seria a existência de um mecanismo *a posteriori* para a eliminação o que geraria uma enorme lista de testes para cada integral. A conclusão final é de que vale mais a pena restringir o uso da simetria nestes casos e trabalhar-se sem estes elementos de simetria de modo a se preservar a estrutura original do programa bem como as vantagens obtidas no uso de uma estrutura de *batches*. De fato pode-se resumir esta pequena ineficiência dizendo que, preservada a estrutura de *batches*, o uso da *Petite liste* não utiliza simetria atômica, i.e. operações de simetria que levem um átomo sobre si mesmo. Isto pode ser observado claramente pela deterioração na razão associada ao tempo de CPU ou mesmo espaço em disco envolvendo cálculos com ou sem simetria em sistemas planares. Pelo mesmo motivo cálculos envolvendo átomos centrais também deterioram esta razão.

d) O ciclo SCF.

No ciclo SCF existe sempre a possibilidade, ou não, de se impor a simetria em nível orbital. Embora para grupos abelianos esta simetria seja sempre natural, i.e. surge ainda que não seja imposta, para grupos de ponto não-abelianos isto leva a uma mistura de componentes dificultando a interpretação destas funções. Uma vez imposta a simetria a nível de orbitais, vantagens imediatas podem ser obtidas pela diagonalização da matriz de Fock em blocos e a possível quebra de muitas contrações em pequenas multiplicações matriciais. Infelizmente vários programas, por motivos que não nos cabe analisar (foram escritos em um estágio preliminar quando o uso da simetria não era comum ou naqueles programas baseados em otimizações da matriz

densidade) se desenvolveram baseados na construção de matrizes densidade e matrizes de Fock. Para estes casos, encontrado no programa MOLECOLE, desenvolvemos uma fórmula de simetrização diferente que comparamos com as propostas por Dupuis e King¹⁶. Para execução desta fórmula de simetrização são necessárias a matriz de orbitais adaptados por simetria além das respectivas matrizes de Fock e densidade associadas. O programa gera uma matriz densidade baseada em uma ordenação prévia de orbitais e em seguida simetriza esta matriz (condição necessária para uso da fórmula de simetrização no contexto da *Petite liste*) evitando dessa forma possíveis oscilações causadas no processo iterativo SCF pelo uso inadequado de uma fórmula de simetrização. Posteriormente o programa constrói a matriz de Fock baseada na *Petite liste* de integrais de dois-elétrons que é posteriormente simetrizada. Logo após estas operações o programa segue normalmente com as etapas de extrapolações, diagonalizações e etc. que geralmente acompanham esta etapa. As fórmulas de simetrização utilizadas no caso da matriz densidade são apresentadas nas equações 28, 29 e 30 enquanto para o caso da matriz de Fock são descritas pelas equações 31, 32 e 33. Em ambos os casos elas envolvem a passagem do espaço das funções atômicas para as funções adaptadas por simetria. Neste espaço as funções são simetrizadas e o processo se finaliza com o retorno ao espaço original.

$$28) \quad \Delta_{\text{SALC}}^{\text{nosym}} = W^{-1} \Delta_{\text{AO}}^{\text{nosym}} (W^{-1})^T$$

$$29) \quad (\Delta_{\text{SALC } m'n'}^{\text{sym}}) = 1/n_g \sum_{G,m',n'} D_{m'm}^M(G) D_{n'n}^N(G) (\Delta_{\text{SALC } m'n'}^{\text{nosym}})$$

$$30) \quad \Delta_{\text{AO}}^{\text{sym}} = W \Delta_{\text{SALC}}^{\text{sym}} W^T$$

$$31) \quad F_{\text{SALC}}^P = W^T F_{\text{AO}}^P W$$

$$32) \quad (F_{\text{SALC } m'n'}^G) = 1/n_g \sum_{G,m',n'} D_{m'm}^M(G) D_{n'n}^N(G) (F_{\text{SALC } m'n'}^P)$$

$$33) \quad F_{\text{SALC}}^{\text{P}} = (W^{-1})^{\text{T}} F_{\text{SALC}}^{\text{G}} W^{-1}$$

No programa MOLECOLE, duas formas de simetrização foram instaladas, a primeira, já descrita por ser original, e uma segunda baseada na fórmula de Dupuis e King, eq 5. A razão da existência destas duas diferentes fórmulas deve-se a impossibilidade no uso da fórmula de simetrização acima descrita naqueles casos em que elimina-se funções com momento angular indesejado.

e) A etapa de cálculo de Funcionais da Densidade (DFT).

O uso de modelos de funcionais densidade em cálculos ligados a estrutura eletrônica é uma técnica antiga e bem estabelecida em física de estado sólido.³¹ Entre os químicos seu uso não é tão difundido mas existe um interesse crescente no uso e difusão desta metodologia para cálculos envolvendo metais de transição. Duas formas de uso têm sido encontradas com frequência. Na primeira utiliza-se a técnica DFT como uma etapa pós-SCF para estimativa da energia de correlação de um sistema químico enquanto em uma segunda forma, mais em voga atualmente, utiliza a formulação Kohn-Sham no ciclo SCF. Esta seção discute o uso da simetria para a técnica DFT como uma etapa pós-SCF de estimativa da energia de correlação. Esta etapa envolve a integração numérica de um funcional da densidade eletrônica em todo o espectro de posições de um determinado sistema molecular. Entre os funcionais instalados no programa MOLECOLE destacam-se os potenciais de Colle-Salvetti (CS), Chakravosky-Clementi (CC) e o de Becke (B) demonstrando a grande importância que historicamente este grupo deu a construção de funcionais confiáveis para cálculos em química quântica.

O uso da simetria nesta etapa resume-se ao tabelamento de sub-regiões nas quais é realizada a integração numérica do funcional da densidade. A região de integração é dividida em pequenos blocos (malha) que são refinados ao longo de vários ciclos de integração e definindo o que denominamos por *zona irredutível*. A integral final é então calculada pelo produto da integral obtida na integração da zona irredutível vezes um fator

de simetria. O conjunto de vetores que definem esta sub-região do espaço podem ser facilmente obtidos pelo primeiro conjunto de vetores (três) linearmente independentes nos quais os versores y e z foram obtidos de transformações lineares pertencendo ao grupo de ponto molecular aplicadas sobre o versor x dos eixos locais. Dessa forma, a título de exemplo, uma molécula como o $B(OH)_3$ pertencendo ao grupo de ponto C_{3h} teria como zona irredutível de integração a região delimitada pelos vetores paralelos a duas das ligação BO enquanto um terceiro vetor se encontraria perpendicular ao plano molecular. O fator de simetria, formalmente igual ao número de elementos de simetria do esqueleto nuclear, é para este caso igual a três. O tempo de computação para esta etapa seria, em condições ideais, próximo a três. A tabela 2 apresenta a definição destas regiões em termos dos eixos locais de cada um dos grupos de ponto molecular. Como o leitor poderá perceber os limites de integração serão definidos por um conjunto de letras onde cada uma representa a integração em um eixo. A letra p indica integração parcial na parte positiva ou negativa do eixo enquanto que a letra c denotará integração completa ao longo de todos os possíveis valores no respectivo eixo considerado. Portanto, para efeito de clareza o símbolo ppc denotará que o primeiro e segundo eixos serão integrados no segmento positivo enquanto o terceiro será integrado em todo o espectro de valores.

É importante perceber que o erro é também proporcional ao volume da zona irredutível de modo que é sempre conveniente realizar-se a integração numérica nesta sub-região com um limite de tolerância um pouco menor que aquele desejado para a integral total. Embora esta redução cause um pequeno sobre-custo no tempo de computação, nossa experiência nos tem mostrado que esta degradação é perfeitamente aceitável e que no cômputo total é ainda vantajoso o uso da simetria neste contexto. Em uma das próximas seções apresentaremos resultados para testes de desempenho realizados em vários sistemas moleculares com diferentes simetrias analisando muitas etapas em um cálculo *ab-initio*.

f) A etapa MP2.

Uma correção popular para o método HF consiste no uso da metodologia perturbativa Moller-Plesset. Este uso teve início na década de setenta e ainda hoje uma grande quantidade de trabalho vem sendo empreendido a nível

Tabela 2: Transformações matriciais para diferentes grupos de ponto.

grupo de ponto	limites de integração	vetores de transformação		
		x	y	z
C_1	ccc	100	010	001
C_2	pcc	100	010	001
C_n	ppc	$1c_n0$	010	001
C_s	ccp	100	010	001
C_{2h}	pcp	100	010	001
C_{nh}	ppp	$1c_{2n}0$	010	001
C_{nv}	ppc	$1c_n0$	010	001
C_i	pcc	100	010	001
S_n	ppc	$1c_n0$	010	001
D_n	ppc	$1c_{2n}0$	010	001
D_{nh}	ppp	$1c_{2n}0$	010	001
D_{nd}	ppc	$1c_{4n}0$	010	001
T	ppp	$1\bar{1}\bar{1}$	111	$1\bar{1}\bar{1}$
T_h	ppp	110	010	011
T_d	ppp	$1\bar{1}0$	110	111
O	ppp	$1c_41$	011	001
O_h	ppp	$1c_81$	011	001
I	ppp	$1\bar{t}_a0$	010	$cacbl$
I_h	ppp	100	010	$cacbl$

$$c_n = \text{ctg}(360/n)$$

$$t_a = \tan(31,717474411462010516)$$

$$c_a = \text{ctg}(31,717474411462010516)$$

$$c_b = \text{ctg}(20,905157447889170)$$

metodológico e computacional para entender os efeitos deste tipo de correção no estudo de propriedades moleculares. Neste sentido nossa discussão se restringirá ao uso de simetria com o objetivo de realizarem-se cálculos mais velozes nesta etapa. A discussão que aqui se conduz também nos servirá como forma de teste para o uso da simetria em outras funções pós-SCF tais como a CI ou CAS onde a utilização desta metodologia exigiria apenas modificações operacionais. Para extensões envolvendo o estudo sistemático do método MP2 recomendamos a leitura da referência 31.

Após o término do ciclo SCF as integrais atômicas, energias orbitais e os orbitais moleculares estão salvos para uso subsequente em arquivos ou áreas de trabalho do programa. As integrais de repulsão são então transformadas da *Petite-liste* das funções atômicas para o conjunto completo das integrais moleculares que são utilizadas no cálculo da energia MP2.

O uso da simetria, neste nível, possui uma clara ramificação naqueles casos em que o grupo de ponto é abeliano ou não. No caso de grupos abelianos, para um particular quarteto MNPQ, as integrais moleculares terão seu valor correto sempre que a representação irredutível completamente simétrica, $A(g)$, estiver presente dentre as representações geradas pelo produto direto das representações irredutíveis associadas ao quarteto MNPQ. Em caso contrário estas integrais possuirão valores completamente equivocados devendo portanto serem zerados. A seção de avaliação de desempenho apresentará na tabela 3 resultados para o tempo de computação envolvendo grupos abelianos em cálculos com ou sem simetria.

Para o caso de grupos não-abelianos a construção de integrais moleculares sobre a *Petite-liste* de integrais atômicas exige o uso de uma fórmula de simetrização especial onde é realizada uma média sobre componentes de um *batch* de integrais. Com este fim duas possibilidades existem, na primeira utilizando-se a fórmula de Lazzaretti *et al*²⁰ ou pela utilização de coeficientes de Clebsh-Gordon, tal como discutido por Hollauer e Dupuis²⁶. Na tabela 4 apresentamos resultados para o tempo de computação do programa MP2 em vários casos envolvendo diferentes moléculas e grupos de ponto enquanto na tabela 5 são apresentados resultados para dois sistemas moleculares selecionados analisando a eficiência no uso da simetria com relação aos possíveis sub-grupos presentes.

IV) TESTES DE AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO.

De modo a testar cada uma das implementações anteriormente discutidas incorporamos à dois programas de computador modificações nos permitindo realizar testes de avaliação utilizando simetria no cálculo das integrais de dois-elétrons, ciclo SCF e na etapa de cálculo da energia MP2. Todos os resultados aqui apresentados fizeram uso de sistemas dedicados, quer nos *main-frames* do tipo IBM 3090 ou em estações de trabalho RISC 560.

Muitos cálculos foram realizados, mas nessa seção nos limitaremos a apresentar aqueles que consideramos os mais representativos em função de nossos sempre restritos limites em espaço. O primeiro teste de desempenho é realizado no programa MOLECOLE no qual o presente autor fez a instalação de toda a parte relativa a simetria nas etapas de cálculo das integrais de dois elétrons, SCF, MP2 (restrito ao caso de grupos abelianos) e DFT. Nestes testes preliminares realizamos comparações com os programas HONDO, reconhecidamente um dos mais completos e eficientes programas neste aspecto, GAUSSIAN 90 e KGNMOL, antiga versão sem simetria para o programa MOLECOLE. Nas comparações adotou-se o critério do uso simples, onde o usuário prepara uma entrada de dados contendo apenas informação suficiente para executar um cálculo SCF/MP2 e/ou SCF/DFT. Dessa forma toda e qualquer tomada de decisões envolvendo escolha de algoritmos e/ou formas de cálculo é feita pelo programa. Em alguns casos as comparações entre as diferentes formas de solução dos problemas serão muito difíceis (o caso do cálculo MP2 para a molécula de Nafalil-Naftaleno ilustra esta diferença pois o programa GAUSSIAN utiliza algoritmos diretos enquanto os demais ainda fazem uso de técnicas baseadas em I/O) mas em se tratando de pacotes de computação desejávamos que estas diferenças nos indicassem pontos passíveis de melhora em nosso programa. Os cálculos DFT tiveram seus tempos medidos em diferentes tarefas pois este tipo de técnica não se encontra em outros programas na literatura.

Dois sistemas moleculares foram utilizados nesta avaliação de desempenho. Nestes testes foram utilizadas diferentes funções de bases, bases do tipo STO e funções de qualidade *double-zeta* contendo funções de polarização procurando estabelecer um espectro representativo de casos

respaldando nossas conclusões. Grupos abelianos foram utilizados de modo a facilitar a comparação entre nosso programa, HONDO e GAUSSIAN90. Quando discutirmos nossos resultados para a etapa MP2 teremos a possibilidade de estendermos esta análise para grupos não-abelianos.

Os sistemas moleculares envolvidos no teste foram o Hexatrieno e o 1,8-(1',8') naftalil-naftaleno. No primeiro utilizou-se um conjunto de base *double-zeta* regular com a adição de funções de polarização. O segundo sistema utilizou funções do tipo STO. Os testes de desempenho são apresentados na tabela 3 com o tempo de computação para o cálculo das integrais de dois elétrons, SCF, MP2, DFT e com o número de iterações SCF dados entre parêntesis. Como conclusão geral MOLECOLE mostra boa performance quando comparado com outros programas sendo particularmente eficiente no cálculo das integrais de dois elétrons com funções de qualidade *double-zeta*. Infelizmente esta performance não se mantém a mesma quando o número de funções de polarização cresce muito. Nestas circunstâncias o uso de algoritmos baseados em polinômios de Rys possui menores tempos de computação. Outra situação onde este tipo de algoritmo não apresenta boa eficiência é mostrado nos resultados para casos envolvendo funções STO. Neste caso existem algoritmos específicos em que todas as integrais envolvidas em um *batch* de integrais nas *shells s* e *p* são calculadas de uma única vez sendo portanto muito mais eficientes que algoritmos *shell a shell* como os utilizados no programa MOLECOLE.

Na etapa MP2 vários testes de performance foram efetuados onde procura-se comparar os tempos de computação destas etapas em grupos de ponto não-abelianos. De modo a comparar a eficiência de nosso algoritmo (CG) preparamos um algoritmo alternativo baseado no uso otimizado do projetor descrito na equação 10. A tabela 4 compara estes dois algoritmos de simetrização em vários sistemas moleculares apresentando ainda resultados para cálculos sem o emprego de simetria. Desta tabela depreende-se a grande eficiência obtida nos cálculos SCF fazendo uso de simetria. Para o cálculo MP2 a eficiência é consideravelmente reduzida visto ser apenas a primeira etapa na contração de quatro índices que faz uso da simetria. Todas as demais etapas, as três semi-contrações restantes e o próprio cálculo da energia MP2 são, nos presentes algoritmos, indiferentes ao uso da simetria não produzindo qualquer aceleração resultante do seu uso. Como pode-se observar desta tabela o processo de simetrização na etapa MP2 consome, em média 10% do tempo global nos dois algoritmos de simetrização utilizados.

Tabela 3: Tempo de computação para testes de avaliação de desempenho realizados em uma workstation RISC560. Tempo em segundos.

<i>Moléculas e Programas</i>	<i>Int.</i>	<i>SCF</i>	<i>MP2</i>	<i>DFT</i>	<i>Total</i>
<i>Hexatrieno</i>					
MOLECOLE	201,4	162,2 (13)	644,6	35,6	1008,4
HONDO	821,7	192,7 (16)	744,8		1761,0
GAUSSIAN	576,6	141,1 (13)	826,6		1546,3
KGNMOL	368,6	311,3 (13)	1144,9	141,9	1829,2
<i>Naphthalyl-Naphtaleno</i>					
MOLECOLE	272,3	127,3 (19)	9255,7	1156,1	9662,6
HONDO	168,3	218,2 (30)	9299,9		9688,7
GAUSSIAN	180,9	94,2 (15)	2658,9		2934,0
KGNMOL	872,5	445,0 (19)	10969,6	2781,2	12287,3

Tabela 4: Tempo de computação para várias etapas de um cálculo MP2 convencional. Os tempos são apresentados em segundos de um IBM3090.

	<i>Int.</i>	<i>SCF</i>		<i>MP2</i>		<i>total</i>	<i>TOTAL</i>
			<i>prim</i>	<i>total</i>	<i>sim</i>		
<i>Si</i> (O_h , 84 funções de base)							
<i>CG</i>	6	17	5	23	8	32	68
<i>Pr</i>	6	18	5	23	6	39	74
<i>Nsim</i>	90	289	77	97	-	117	600
<i>CF4</i> (T_d , 75 funções de base)							
<i>CG</i>	18	18	7	25	7	35	72
<i>Pr</i>	18	18	7	25	6	37	74
<i>Nsim</i>	161	161	66	86	-	88	402
<i>Hexametenotetramina</i> (T_d , 114 funções de base)							
<i>CG</i>	30	105	34	275	65	361	496
<i>Pr</i>	30	105	34	273	60	353	488
<i>Nsim</i>	412	2170	596	862	-	891	3473
<i>Hexafluor-etano</i> (D_{3d} , 72 funções de base)							
<i>CG</i>	28	17	8	41	8	52	97
<i>Pr</i>	28	17	7	41	8	51	95
<i>Nsim</i>	210	123	58	95	-	97	431
<i>Benzeno</i> (D_{6h} , 120 funções de base)							
<i>CG</i>	83	47	34	143	27	178	320
<i>Pr</i>	84	47	34	133	28	179	320
<i>Nsim</i>	853	438	339	451	-	471	1884

Tabela 5: Tempos de simetrização para vários grupos de ponto (tempos em segundos de um IBM/3090).

	<i>Int.</i>	<i>SCF</i>		<i>MP2</i>			<i>TOTAL</i>
			<i>prim.</i>	<i>total</i>	<i>sym</i>	<i>total</i>	
<i>Hexafluor-etano (72 funções de base)</i>							
D _{3d}	28	17	7	41	8	52	97
C _{3v}	50	25	13	47	12	63	146
S ₆	40	25	11	48	13	65	130
C ₃	75	42	20	56	21	84	201
C ₁	210	123	58	95	-	98	431
<i>Benzeno (120 funções de base)</i>							
D _{6h}	83	47	34	143	27	178	320
C _{6v}	81	46	34	142	31	181	320
C ₆	148	81	62	174	45	226	470
S ₆	148	81	62	173	45	225	470
C _{3v}	155	83	63	173	44	225	478
C _{3h}	291	153	120	233	48	290	752
C ₃	291	153	118	229	72	309	789
C ₁	853	438	339	451	-	471	1884

A tabela 5 apresenta um quadro geral do comportamento da *Petite-liste* para vários grupos de ponto de dois sistemas moleculares utilizando-se o algoritmo de simetrização dos coeficientes de Clebsh-Gordon. Conclusões análogas as discutidas no parágrafo anterior podem também ser obtidas aqui. Porém o fato que aqui fica especialmente realçado diz respeito ao uso de elementos de simetria que levam um átomo sobre si mesmo. Como pode ser visto no tempo de computação de muitas etapas da molécula de benzeno, grupos C_3 e C_{3h} , a existência de um plano de simetria não permite qualquer aceleração deste programa. Em situações regulares a taxa de aceleração é muito próxima do valor dado pela ordem do grupo de ponto utilizado como fica evidente nas tabelas de 3 a 5. A razão no tempo de computação entre cálculos com ou sem simetria somente se afasta da ordem do grupo de ponto em função da existência de átomos centrais e/ou elementos de simetria que levam átomos sobre si mesmos tal como ocorre em planos de simetrias para moléculas planares.

V) AGRADECIMENTOS

Quatro pessoas foram de fundamental importância no desenvolvimento deste trabalho. Prof. Harry F. King, "o chefe do chefe", cujas discussões com meu orientador na IBM conduziram de longe boa parte dos resultados apresentados neste capítulo. Ao Dr. Michel Dupuis pela segura orientação ao longo da primeira parte deste trabalho e pela apresentação sempre clara dos problemas existentes na área, suas possíveis soluções, e o rigor nas demonstrações e comentários sobre este método. Ao Prof. E. Clementi pelo apoio financeiro durante estes dois anos nos EUA e Itália e finalmente a D.W.M. Hofmann pelo trabalho em regime de colaboração na parte relativa ao método DFT.

VI) BIBLIOGRAFIA

1. I. G. Csizmadia, M. C. Harrison, J. W. Moskovitz e B. T. Sutcliffe, *Theor. Chim. Acta*, 6, 191 (1966).
2. E. Clementi, G. Corongiu e O. G. Stradella, *MOTECC 1991, Modern Techniques in Computational Chemistry*, KGNMOL, Ed.

- E. Clementi, ESCOM, 295, 1991 e referências lá encontradas.
3. M. Dupuis e S. A. Maluendes, *MOTECC 1991, Modern Techniques in Computational Chemistry*, HONDO, Ed. E. Clementi, ESCOM, 469, 1991.
 4. GAUSSIAN 90, M. J. Frish, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M.A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol e J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1990.
 5. R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **58**, 3111 (1973).
 6. R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3308 (1973).
 7. N. W. Winter, W. C. Ermler, R. M. Pitzer, *Chem. Phys. Lett.*, **19**, 179 (1973).
 8. E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **62**, 400 (1975).
 9. P. R. Taylor, *Theor. Chim. Acta*, **69**, 447 (1986).
 10. A. D. McLean, M. Yoshimine, B. H. Lengsfeld, P. S. Bagus, e B. Liu em *MOTECC 1991, Modern Techniques in Computational Chemistry, ALCHEMY-II*, Ed. E. Clementi, ESCOM, 233 (1991).
 11. J. Almlöf em *MOTECC 1991, Modern Techniques in Computational Chemistry, MOLECULE*, Ed. E. Clementi, ESCOM, 254 (1991).
 12. J. Almlöf e P. R. Taylor em *Advanced Theories and Computational Approaches to the Eletronic Strucure of Molecules*, edited by C. E. Dykstra (Reidel, Dordrecht, 1984).
 13. R. M. Stevens, *J. Chem. Phys.*, **61**, 2086 (1974).
 14. P. D. Dacre, *Chem. Phys. Lett.*, **7**, 47 (1970).
 15. M. Elder, *Int. J. Quantum Chem.*, **7**, 75 (1973).
 16. M. Dupuis e H.F. King, *Int. J. Quantum Chem.*, **11**, 613 (1977).
 17. M. Dupuis e H. F. King, *J. Chem. Phys.*, **68**, 3998 (1978).
 18. T. Takada, M. Dupuis e H. F. King, *J. Chem. Phys.*, **75**, 332 (1981).
 19. T. Takada, M. Dupuis e H. F. King, *J. Comp. Chem.*, **4**, 234 (1983).
 20. P. Lazzeretti, R. Zanasi e E. Rossi, *Chem. Phys. Lett.*, **75**, 392 (1980).
 21. P. Carsky, B. A. Hess Jr. e L. J. Schaad, *J. Comp. Chem.*, **5**, 280 (1984).
 22. I. Shavitt, "*Modern Techniques of Eletronic Structure*" ,Ed. H. Shafer. Ed., New York, 189 (1975).

23. E. Hollauer e M. Dupuis, *J Chem. Phys.*, 96, 5220 (1992).
24. E. Hollauer e M. Dupuis, *Notes on the use of Spherical Harmonics SALCS on HONDO*, notas pessoais, Outubro, 1991.
25. J. Rys, *PhD Thesis*, Buffalo, Nova Yorque, Setembro, 1978.
26. P. Habitz e E. Clementi, *Computer Phys. Comm.*, 29, 301, (1983).
27. M. Haser, *J. Chem. Phys.*, 95, 8259 (1991).
28. M. Haser, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Theor. Chim. Acta*, 79, 115 (1991).
29. M. Dupuis e J. D Watts, *Theor. Chim. Acta*, 71, 91 (1987).
30. M. Feyersein e R. Kendall, *Theor. Chim. Acta*, no prelo.
31. W. J. Hehre, L. Radom, P. Schleyer e J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
32. E. S. Kryachko e E. V. Ludena, *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems*, Kluwer Academic Publishers, London, 1990.
33. S. Wilson, *Methods in Computational Chemistry*, S. Wilson (editor) Plenum Press, New York, N. Y., 1987(1), 251.

IMPLEMENTAÇÃO DA METODOLOGIA SCF-DIRETO
NO PROGRAMA HONDO. *BENCHMARKS* E PARALELIZAÇÃO.

Projeto desenvolvido inteiramente no Departamento de cálculos científicos da IBM em Kingston sob financiamento de uma bolsa de estudos da IBM gentilmente concedida pelo prof. Enrico Clementi. Todo o trabalho se desenvolveu no período de setembro à dezembro de 1989 sob a supervisão do Dr. Michel Dupuis. Este trabalho será encaminhado para publicação, posteriormente à defesa desta tese, na revista Química Nova.

1) INTRODUÇÃO

Há cerca de 30 anos, cálculos SCF vem sendo realizados de maneira rotineira em sistemas químicos do mais variado espectro, envolvendo moléculas em fase gasosa, agregados, macro-moléculas e inclusive sólidos. Infelizmente, em muitas situações, os cálculos SCF têm sua eficiência tremendamente reduzida quando não se utiliza nenhum cuidado especial na adequação desta metodologia ao tipo de sistema estudado. Particularmente, quando trabalha-se com moléculas maiores, o grande número de integrais de dois elétrons geradas, a limitada viabilidade de acesso a grandes áreas de trabalho em disco e a crescente disparidade na eficiência dos processos ocorrendo em CPU, quando comparada com a performance de I/O, têm levado muitos autores a propor e efetuar várias modificações metodológicas e operativas no modelo SCF. Dentre estas mudanças destacaríamos o uso de funções de base contraídas, potencial de carôço, uso intensivo de simetria, uso de memórias extendidas, cálculos em paralelo, entre outras aplicações de grande importância.

Para sistemas maiores, onde as integrais não podem ser guardadas em disco, ou naqueles casos onde este processo é muito caro quando comparado com o custo do cálculo em CPU, têm sido bem aceita a proposta de Almlöf, Faegri e Korsell^{1,2} de se calcular as integrais de dois elétrons a cada iteração e não se utilizar nenhum periférico para guardar as integrais de dois elétrons.

Este método, conhecido pelo nome de SCF-direto, vem acompanhado de um variado número de modificações que mantiveram o tempo de CPU apenas um pouco maior que o de um cálculo regular SCF para um sistema molecular de grande porte. Pode-se, resumidamente, enquadrar estas modificações em quatro linhas gerais:

a) Uso de uma razoável estimativa para os valores de integrais de dois elétrons pertencendo a um conjunto de integrais processadas em um "batch". Uma boa estimativa permite o descarte de conjuntos de integrais quando não existe a real necessidade de cálculo.⁶

b) Guarda seletiva das integrais em disco, de modo a se minimizar o custo de cálculo.^{6,7,8}

c) Uso intensivo de simetria em todas as etapas, de modo a jamais se calcular qualquer integral relacionada por transformações de simetria do

grupo de ponto do esqueleto nuclear.⁹

d) Uso da matriz densidade diferencial na construção da matriz de Fock^{5,6,12,13} e posterior uso de técnicas extrapolativas para aceleração da etapa SCF.

Os resultados destas medidas e inovações restringiu o custo de maneira extraordinária, tanto em termos de CPU, quanto de I/O. Um cálculo SCF com 145 funções de base pode, nestas circunstâncias, consumir até 30% mais em tempo de CPU, porém com uma diminuição da ordem de 9 vezes⁶ na quantidade de I/O realizada. Atualmente, muitos pesquisadores vem se empenhando na expansão desta alternativa quanto a manipulação das integrais de dois elétrons à cálculos pós-SCF tais como o MP2, MP4, CAS entre outras metodologias.¹⁵

Decidimos implementar a metodologia SCF-direto como parte do pacote de programas de cálculo molecular HONDO-7. Adotamos como metodologia incorporar todas as modificações sob forma de um pequeno arquivo, contendo as rotinas alteradas e aquelas que estendem a versão atual. Como os modernos programas de carregamento ("*linkedição*") fazem uso apenas das primeiras ocorrências de cada sub-rotina, pode-se introduzir novas opções e alterações às opções já existentes sem a necessidade de modificações no código original. Posteriormente, estas modificações foram incorporadas sob forma de segmentos permanentes do programa HONDO na versão 8.0.

Este trabalho procura estudar parâmetros da metodologia SCF-direto ligados a velocidade e eficiência de cálculo. Dentre estes parâmetros, estudamos a organização da lista de integrais de dois elétrons, a forma de seleção das integrais para o armazenamento parcial em disco e, por fim, a estratégia de paralelização em um contexto de processamento paralelo fracamente acoplado. Em todos estes casos, apresentamos "*benchmarks*" em regime de trabalho compartilhado e dedicado.

Discutiremos cada um destes itens em separado, para efeito de simplicidade na apresentação.

II) TEORIA.

De modo a se manter limitado o número de integrais calculadas, é de

grande importância selecionar os conjuntos de integrais segundo a necessidade ou não de cálculo, a cada iteração. O procedimento básico para se explorar esta possibilidade, consiste em se representar as equações de Fock na forma de diferenças nas matrizes de Fock e de densidades tal com apresentam as equações 1 e 2.

$$1) F^{(1)} = F^{(i-1)} + \Delta F^{(1)}$$

$$2) \Delta F_{ij}^{(1)} = \sum_{k,l} \Delta D_{kl}^{(1)} \left[(ij/kl) - \frac{(ik/jl)}{2} - \frac{(il/jk)}{2} \right]$$

A construção do processo auto-consistente desta maneira é de grande vantagem, pois na medida em que o cálculo se aproxima da convergência, a matriz densidade diferencial vai se aproximando de zero, fornecendo uma maneira barata e eficiente de se selecionar os conjuntos de integrais (*batches*) a serem calculados. Neste caso, o produto do maior elemento da matriz densidade diferencial pela maior integral presente em cada um dos conjuntos é utilizado como critério de cálculo das integrais. Sendo este produto maior que um determinado valor (usualmente aceita-se 1.0D-09 como um bom valor), o programa calcula as integrais de dois elétrons associadas a este conjunto, atualizando-as, posteriormente, na matriz de Fock diferencial.

Deste modo, se i é uma função de base pertencendo a camada ("*shell*") I, j pertencendo a "*shell*" J, k a K e l a L pode-se calcular a maior contribuição à matriz de Fock por:

$$3) \text{CON}(I,J,K,L) = \max \{ \Delta D_{(I,J,K,L)} \} * \max \{ |(ij/kl)| \} .$$

Nesta expressão, subentende-se que todas as posições da matriz densidade relacionadas com possíveis contribuições da matriz de Fock serão consultadas com relação à expressão 3. Os exatos elementos a serem consultados vão depender de como as integrais de dois elétrons são disponíveis, diferenciando-se para o caso de armazenamento canônico ou em forma de super-matriz. No caso particular de organização canônica, consultam-se os elementos de matriz apresentados na expressão 4 para todo $i \in I$, $j \in J$, $k \in K$

e $l \in L$.

$$4) \Delta D_{(I,J,K,L)} = \max_{\substack{i \in I, j \in J \\ k \in K, l \in L}} \left\{ \Delta D_{ij}, \Delta D_{kl}, \frac{\Delta D_{ik}}{4}, \dots, \frac{\Delta D_{il}}{4}, \frac{\Delta D_{jk}}{4}, \frac{\Delta D_{jl}}{4} \right\}$$

A expressão 5 apresenta a desigualdade de Schwartz⁶ utilizada para estimar-se, *a priori*, o valor máximo de cada integral no conjunto de integrais que compõe cada um dos batches.

$$5) \left\| \int \frac{\rho_1(1) \rho_2(2)}{r_{12}} dV_1 dV_2 \right\| \leq \left\| \int \frac{\rho_1(1) \rho_1(2)}{r_{12}} dV_1 dV_2 \right\| \cdot \left\| \int \frac{\rho_2(1) \rho_2(2)}{r_{12}} dV_1 dV_2 \right\|$$

O algoritmo 1 apresenta a forma de seleção das integrais, com base no máximo uso da simetria e na estimativa da máxima contribuição dada à matriz de Fock pelo conjunto de integrais (I,J,K,L). Neste sentido, cabe deixar claro que estas integrais são calculadas se, e somente se, o valor máximo para a contribuição da matriz de Fock é maior que um parâmetro controlado pelo usuário e geralmente igual a 1.0D-09.

Analisaremos, daqui por diante, o efeito do uso de supermatrizes no cálculo de integrais no processo SCF e como este uso se compara ao tradicional procedimento baseado na ordenação aleatória das integrais.

a) Forma de organização das integrais no SCF-direto.

Uma situação não explorada em nenhum dos trabalhos anteriores é a do uso de supermatrizes para o cálculo das integrais e obtenção das soluções

Algoritmo N 1. Diagrama apresentando os principais comandos em linguagem FORTRAN para a rotina de cálculo de integrais e seleção dos "batches".

```
C
C   começa o cálculo
C
      DO 9000 I=1,NSHELL
      .
      .   uso da simetria molecular
      .   IF('princípio de procrastinação') GO TO 9000
      .
      .   DO 8000 J=1,I
      .
      .   IF('princípio de procrastinação') GO TO 8000
      .
      .   DO 7000 K=1,I
      .
      .   IF('princípio de procrastinação') GO TO 7000
      .
      .   DO 6000 L=1,LMAX
      .
      .   IF('princípio de procrastinação') GO TO 6000
      .
      .   CON = max{ $\Delta D(i,j,k,L)$ } * max{(ij|kl)}
      .   IF(DABS(CON).LT.CRIT) GO TO 6000
      .
      .   processa as integrais e as contribuições
      .   à matriz de Fock.
      .
6000  CONTINUE
7000  CONTINUE
8000  CONTINUE
9000  CONTINUE
```

SCF-direto.

Na ordenação aleatória, cada uma das integrais atômicas de dois elétrons é guardada em disco de maneira convencional, o que gera seis possibilidades para contribuições à matriz de Fock. O algoritmo 2 apresenta estas contribuições. Deve-se ter em conta que neste algoritmo as integrais aparecem normalizadas ao produto de três funções *delta*, controlando as coincidências em *i* e *j*, em *k* e *l* e em (*ij*) e (*kl*).

Na ordenação em forma de supermatriz, as integrais de dois elétrons são previamente contraídas de forma a definir duas integrais denominadas de contribuição de Coulomb e Troca, tal como mostra a equação 5.

$$5) [ij|kl]_c = (ij|kl) - \frac{1}{4} \{ (ik|jl) + (jk|il) \}$$

$$[ij|kl]_k = \frac{1}{4} \{ (ik|jl) - (jk|il) \}$$

Estas integrais, quando organizadas sob esta forma, possuem a vantagem de contribuir em apenas duas posições da matriz de Fock conforme é apresentado no algoritmo 3. Coerentemente apenas as duas posições da matriz densidade são testadas como mostra a equação 6.

$$6) \max_{(I,J,K,L)} \Delta D^{PK} = \max_{\substack{i \in I, \\ j \in J, \\ k \in K, \\ l \in L.}} \{ \Delta D_{(ij)}, \Delta D_{(kl)} \}$$

A tabela 1 apresenta nossos resultados para uma série de sistemas moleculares com diferentes conjuntos de base, comparando o tempo de CPU para cálculos SCF direto em forma canônica e em supermatriz.

Desses resultados observa-se que, embora em pequenos sistemas estas duas formas apresentem velocidades comparáveis, quando se trabalha com moléculas maiores (ou conjuntos de bases maiores) a forma em supermatriz gera tempos de computação ligeiramente menores, por valores que oscilam de 1 a 8%. Nos exemplos estudados não se utilizou qualquer forma de armazenamento em disco.

Algoritmo N 2. Diagrama apresentando os principais comandos em linguagem FORTRAN para a acumulação dos elementos da matriz de Fock para o caso das integrais em forma canônica.

```

C
C
C
.   lê um conjunto de integrais
C
      DO 100 IN=1,NINT
.
      desempacota os índices
      reordena os índices de forma que I>J, K>L e (IJ)>(KL)
.
      VAL=BUFFER(IN)
      VAL = VAL / [ { 1 +  $\delta_{I,J}$  } * { 1 +  $\delta_{K,L}$  } * { 1 +  $\delta_{IJ,KL}$  } ]
.
      FOCK(I,J) = FOCK(I,J) + 4 * VAL * D(K,L)
      FOCK(K,L) = FOCK(K,L) + 4 * VAL * D(I,J)
      FOCK(I,K) = FOCK(I,K) -      VAL * D(J,L)
      FOCK(I,L) = FOCK(I,L) -      VAL * D(J,K)
      FOCK(J,K) = FOCK(J,K) -      VAL * D(I,L)
      FOCK(J,L) = FOCK(J,L) -      VAL * D(I,K)
.
.
100 CONTINUE

```

Algoritmo N 3. Diagrama apresentando os principais comandos em linguagem FORTRAN para a acumulação dos elementos da matriz de Fock no caso de integrais sob a forma de supermatriz.

C
C
C

lê um conjunto de integrais

DO 100 IN=1,NINT

desempacota os índices

reordena os índices de forma que (IJ)>(KL)

VAL=BUFFER(IN)

VAL = VAL / { 1 + $\delta_{IJ,KL}$ }

FOCK(I,J) = FOCK(I,J) + VAL * D(K,L)

FOCK(K,L) = FOCK(K,L) + VAL * D(I,J)

100 CONTINUE

C
C
C

Tabela 1 : Tempo de CPU para o SCF-direto (sem uso do disco) com várias moléculas e diferentes conjuntos de base. As integrais foram calculadas com subrotinas do programa GAUSSIAN para os conjuntos s-p e as subrotinas do HONDO para os conjuntos contendo funções d. JK denota ordenação canônica enquanto PK a ordenação em forma de supermatriz.

molécula	base	tipo	tempo de CPU
Benzeno	DZV	JK	336
		PK	303
Benzeno	DZP	JK	1238
		PK	1226
Nitrobenzeno	STO	JK	234
		PK	226
Nitrobenzeno	6-31G ^{**}	JK	7718
		PK	7375
Valina	STO	JK	1935
		PK	1863

b) Seleção das integrais para uso parcial do disco.

Um ponto importante associado ao procedimento SCF-direto, diz respeito a possibilidade de se guardar um sub-conjunto das integrais de dois elétrons em disco. Este procedimento tem sido utilizado por alguns autores na literatura⁶ e depende fundamentalmente da relação de custo entre o processo de leitura/escrita em disco e o cálculo destas integrais em memória. Naqueles sistemas onde o interfaciamento com discos é rápido, este procedimento pode ser extremamente vantajoso, embora a tendência de crescente melhora na performance de CPU faça dessa possibilidade algo pouco provável em um futuro não muito longuíquo.

Nos primeiros trabalhos⁶ sobre esta idéia, procurou-se utilizar uma forma de seleção das integrais baseada em critérios estritamente ligados ao tempo de CPU gasto por cada "batch" de integrais. Um parâmetro de tempo, THIME, era controlado pelo usuário e regulava todas as integrais que seriam guardadas em disco ou calculadas novamente a cada ciclo auto-consistente. Se o tempo estimado supera o parâmetro de controle, este conjunto de integrais é guardado em disco e lido a cada ciclo de auto-consistência.

Em nosso trabalho apresentamos modificações de algoritmos prévios, onde se realiza um processo de seleção competitivo entre vários sub-conjuntos de integrais, de modo a se obter rendimento ótimo no uso de disco no contexto SCF-"parcialmente direto". Primeiramente discutiremos os resultados obtidos por um amplo conjunto de testes associados ao cálculo de cada tipo de integral realizados com o programa HONDO. O objetivo básico desta avaliação de custos é o de se definir, qualitativamente, quais as integrais cujo custo unitário é mais elevado, de modo a elaborar um processo de seleção que priorize o uso destas integrais em disco.

As tabelas 2 e 3 apresentam nossos resultados para o tempo de computação (CPU) ligado a parte de cálculo de integrais, para os conjuntos contendo bases s e p além daquelas envolvendo funções d . Procuramos utilizar conjuntos de base de tamanho e grau de contração bem diversificados, de modo a se obter uma amostragem representativa para estes tempos de computação. Para esta estimativa, utilizamos a soma dos tempos de computação gastos em cada uma das rotinas descritas na expressão 8 para cálculo das funções s e p , e as apresentadas na expressão 9, para as funções d . Omitiremos qualquer descrição das características internas destas rotinas/programas. Para este

Tabela 2 : Tempo de CPU, número total de integrais e tempo médio por integral para o nitro-benzeno. Cálculos realizados com a simetria C_{2v} .

	DZP	6-31G**
tempo para as funções de base $s-p$ (secs.)	496	141
número de integrais contendo $s-p$ apenas (secs.)	$3,2 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^6$
tempo médio por integral s e p (sec/int).	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
tempo para as f. de base d (secs.)	841,9	554,4
número de integrais contendo f. d	$14,75 \cdot 10^6$	$13,77 \cdot 10^6$
tempo médio por integral do tipo d (secs.)	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$

Tabela 3 : Resultados percentuais para o tempo de computação associado a vários conjuntos de funções de base.

molécula e f. de base	s	sp	spd	tempo total
CH ₃ CF ₃				
STO-3G	5	95	-	3,3
N21	2	98	-	9,7
N31	2	98	-	14,4
DZV	10	90	-	59,1
DZP	3	40	56	224,9
6-31G ^{**}	0	18	81	124,1
Nitrobenzeno				
STO-3G	3	97	-	22,7
N21	1	98	-	57,9
N31	1	99	-	84,9
DZV	9	91	-	392,2
DZP	2	39	58	1362,2
6-31G ^{**}	0	16	84	719,2
Valina				
STO-3G	6	94	-	237,7
N21	3	97	-	621,2
N31	3	97	-	929,6
DZV	10	90	-	3782,2

fim o leitor deverá consultar literatura especializada.^{9,10}

8)	ssss	sp0000
	sssp	sp0001 + rot2/5 + r30001
	sspp	sp0011 + rot2/5 + r30001 + tq0011
	spsp	sp0101 + rot2/5 + r30101 + tq0011
	sppp	sp0111 + rot2/5 + r30111 + tq0111
	pppp	sp1111 + rot2/5 + r31111 + tq1111
9)	todas as d	JKXYZV + JKXYZS + SPDFGV + SPDFGS

Os resultados apresentados nas tabelas 2 e 3 deixam claro dois pontos:

a) As integrais envolvendo funções *d*, embora muito mais numerosas e gastando em média mais da metade do tempo de computação, possuem um custo de cálculo por integral muito menor que as envolvendo as funções *s* e *p*.

b) Para qualquer conjunto de base, as integrais envolvendo funções de base contraídas são mais caras.

Neste contexto a proposta de Häser⁶, de se guardar muitas das integrais *s* e *p* em disco leva, sem dúvida, a uma enorme diminuição do tempo de CPU para o SCF-direto às custas de um aumento insignificante no volume de leituras e escritas, I/O.

Decidimos implementar um código SCF-direto que possuísse uma forma de seleção das integrais suficientemente flexível para uso em estações de trabalho ("*workstations*") dos mais variados tamanhos e performances de I/O. Naquelas estações onde o espaço é muito reduzido todos os cálculos seriam feitos de forma direta, enquanto em outras poderia-se balancear este cálculo de modo a obter melhor desempenho computacional.

Nosso algoritmo faz uso completo da simetria, através do formalismo da *Petite-liste*⁹, calculando ou lendo cada uma das integrais de maneira única. A seleção é feita tomando-se para cada conjunto de "*shells*" (I,J) uma média de todas as integrais (K,L) deste registro, segundo um critério escolhido pelo usuário. Proceda-se a uma seleção dos melhores conjuntos a serem guardados em disco. A variável de controle para a quantidade de integrais guardadas em disco é dada pelo parâmetro PERCENT que é uma variável de controle do

usuário.

Nossos resultados mostram que, com esta forma de otimização, obtem-se uma melhora de rendimentos da ordem de 20% no tempo decorrido de computação se comparados aos resultados de Häser. As modificações realizadas no programa HONDO são, de fato, mínimas compreendendo apenas um pequeno arquivo FORTRAN contendo aproximadamente 5000 linhas, incluídos os comentários.

Adotamos, como formas de seleção, três diferentes critérios. O primeiro deles, originalmente proposto por Häser e Alhrich⁶, é baseado exclusivamente em uma estimativa do tempo de computação para cada conjunto de integrais. A expressão 10 apresenta o tempo estimado para o cálculo de cada registro de integrais. O algoritmo 4 ilustra como o processo de descarte é realizado na prática, dentro do programa.

$$10) \text{ CRIT}(IJ) = \frac{\sum_{KL} t(I, J, K, L) * N(I, J, K, L)}{\sum_{KL} N(I, J, K, L)}$$

Na equação acima $t(I, J, K, L)$ representa uma estimativa empírica do tempo de computação associado ao cálculo das integrais pertencentes à *shell* (I, J, K, L). Esta é dada pelo produto do grau de contração por uma estimativa empírica do tempo de computação para cada *shell*.

$$11) t(I, J, K, L) = n_I n_J n_K n_L t_l$$

A estimativa de tempo adotada foi a proposta por Häser e Alhrich¹ e é apresentada na expressão 12, dependendo apenas do momento angular máximo associado a cada uma dos quartetos ("*shells*") envolvidos.

$$12) \begin{array}{l} t_l = 6 \quad \text{se } l_I \ l_J \ l_K \ l_L = 0 \\ \quad 3 \quad \text{" } l_I \ l_J \ l_K \ l_L = 1 \\ \quad 2 \quad \text{" } l_I \ l_J \ l_K \ l_L = 2 \\ \quad 1 \quad \text{" } l_I \ l_J \ l_K \ l_L > 2 \end{array}$$

Denominaremos este critério por A sendo importante ressaltar que ele

Algoritmo N 4 Diagrama apresentando os principais comandos em linguagem FORTRAN para a rotina de seleção das integrais que serão alocadas em disco.

```
NPSHLL=NSHELL*(NSHELL+1)/2
DO 9000 I=1,NSHELL
  uso da simetria molecular
  IF('princípio de procrastinação') GO TO 9000
DO 8000 J=1,I
  NIJ=I*(I-1)/2+J
  INDEX(NIJ)=NIJ
  IF('princípio de procrastinação') GO TO 8000
  NUMINT=0
DO 7000 K=1,I
  IF('princípio de procrastinação') GO TO 7000
DO 6000 L=1,LMAX
  IF('princípio de procrastinação') GO TO 6000
  IF("Schwartz".LT.CUTOFF) GO TO 6000
  NUMINT = NUMINT + NUM(I,J,K,L)
  CRIT(NIJ) = CRIT(NIJ) + CRITERIA(I,J,K,L)
6000 CONTINUE
7000 CONTINUE
  CRIT(NIJ) = CRIT(NIJ) / NUMINT
8000 CONTINUE
9000 CONTINUE

CALL SORT(NPSHLL,CRIT,INDEX)
```

se torna especialmente útil em longos cálculos SCF, tipicamente encontrados em compostos inorgânicos, e/ou cálculos partindo de orbitais muito ruins. Neste caso, nossos resultados mostrarão ser este critério de seleção o que dá melhores resultados.

Um segundo tipo de seleção estudada é dada pela expressão 13, onde se realiza uma média sobre os valores absolutos de Schwartz, $Q_{I,J}$, para as integrais de dois elétrons, em cada um dos *batches*. Neste tipo de seleção, procura-se guardar em disco somente aquelas integrais de maior valor absoluto, baseado no fato de que esta integral será utilizada mais freqüentemente durante o ciclo auto-consistente. Desta forma, convém guardar este tipo de integral em disco evitando-se assim recalculá-la a cada ciclo. Utiliza-se o critério expresso por 13 na estimativa do "custo" computacional para este registro de integrais.

$$13) \text{ Crit}(IJ) = \frac{\sum_{KL} \left| \langle ij/ij \rangle \right|^{1/2} * \left| \langle kl/kl \rangle \right|^{1/2} * N(I,J,K,L)}{\sum_{KL} N(I,J,K,L)}$$

Denominaremos este critério por B, ou critério de Schwartz, cabendo ressaltar que este critério se mostrou particularmente útil ao realizarem-se otimizações de geometria com o SCF-direto. Nesta situação, os vetores de partida são, em geral, de ótima qualidade pois são obtidos de soluções RHF de geometrias próximas. Deste modo, um grande número das integrais requeridas pelo critério de descarte, eq. 5 e 6, são guardadas em disco enquanto aquelas mais freqüentemente descartadas passam a ser calculadas em memória.

Finalmente, o terceiro é um critério misto entre as seleções baseadas nos critérios de Tempo e Schwartz. Toma-se como média o produto destas estimativas, dado pela expressão 14.

$$14) \text{ Crit}(IJ) = \frac{\sum_{KL} \left| \langle ij/ij \rangle \right|^{1/2} * \left| \langle kl/kl \rangle \right|^{1/2} * t(I,J,K,L) * N(I,J,K,L)}{\sum_{KL} N(I,J,K,L)}$$

Realizamos cálculos em nível SCF com otimização de geometria utilizando diferentes conjuntos de base (DZV, STO, DZP, 3-21G) para vários sistemas moleculares (benzeno, valina, tiofeno). A tabela 4 apresenta nossos resultados para cálculos SCF normais, enquanto a tabela 5 apresenta cálculos com otimização de geometria.

Os resultados apresentados nestas tabelas devem ser analisados com certo cuidado, particularmente em relação ao tempo decorrido, em função destes terem sido obtidos com o sistema em regime de tempo compartilhado. Apesar desta pequena imprecisão acreditamos que os tempos apresentados dão uma razoável idéia do custo associado a cada um dos critérios de seleção adotados nestas condições.

No caso de cálculos SCF comuns, o critério A, baseado no tempo de computação, mostra usualmente uma economia de 30% a 40% no tempo total decorrido sobre os demais, devido ao grande número de iterações SCF realizadas. Interessante é notar o comportamento destes critérios quando tem-se uma otimização de geometria. Nesta situação, embora na primeira geometria o cálculo SCF seja, em geral, mais rápido utilizando-se o critério A, ao longo das outras geometrias (7 pontos) os critérios B e C mostraram-se mais eficientes, tanto em relação ao tempo de CPU quanto no tempo decorrido. Este também é um comportamento esperado, pois com vetores iniciais de boa qualidade as integrais que mais contribuem são justamente aqueles de maior valor de Schwartz. Isto, de certa forma, sugere que o critério seja, em otimizações de geometrias, dinâmico, utilizando-se o critério de tempo para a primeira geometria e o de Schwartz para as demais.

c) Paralelização e "benchmarks".

Trabalhos envolvendo paralelização de muitas aplicações em química teórica são rotineiros em vários laboratórios do mundo. Dentre estes lugares, destacava-se o laboratório do prof. Dr. Enrico Clementi na IBM, em Kingston,¹⁶⁻¹⁸ onde uma rede de processadores IBM-3090 realizavam cálculos fundamentalmente dependentes da performance computacional.

No laboratório acima referido, eram disponíveis dois compiladores FORTRAN com diferentes filosofias para trabalhos em paralelo. O primeiro,

Tabela 4 : Apresenta o tempo de CPU e o tempo decorrido do para o processo SCF. Tempo em segundos. O programa fez uso de 30% das integrais armazenadas em disco.

molécula e base	critério	t. de CPU	t. decorrido
Benzeno	SCF-normal	33	76
DZV	SCF-direto	303	326
	Tempo	194	231
	Schwartz	256	290
	Misto	208	239
Benzeno	SCF-normal	146	1017
DZP	SCF-direto	1230	1326
	Tempo	688	808
	Schwartz	1018	1148
	Misto	829	940
Valina	SCF-normal	274	3257
STO	SCF-direto	1864	2082
	Tempo	1133	2172
	Schwartz	1384	2075
	Misto	1382	2070
Valina	SCF-normal	-	-
DZV	SCF-direto	-	-
	Tempo	33398	49980
	Schwartz	37465	50340
	Misto	36359	46320

Tabela 5 : Tempo total de CPU e tempo decorrido para uma otimização de geometria (7 pontos) no contexto SCF-direto. Utilizou-se a base 3-21G com polarização no enxofre para a molécula de benzotiofeno. Todos os cálculos utilizaram 30% das integrais em disco.

Molécula	base e critério	t. de CPU (secs.)	t. decorrido (secs.)
Benzotiofeno	3-21G		
	primeira geometria		
	SCF-normal	397	-
	Tempo	2436	-
	Schwartz	2608	-
	Misto	2523	-
	otimização completa		
	SCF-normal	3360	3h:00m
	Tempo	8366	3h:29m
	Schwartz	6723	2h:39m
	Misto	6580	2h:37m

LCAP, possuía apenas comunicação mestre-escravo e podia utilizar todas as CPU's disponíveis em uma rede inter-sistemas (seis IBM-3090, envolvendo em torno de 32 CPU's). O segundo compilador, PFP, permitia cálculos com comunicação entre escravos e acesso a posições de memória comuns, mas limitados a utilização de um único sistema com até seis CPU's. Este segundo é o compilador comercial desenvolvido pela IBM para os sistemas do tipo 3090.

A enorme eficiência dos cálculos SCF-direto em relação à razão entre o tempo de CPU e o decorrido fazem deste tipo de método um excelente candidato para trabalhos em paralelo.

Adaptamos versões anteriores do programa HONDO ao compilador PFP, onde instalamos o programa SCF direto com as mesmas facilidades (seleção e uso parcial do disco) que o código serial. No processo de instalação, procurou-se adotar estratégias de paralelização que mantivessem a máxima compatibilidade com a versão serial do programa HONDO. Neste sentido, elaboramos um pequeno arquivo com aproximadamente 4000 linhas de código FORTRAN, incluindo algumas subrotinas modificadas, para fazer o gerenciamento da distribuição de tarefas entre os vários escravos para as etapas de integrais, SCF e derivadas.

Procurou-se fazer com que cada escravo calculasse um conjunto de integrais próprias que são guardadas em seu próprio disco. Durante os ciclos auto-consistentes, cada escravo recebe uma cópia da matriz densidade que é processada com as integrais encontradas por cada escravo em seus próprios discos, gerando uma matriz de Fock parcial para cada escravo. Estas são somadas ao final do processamento paralelo, a matriz resultante é diagonalizada e dá-se início a um novo ciclo. As únicas informações que os escravos (formalmente um programa HONDO rodando em cada um do nós) necessitam são o número de escravos em uso e o número daquela tarefa em especial. O algoritmo 5 apresenta o fluxograma básico para o cálculo das integrais no SCF direto em paralelo.

Realizamos inúmeros testes em regime não-compartilhado, utilizando a versão serial e paralela do programa SCF direto e convencional. A tabela 6 apresenta nossos resultados para o tempo decorrido de um SCF convencional, partindo da diagonalização do operador de um elétron, para a molécula de valina com base 3-2IG. Nesta tabela, deve-se destacar que a primeira e segunda colunas não são representativas da eficiência de cálculos em paralelo, pois sob o sistema VM/CMS o compilador PFP realiza todo o processamento de I/O de maneira serial, por incompatibilidade dos sistemas na instalação. Entretanto, comparações podem ser feitas ao longo de uma linha

Algoritmo N 5. Diagrama apresentando os principais comandos em linguagem FORTRAN para a rotina de cálculo das integrais e a estratégia de paralelização adotada. IAP é o identificador da tarefa enquanto NAP é o número de tarefas distribuídas.

```
COMMON/LCAPID/IAP,NAP

começa o cálculo

IJKLSH=0
DO 9000 I=1,NSHELL

uso da simetria molecular
IF('princípio de procrastinação') GO TO 9000

DO 8000 J=1,I

IF('princípio de procrastinação') GO TO 8000

DO 7000 K=1,I

IF('princípio de procrastinação') GO TO 7000

DO 6000 L=1,LMAX

IF('princípio de procrastinação') GO TO 6000
IJKLSH = IJKLSH + 1
IF((IJKLSH-IJKLSH/NAP).NE.IAP) GO TO 6000
CON = max{  $\Delta D(I, J, K, L)$  } * max{(ij|kl) }
IF(DABS(CON).LT.CRIT) GO TO 6000

processa as integrais

6000 CONTINUE
7000 CONTINUE
8000 CONTINUE
9000 CONTINUE
```

demonstrando que, embora o tempo de CPU seja sensivelmente aumentado, o tempo decorrido (*elapsed*) é sempre menor. Comparando-se a versão serial do SCF-direto sem qualquer uso do disco, observa-se uma aceleração por um fator de 1,8 comparado ao uso convencional do SCF nas mesmas condições.

Analisando-se o fator entre o tempo decorrido nos cálculos SCF-direto com um e seis processadores, observa-se uma eficiência de 89% no processo de paralelização, o que significa um fator de aceleração de 5,34. A taxa de aceleração deste mesmo cálculo entre os dois extremos da tabela; cálculo SCF serial com 100% das integrais em disco e o cálculo SCF-direto sem uso do disco com seis escravos atinge o impressionante fator de aceleração de 9,62. A tabela 7 apresenta a eficiência de cada cálculo relativo a um SCF regular. O fator de aceleração que obtivemos, da ordem de 10, é bastante significativo, sendo de enorme importância em inúmeros cálculos SCF em sistemas moleculares de maior porte.

Os cálculos que realizamos com cadeias de benzotiofeno nos casos de 1, 2, 3 e 5 monômeros, são representativos da ajuda que se pode obter pelo uso de alternativas diretas para o cálculo SCF. Realizamos cálculos com otimização de geometria para esta cadeia utilizando um programa convencional. Neste último caso, as integrais ocuparam 686 cilindros e cresciam a uma taxa proporcional à terceira potência do número de funções de base. O cálculo para $n=3$ utilizou apenas 30% das integrais em disco, consumindo 451 cilindros. Considerando-se que o maior disco disponível naquele momento não ultrapassava os 1769 cilindros, conclui-se que este cálculo ainda podia ser realizado com os programas convencionais, embora já com alguma margem de chance de perda na tarefa. A partir de $n=6$, o uso convencional da técnica SCF já exige alterações de códigos de modo a se utilizar mais de um disco para armazenamento das integrais de dois elétrons.

Se analisarmos o fato de que utilizando o método SCF tradicional o aumento no tempo decorrido foi de aproximadamente 25 vezes entre o dímero e o trímero, e procurando comparar este número com o valor de 3 vezes obtido para a razão no tempo de computação decorrido utilizando-se o método SCF-direto entre o trímero e o $n=4$, chegaremos a conclusão que esta última metodologia deve ser preferencialmente utilizada em sistemas de grande demanda computacional em função da melhor taxa de crescimento quando comparada com o método SCF em sua formulação tradicional.

Outras metodologias importantes e relacionadas ao uso de técnicas de aceleração e convergência, tais como a inversão do espaço iterativo descrita

Tabela 6 : Tempo total de CPU e tempo decorrido para cálculos SCF da valina com base 3-21G em regime não compartilhado. Resultados são apresentados para o caso do SCF regular com 1 e 2 escravos e para o SCF direto (sem armazenamento) a parcialmente direto (30%) usando de 1 a 6 escravos. Todos os tempos decorridos são dados em segundos com o tempo de CPU entre parêntesis.

num. de escravos	SCF normal	30% de armazenamento	0% de armazenamento
1	17073 (1340)	11900 (7310)	9509 (9370)
2	15340 (1470)	7871 (7400)	4843 (9400)
4	- -	5905 (7480)	2536 (9520)
6	- -	- -	1774 (9630)

Tabela 7 : Eficiência e taxa de aceleração obtida para os cálculos apresentados na tabela 6.

num. de escravos	SCF normal	30% de armazenamento	0% de armazenamento
1	100 (1)	100 (1,43)	100 (1,80)
2	56 (1,1)	76 (2,17)	98 (3,52)
4	- -	50 (2,89)	94 (6,73)
6	- -	- -	89 (9,62)

Tabela 8 : Tempo decorrido e número de integrais para cálculos SCF de cadeias de benzotiofeno nos casos de 1, 2 e 3 monomeros. O caso com n=5 apresenta números estimados. O conjunto de base usa 3-21G para todos os átomos mais funções de polarização no enxofre. Todos os cálculos utilizam simetria Cs, C2h e C2v. Os dois primeiros fazem uso de programas SCF normais.

n. de monomeros	n. de f. de base	n. de integrais (milhões)	tempo decorrido	uso do disco (%)	tamanho máximo do disco
1	103	7,3	3h	100	143
2	202	35,0	3d: 4h	100	686
3	301	108,0	9d: 2h	30	1350 (451)
5	499	386,0	27d: 0h	10	10080 (732)

por Pulay,^{12,13} uso de um limite de seleção variável, entre outras ferramentas, não foram atacados por falta de tempo. Estes pontos, entretanto, merecem consideração pois bom número de artigos discutem sua relevância no contexto de cálculos SCF-direto.

III) Conclusões

Este trabalho apresenta modificações na metodologia SCF-direto tanto na forma de organização das integrais de dois elétrons como na forma de seleção para uso parcial e cálculos SCF-direto em paralelo. Resultados muito positivos são apresentados quanto à forma de seleção das integrais em disco e a paralelização desta metodologia.

Vários exemplos são apresentados, onde utiliza-se o método SCF-direto, em um ou mais processadores, em cálculos de diferentes sistemas químicos e diferentes conjuntos de base, podendo-se observar a grande superioridade deste tipo de cálculo quando aplicados a sistemas moleculares de grande porte. Esta tendência se torna particularmente interessante se aplicada a estações de trabalho em paralelo, onde a relativa limitação no espaço em disco e a crescente disponibilidade de CPUs rápidas e eficientes tornam esta proposta economicamente viável.

Agradecemos de maneira toda especial ao Dr. M. Dupuis pela segura, exigente e eficiente supervisão no uso do programa HONDO, de sua autoria, e ao prof. Dr. Enrico Clementi pela hospitalidade e auxílio financeiro de seu laboratório no curto período em que este trabalho foi realizado.

IV) REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- 1) J. Almlöf, K. Faegri Jr., K. Korsell; *J. Comp. Chem.*; 3, 385, (1980).
- 2) H. P. Luethi, J. Almlöf; *Chem. Phys. Lett.*; 135, 357 (1987).
- 3) P. Pulay; *Chem. Phys. Lett.*; 73, 393 (1980).
- 4) D. Cremer, J. Gauss; *J. Comp. Chem.*; 7, 274 (1986).
- 5) Reinhart Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn, C. Komel;
"Electronic structure calculations on workstations computers";
The Program system TURBOMOLE, comunicações pessoais.
- 6) M. Haser, R. Ahlrichs; *J. Comp. Chemistry*; 10, 104 (1989).
- 7) D. Hegarty, G. van der Velde; *Int. J. Quant. Chem.*; 23, 1135 (1983).
- 8) D. Hegarty; "Advanced theories and computational approaches to the electronic structure of molecules"; D.E. Dykstra, Ed. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland. 1984.
- 9) M. Dupuis, H. F. King; *Int. J. Quant. Chem.*; 11, 613 (1977).
- 10) M. Dupuis, J. D. Watts; *Theor. Chim. Acta*; 71, 91 (1987).
- 11) R. Ahlrichs; *Theor. Chim. Acta*; 61, 1300 (1974).
- 12) P. Pulay; *J. Comp. Chem.*; 3, 556 (1986).
- 13) T. P. Hamilton, P. Pulay; *J. Chem. Phys.*; 84, 5728 (1986).
- 14) E. Clementi; *MOTECC*; Ed. E. Clementi, ESCOM Science Pub., 1990.
- 15) H. P. Luthi, J. E. Mertz, M. W. Feyereissen, J. E. Almlöf;
"University of Minnesota Supercomputer Institute Research",
Report N91/141.
- 16) G. Corongiu, J. H. Detrich; *IBM Technical Report, KGN 1*;
Março 31, 1984.
- 17) G. Corongiu., J. H. Detrich; *IBM J. Res. Dev.*, 29, 422.
- 18) E. Clementi, S. Chin, D. Logan; "Chaire Francqui", Lecture Series, Part 9, IBM, Kingston.
- 19) E. Clementi, G. Corongiu, J. H. Detrich, H. Khanmohammadbaigi, S. Chin, L. Domingo, A. Laaksonem, HL. Nguyen; *IBM Technical Report*; KGN-2, Maio 1984.

CÁLCULOS MULTI-ESTRUTURAIS GENERALIZADOS COM INTERAÇÕES DE CONFIGURAÇÕES. TEORIA E RESULTADOS

Trabalho realizado no período de Janeiro de 1988 até Dezembro de 1990 nas dependências do Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) sob orientação do prof. Marco Antonio Chaer. O trabalho apresentado neste capítulo foi divulgado sob a forma de tres artigos em revistas internacionais. O primeiro foi publicado na revista *Chemical Physics Letters*, 184(5), 470 (1991) enquanto um segundo foi publicado na revista *Journal of Chemical Physics*, 1207, 99(2), 1993. O último trabalho foi aceito para publicação na revista *Journal of Chemical Physics*.

I) Uma breve revisão do uso de orbitais não-ortogonais em Química Quântica.

O uso de orbitais ortogonais é antigo em Química Quântica. Ele nasce nos primeiros cálculos atômicos realizados na década de 20-30 por Schroedinger¹, Hartree², Fock, entre outros pesquisadores, tornando-se rapidamente popular e intensamente utilizado nos dias de hoje.

Embora o uso deste tipo de orbital gere grandes vantagens na execução de sofisticados cálculos quânticos, ele não se constitui na única maneira de se atacar o problema. Uma segunda possibilidade, também em uso, é a de se restringir as imposições de ortogonalidade aos estados quânticos e usar uma representação baseada em orbitais não-ortogonais.

Um campo que utilizou intensamente esta segunda possibilidade foi o de cálculos moleculares. Inspirado nas idéias de fragmentação atômica, desenvolvidas na segunda metade do século XIX (Kossel, Lewis, Langmuir, Kekulé, ver ref 3), este modelo procurava enxergar o sistema molecular como um agregado de átomos que preservam algumas de suas características individuais tais como o caráter localizado de seus orbitais, número de camadas abertas e a aditividade em muitas propriedades moleculares.

Outras aplicações importantes, envolvendo orbitais não ortogonais, diz respeito a cálculos em sistemas apresentando quebra de simetria e a determinação da probabilidade de transição entre estados quânticos.

Apresentaremos uma pequena revisão histórica envolvendo os aspectos mais importantes da evolução e uso de orbitais não-ortogonais em química quântica. O objetivo básico desta seção é o de situar a importância de nosso trabalho, bem como preparar a nomenclatura, métodos e formas de trabalho em uma área ainda pouco popular, se comparada aos cálculos MO tradicionais. Limitaremos esta revisão às aplicações envolvendo técnicas e métodos empregados nesta tese, a saber: metodologia da ligação de valência(VB), aplicações a processos envolvendo quebra de simetria e cálculo da intensidade de transição entre estados.

a) Teoria da ligação de valência (VB).

Uma metodologia quântica baseada no conceito de fragmentação atômica foi proposta por Heitler e London⁴ em 1927, constituindo-se no primeiro trabalho de física quântica aplicada ao cálculo molecular. Um bom número de aproximações foram utilizadas neste trabalho. Empregou-se a aproximação Born-Oppenheimer separando-se o movimento nuclear do eletrônico e uma hamiltoniana sem spin ou quaisquer efeitos relativísticos, expressa pelas equações 1-4,

$$1) H = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i>j}^N 1/r_{ij} + \sum_{A>B}^M Z_A Z_B / R_{AB},$$

onde cada um dos termos mono-eletrônicos é dado pela soma das

$$2) h_i = t_i + v_i$$

$$3) t_i = -1/2 \nabla_i^2$$

$$4) v_i = \sum_{A=1}^M -Z_A / r_{Ai},$$

respectivas contribuições da energia cinética e potencial de cada elétron.

Procurou-se impor que a função de onda Ψ seja um auto-estado de spin, o que satisfaz às expressões 5 e 6 relativas ao valor próprio de S^2 e S_z .

$$5) S^2 \Psi_{SM} = S(S+1) \Psi_{SM}$$

$$6) S_z \Psi_{SM} = M \Psi_{SM} \text{ com } S \geq M \geq -S.$$

A parte disto, tratando-se de Férmions, também exigiu-se da função de onda paridade ímpar em relação ao operador permutação de dois elétrons, P_{ij} , satisfazendo assim ao princípio de anti-simetria de Pauli.

$$7) P_{ij} \Psi_{(1, \dots, i, j, \dots, N)} = - \Psi_{(1, \dots, j, i, \dots, N)}$$

Uma função de onda deste tipo pode ser obtida por duas formas básicas: em uma delas impõe-se primeiramente as condições 5 e 6, relativas ao spin, para somente depois aplicar-se o operador de anti-simetria, tal como apresentado na equação 8.

$$8) \Psi_{S, Ms, Nel} = \sum_i \sum_k^f c_{ik} A [\Theta_{S, Ms, i, k}^N \phi_{i, k, S}]$$

Nesta expressão, Θ representa uma auto-função de spin com auto-valores $S(S+1)$ para o spin total do sistema e Ms para sua respectiva projeção ao longo do eixo z associado a degenerescência k . Ligada a esta função própria de spin define-se uma configuração espacial ϕ_i representada por uma ocupação arbitrária de orbitais atômicos. Ainda com relação a esta expressão, f_s^N representa o número de distintos auto-estados de spin de um sistema com N camadas abertas e spin total S . Este valor⁵ pode ser calculado pela equação 9.

$$9) f_s^N = (2S+1) N! / (N/2 + S + 1)! (N/2 - S)!$$

Esta forma para a construção da função de onda, embora pouco popular, é responsável por importantes desenvolvimentos na área da Química Quântica, sendo relacionada com a teoria de grupos unitários e de permutação^{6,7}.

Alternativamente pode-se trabalhar desde o início na base dos determinantes de Slater, que já são funções anti-simétricas. Como tais determinantes não são auto-estados do spin do sistema, S^2 (são apenas auto-estados de S_z), toma-se uma combinação destes de modo a se contruir funções próprias destes operadores, tal como apresentado na expressão 10.

$$10) \Psi = \sum_{i=1}^{esp} c_{i,k} \sum_{l=1}^{ndet} d_{l,k}^i \det_l ||a^2 b^2 c^2 d^1 e^1 f^{-1}||$$

Nesta expressão $ndet$ é o número de determinantes associados aos $n\alpha$ orbitais de camada aberta contendo elétrons α e $n\beta$ elétrons β calculado pela fórmula 11:

$$11) ndet = (n\alpha + n\beta)! / n\alpha! n\beta!$$

Os coeficientes d podem ser obtidos por simples diagonalização da representação matricial do operador S^2 nesta base ou pelo uso de quaisquer das técnicas descritas na literatura.^{5,13}

Dada a natural limitação computacional dos primeiros cálculos **VB**, procurou-se utilizar como base de orbitais as soluções atômicas obtidas em nível **HF**. São, portanto, orbitais ortogonais em um centro mas que preservam a não-ortogonalidade em centros distintos, i.e.:

$$12) \langle \phi_{a,na,la,ma} / \phi_{b,nb,lb,mb} \rangle \neq 0$$

$$13) \langle \phi_{a,na,la,ma} / \phi_{a,na',la',ma'} \rangle = \delta_{na,na'} \delta_{la,la'} \delta_{ma,ma'}$$

onde as letras a e b denotam centros atômicos distintos enquanto n , l e m são seus respectivos números quânticos principais, secundários e magnéticos tal como são definidos em sistemas atômicos.

Constrói-se um conjunto de configurações referência geralmente ligados a representação atômica de cada átomo em seu estado fundamental a partir das quais geram-se múltiplas configurações pela excitação dos elétrons de valência para o espaço virtual. A acuracidade da resposta desejada, o tempo de computação e a complexidade do cálculo vão depender fundamentalmente deste grau de excitação utilizado.

Nestas configurações distinguem-se aquelas que preservam o mesmo

número de elétrons em cada um dos átomos constituintes, ditas "estruturas covalentes", enquanto outras apresentam excitações onde há efetiva transferência de elétrons denominam-se mono-iônicas, bi-iônicas..., etc. Para cada uma destas possibilidades são geradas todas as equivalências ligadas à simetria e à degenerescência de spin, definindo uma estrutura química.

Tomando-se o exemplo do sistema π do benzeno⁸ descrito em nível de base mínima, teríamos seis orbitais localizados em cada um dos centros gerando a configuração básica [111111]. Esta configuração, como todo singlete de seis camadas abertas, dá origem a cinco possíveis combinações de spin distintas, duas conhecidas por estruturas de Kekulé e as três restantes pelo nome de estruturas Dewar. Tal como apresentado na figura 1, as mono-excitações somam 60 estruturas, enquanto as estruturas bi e tri-iônicas totalizam 90 e 20 auto-estados de spin respectivamente. A figura 1 discrimina as estruturas únicas com relação as possíveis equivalências por simetria. As associadas a spin não são discriminadas.

Este mesmo número de configurações, 175, também pode ser obtido em uma representação completamente deslocalizada empregando funções de onda do tipo **MO-CI**. De fato, em nível **CI** com excitações sêxtuplas (**CI** completo) existe, em princípio, uma equivalência teórica entre estas duas formulações impondo que propriedades, energias e demais valores médios sejam formalmente idênticos entre as descrições **MO-CI** e **VB** deste sistema.

Definido o conjunto de estruturas desejadas, determina-se a função de onda **VB** pela simples solução da equação 14 onde a matriz hamiltoniana, **H**, é dada pelos elementos de matriz H_{ij} envolvendo cada uma das estruturas **VB** escolhidas.

$$14) \quad H c = \lambda S c$$

Duas importantes diferenças com relação aos cálculos **CI** dizem respeito a existência da matriz **S**, em geral densa, não-diagonal e algumas vezes contendo dependências lineares, além do fato dos elementos de matriz serem calculados sobre uma base de orbitais não ortogonais. Particularmente, este último problema tem sido considerado o nó-górdio no desenvolvimento da técnica **VB**.

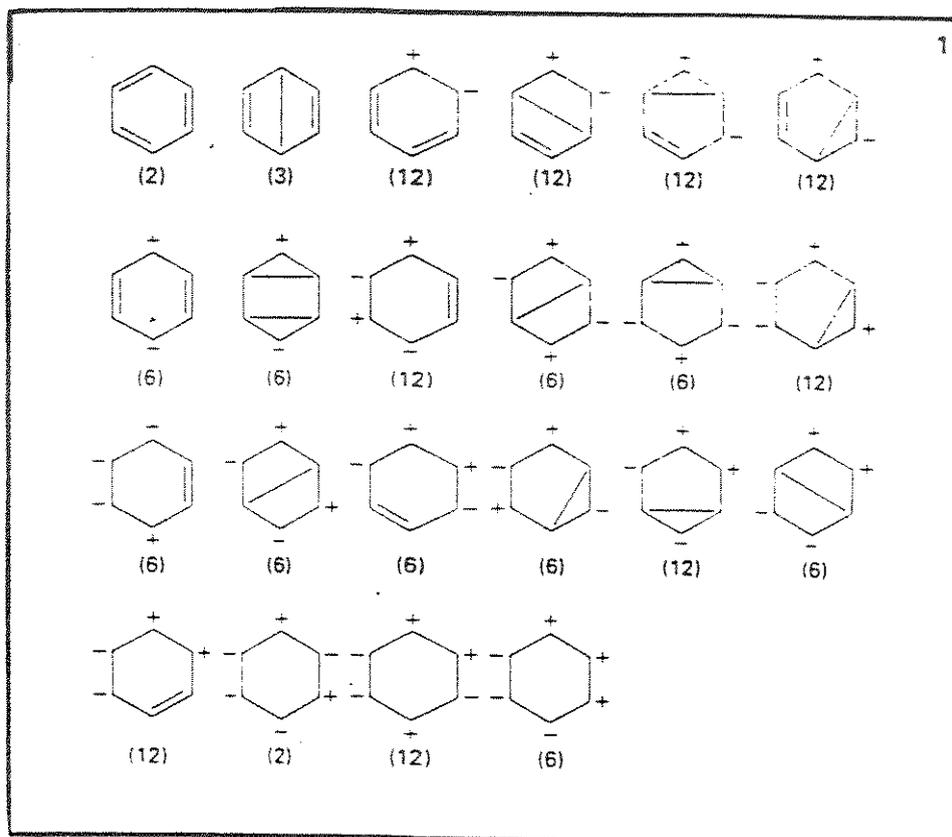


Fig 1) Figura extraída da referência 8 apresenta todas as estruturas VB geradas para o sistema π do benzeno em nível de base mínima (MBS). As estruturas são indexadas por linha, a primeira contendo as estruturas de 1 a 5.

Com relação a este último item, é interessante discutir como este assunto tem sido abordado na literatura. Tomada a expressão analítica para o elemento da matriz hamiltoniana entre dois determinantes não ortogonais, temos¹⁰;

$$\begin{aligned}
 15) \quad \langle U/H/V \rangle &= H_o D_\alpha D_\beta + \\
 & D_\beta \sum_{i=1}^{Na} \sum_{j=1}^{Na} \langle u_i/h_i/v_j \rangle D_\alpha(i,j) + \\
 & D_\alpha \sum_{i=1}^{Nb} \sum_{j=1}^{Nb} \langle u_i/h_i/v_j \rangle D_\beta(i,j) + \\
 1/2 D_\beta \sum_{i=1}^{Na} \sum_{j=1}^{Na} \sum_{k=1}^{Na} \sum_{l=1}^{Na} \langle u_i u_j / v_k v_l \rangle D_\alpha(ij,kl) + \\
 1/2 D_\alpha \sum_{i=1}^{Nb} \sum_{j=1}^{Nb} \sum_{k=1}^{Nb} \sum_{l=1}^{Nb} \langle u_i u_j / v_k v_l \rangle D_\beta(ij,kl) + \\
 \sum_{i=1}^{Na} \sum_{j=1}^{Nb} \sum_{k=1}^{Na} \sum_{l=1}^{Nb} \langle u_i u_j / v_k v_l \rangle D_\alpha(i,k) D_\beta(j,l).
 \end{aligned}$$

onde D_α representa o determinante da matriz de entrosamento entre os orbitais com spin α , $D_\alpha(i,j)$ seu cofator em primeira ordem, $D_\alpha(ij,kl)$ seu cofator em segunda ordem, H_o o operador de repulsão nuclear, H_i o operador mono-eletrônico e $\langle u_i u_j / v_k v_l \rangle$ as integrais de repulsão elétron-elétron entre os orbitais pertencentes ao determinante U e V , respectivamente. Como pode-se observar, a equação 15 depende de um grande número de cofatores, grandezas cujo custo computacional é dado por $N!$. O desenvolvimento de algoritmos rápidos e eficientes depende, fundamentalmente, em se procurar evitar esta dependência, sendo um problema complexo e cuja solução, embora abordada por muitos autores em diferentes contextos, ainda está longe de ser considerada satisfatória. Indicaremos, para efeito de extensões na literatura as referências 7, 9-16 que consideramos claras e representativas das dificuldades na área.

Baseado nas idéias acima apresentadas, vários pesquisadores

obtiveram resultados numéricos com o método VB por quase trinta anos (1930-1960), abrangendo um razoável conjunto de interesses e sistemas. Ilustres pesquisadores tais como Heitler-London, Lowdin, Pauling, Cooper, McWeeny e Schull tiveram ampla participação no desenvolvimento deste método. Hoje, dispondo-se de novos e mais precisos resultados, pode-se dizer que esta metodologia permitia análises teóricas corretas, visto que o peso e a natureza das estruturas estavam em bom acordo com conceitos firmemente desenvolvidos durante a segunda metade do século XIX tais como eletronegatividade, ressonância química, polarizabilidade, entre outros. Infelizmente, os resultados iniciais, embora qualitativamente corretos deixavam muito a desejar no que diz respeito ao aspecto quantitativo. Frequentemente, para uma correta descrição de propriedades se fazia necessário um grande número de estruturas, algumas altamente iônicas, que neste contexto, passavam a desempenhar uma importância exageradamente grande. A dificuldade básica encontrada nestes cálculos era ligada ao uso de orbitais atômicos na representação VB molecular. A possibilidade de deformação molecular não era considerada por estes cálculos, obrigando a função de onda VB a lançar mão de muitas estruturas (geralmente iônicas) para corrigir os efeitos da deformação atômica no sistema molecular. Além disso, energias de ligação muito pequenas, curvas de potenciais muito suaves, distâncias de ligação longas eram outros "defeitos" permanentes da técnica. Neste sentido, pode-se afirmar que a técnica VB, em seu estágio inicial, se prestava principalmente a análises qualitativas, não sendo útil para qualquer estudo acurado de propriedades moleculares.

A década de 70 estabeleceu um limite ao uso da metodologia VB baseados em orbitais não otimizados para o sistema molecular. Nesta, entram em operação, praticamente em todo o mundo, computadores com memórias e velocidade suficientes para realização de cálculos deste tipo. Com a rápida popularização dos cálculos moleculares, cada vez mais pesquisadores de outras áreas passavam a se utilizar de instrumentos teóricos, intensificando o uso deste tipo de metodologia em vários problemas. Em particular, a técnica VB e o uso de orbitais não ortogonais foi intensamente estudado por pesquisadores tais como Gallup,⁷ Simonetta e Raimondi¹³, Gerratt e Cooper¹⁷ além de Goddard²⁶⁻²⁷ com intensa participação neste período.

A Simonetta e Raimondi^{13,15} couberam o estudo e revisão do uso convencional da técnica VB, analisando um bom número de algoritmos destinados à construção de auto-estados de spin e elementos de matriz, além de extensivo

estudo de vários sistemas químicos. Em particular, com relação aos elementos de matriz, estes autores recomendam o cálculo *a priori* das matrizes de densidade em terceira ordem, das quais pode-se obter as de segunda e primeira pela simples aplicação das relações de Laplace, eq. 16-18.

$$16) S = \sum_{j=1}^N D(i, j) S_{ij}$$

$$17) D(i, j) = \sum_{k=1}^N D(ik, jk) S_{kj}$$

$$18) D(ij, kl) = \sum_{m=1}^N D(ijm, klm) S_{mn}$$

Uma vez obtidos estes cofatores para todas as possíveis combinações de determinantes, procura-se conduzir o cálculo pela disponibilidade destes cofatores em memória ou disco. Desta forma, similarmente às metodologias (GUGA) que conduzem o cálculo da matriz CI pela disponibilidade de integrais, existe na proposta de Raimondi e Simonetta uma orientação de se evitar o cálculo de dois co-fatores iguais. Os autores atribuem o nome de "conduzido por cofatores" (do inglês; *cofactor-driven*) para esta metodologia. Assim, reduz-se a dependência de $(Na+Nb)!$ para a soma de $Na!$ e $Nb!$, tornando a metodologia VB consideravelmente mais eficiente. Recente trabalho de Raimondi¹⁵ sugere grande superioridade deste procedimento sobre outros métodos.

Gallup⁷ contribuiu reformulando toda a metodologia VB, de modo a incorporar desde o início as propriedades de spin. Subsequentemente são criadas as funções "tableaux" que sistematizam as propriedades de spin do sistema. Este autor mostrou que os métodos convencionais de representação da função de onda com determinantes de Slater possuem um custo computacional proporcional a $\binom{N}{N/2-S}$ enquanto aqueles baseados em "tableaux" possuem dependência estimada de $N^3 2^{N/2}$. Deste modo, Gallup argumenta que naqueles casos em que o número de elétrons é grande, a metodologia baseada em "tableaux" possuiria uma dependência muito mais agradável que as baseadas em determinantes de Slater. Infelizmente neste caso, tal como em outros, os autores não deram continuidade a seus trabalhos não nos permitindo qualquer análise mais consistente sobre estas alternativas formulações para a construção da função de onda.

As principais inovações teóricas ligadas ao uso das funções de onda VB vieram, entretanto, de uma nova geração de pesquisadores ao incorporarem o ciclo auto-consistente com otimização orbital aos cálculos VB. Um dos primeiros autores a se orientar nesta direção foi Goddard com a técnica SOGI,^{26,27} onde são otimizados orbitais mono-ocupados não ortogonais genericamente acoplados por spin. Infelizmente, este método possui difícil implementação computacional, o que inviabilizou seu uso em escala de produção de resultados. Somente exemplos com dois ou três elétrons foram estudados.

Dois pesquisadores trabalhando na Inglaterra, van Lenthe e Balint-Kurdi²⁸⁻²⁹, desenvolveram um processo de otimização baseado no uso do teorema de Brillouin. Neste método, procura-se realizar todas as excitações simples a partir de uma função referência com as quais constroem-se as supermatrizes H e S. As restrições de ortogonalidade se incorporam em sinais da supermatriz S, possuindo o método flexibilidade suficiente para restringir a não-ortogonalidade (ou ainda a própria ortogonalidade) a pares de orbitais no sistema. Um sistema de equações similares as da expressão 14 é resolvido e desta solução obtêm-se os orbitais que iniciam o próximo ciclo. Particularmente engenhosa é a forma de cálculo dos elementos de matriz, nunca realizada sobre os orbitais não ortogonais³². No programa desenvolvido por estes autores, expande-se inicialmente cada um dos orbitais em um conjunto de orbitais ortogonais, sobre os quais se constrói uma matriz CI contendo todas as possíveis excitações deste sistema. Os elementos de matriz não ortogonais são então obtidos por sucessivas N-contrações realizadas sobre a matriz CI, tendo como peso a contribuição de cada orbital do conjunto original aos orbitais não-ortogonais de cada iteração. Embora otimizada com uso de múltiplas semi-contrações, esta é uma técnica extremamente lenta dada a necessidade de N (número de elétrons) contrações da matriz CI, sendo portanto inacessível ao tratamento de sistemas de médio e grande porte (mais de 6 elétrons ativos). Com esse método realizaram-se cálculos de várias superfícies de potencial (He_2^+ , OH^+), tendo sido obtidos resultados positivos, considerado o conjunto de base e os objetivos definidos. Também neste caso não houve continuidade nos cálculos VB-SCF realizados.

Coube entretanto a Gerratt, Cooper e Raimondi^{13-25,31} realizarem o mais extenso e sofisticado trabalho neste tipo de função de onda. O trabalho se inicia com Cooper e Gerratt desenvolvendo um programa (SPIN-COUPLED VALENCE BOND) de auto-consistência fazendo uso de orbitais não ortogonais. Neste, procurava-se representar a auto-função em um espaço de determinantes

de Slater, realizando-se a otimização dos orbitais pela construção de uma matriz Hessiana associada. O problema do cálculo dos cofatores é parcialmente resolvido pelo cálculo da matriz densidade de N-ésima ordem, uma grandeza puramente teórica relacionada ao grupo de ponto do esqueleto nuclear, e subsequente construção, por recorrência de Laplace, dos cofatores em maior grau. A união destas duas técnicas, tanto quanto o bom trabalho de desenvolvimento, fez desta técnica a mais bem sucedida experiência em cálculos não ortogonais até aqui realizada. Vários sistemas foram satisfatoriamente estudados, tanto em seus estados fundamentais quanto em excitados, ou ainda em caminhos de reação. Infelizmente, o programa ainda não está preparado para trabalhos com um grande número de orbitais, em parte pela extrema lentidão nos cálculos dos cofatores e, em parte, pelo explosivo crescimento no número de auto-estados de spin com o número de camadas abertas. Isto obrigou a que os autores restringissem os cálculos, procurando manter congelados orbitais não diretamente relacionados a análise desejada. Cálculos em sistemas tais como Benzeno (sistema σ congelado), Naftaleno, Nitrona e Diazo-metano empregaram esta aproximação. Aparentemente o programa está apto a trabalhar com até 8 elétrons ativos nas condições usuais de computação que dispomos.

Neste novo contexto, onde os orbitais são otimizados, grande parte dos inconvenientes encontrados na técnica **VB** são completamente eliminados, tais como a inusitada importância de configurações iônicas, distâncias de ligação muito longas, entre outras propriedades caracteristicamente defeituosas nas primeiras versões. Nos casos onde foi possível realizar extensivos testes (H_2 , BeH , BeH^+), obtiveram-se energias e propriedades quantitativamente comparáveis às obtidas em cálculos **CAS-SCF** empregando grande número de configurações, com a adicional vantagem de se incluir de maneira compacta (não mais de 10 estruturas) informações químicas que estariam distribuídas ao longo de dezenas ou centenas de configurações em cálculos do tipo **MO**. Todo este trabalho de produção e desenvolvimento tem servido de estímulo para muitos autores no campo da não-ortogonalidade, muito embora seja ainda cedo para qualquer previsão de uso futuro em cálculos de larga escala.

b) Funções de onda empregando simetria reduzida

Outra iniciativa ligada ao uso de orbitais não ortogonais que envolveram muitos pesquisadores, diz respeito a construção de funções de onda

baseadas em cálculos SCF ou MC-SCF empregando simetria reduzida. O grande número de sistemas atacados (sem entretanto existir a preocupação de se estabelecer qualquer teoria de uso geral) e o grande número de autores envolvidos nestas aplicações acabou por gerar uma extensa lista de nomes RESHF, RESGVB, NON-CI, RES-CI, NO-CI, MEG-CI utilizados para designar métodos muito similares entre si.

Neste tipo de trabalho, procura-se tirar partido das vantagens das duas principais metodologias de construção de funções de onda em Química Quântica. Da metodologia MO-SCF aproveita-se o uso das funções HF-SCF ou MC-SCF, onde os orbitais podem ser otimizados para um particular estado de maneira rápida e eficiente. Desta forma, elimina-se o penoso processo de otimização de orbitais não ortogonais. Das funções VB, incorpora-se o uso de orbitais não ortogonais que são geralmente localizados e de razoável interpretabilidade química.

Nos primeiros trabalhos, esta metodologia procurava contornar uma inconsistência associada a cálculos com quebra de simetria³³, no contexto da aproximação Born-Oppenheimer, onde os resultados, embora melhores quando comparados a resultados experimentais, mostravam uma simetria freqüentemente reduzida em relação àquela do esqueleto nuclear. A quebra de simetria resolvia um problema, gerando energias em melhor concordância com resultados experimentais mas criava um segundo ligado à simetria molecular. Este último somente pode ser resolvido pela mistura das "estruturas" simetricamente relacionadas de modo a se reconstituir a simetria global do sistema.

O trabalho de Jackels e Davidson³³, no cruzamento dos estados 2A_1 e 2B_2 do dióxido de nitrogênio, foi um dos primeiros trabalhos na área. Estes autores conseguiram obter representações localizadas, φ_1 , para estados ${}^2A'$ empregando simetria C_s . Posteriormente, por aplicação de um operador de simetria do grupo C_{2v} , no caso a reflexão em um plano, σ , obtem-se φ_r com

$$19) \quad \varphi_r = \sigma \varphi_1,$$

que constituem o conjunto de orbitais utilizados nos determinantes da função de onda não-ortogonal localizada à esquerda e à direita como mostram as equações 20 e 21.

$$20) \quad \varphi_l = \det [\phi_i^2 \phi_j^2 \dots \phi_k^1],$$

$$21) \quad \varphi_r = \det [\phi_i'^2 \phi_j'^2 \dots \phi_k'^1].$$

A função de onda não-ortogonal, eq. 22, é então otimizada em um mini-CI não-ortogonal;

$$22) \quad \Psi_{C_{2v}} = c_1 \Psi_{l,Cs} \pm c_2 \Psi_{r,Cs},$$

sendo a energia associada a esta função de onda dada por;

$$23) \quad E_{tot} = H_{ll} \pm \{ H_{lr} - S_{lr} H_{lr} \} / \{ 1 \pm S_{lr} \}$$

onde H_{ll} , H_{lr} e S_{lr} tem seu significado definido pelas equações 24, 25 e 26.

$$24) \quad H_{ll} = \langle \Psi_{l,Cs} / H / \Psi_{l,Cs} \rangle = E_{HF,Cs}$$

$$25) \quad H_{lr} = \langle \Psi_{l,Cs} / H / \Psi_{r,Cs} \rangle$$

$$26) \quad S_{lr} = \langle \Psi_{l,Cs} / \Psi_{r,Cs} \rangle.$$

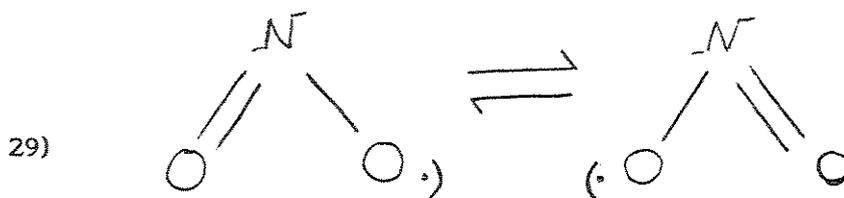
A equação 23 é bastante comum em Química Quântica possuindo a diferença básica que, neste caso Ψ_l e Ψ_r são representados em uma base de orbitais ortogonais dentro de uma estrutura

$$27) \quad \langle \phi_i^l / \phi_j^l \rangle = \langle \phi_i^r / \phi_j^r \rangle = \delta_{ij}$$

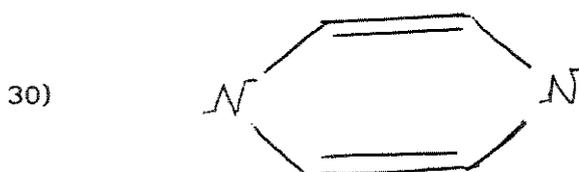
mas não-ortogonais se consideradas diferentes estruturas, i.e.

$$28) \quad \langle \phi_i^l / \phi_j^r \rangle \neq 0 .$$

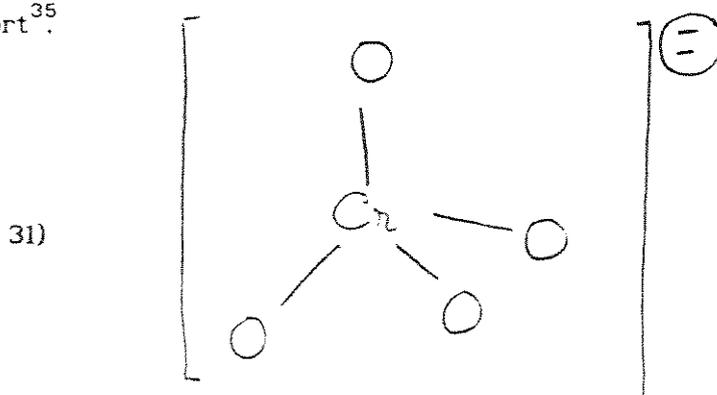
Davidson calculou toda a superfície de potencial para estiramentos assimétricos (alguns pontos foram reproduzidos pelo presente autor) obtendo excelente concordância com a interpretação clássica deste sistema como um par de estruturas ressonantes dadas por:



Outros trabalhos surgiram nesta linha procurando descrever sistemas dos mais variados tipos; excitações localizadas na pirazina, 30, estudados por Martin³⁴;



a benzoquinona e suas excitações $n\pi^*$ também estudadas por esse autor; o íon cromato, 31, cujo espectro de foto-elétrons foi estudado por Broer e Nieuwpoort³⁵.

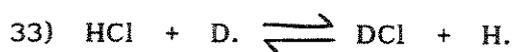
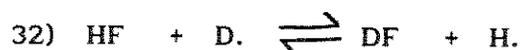


Davidson estendeu seu trabalho original para a molécula de glioxal analisando a quebra de simetria e o uso da transformação correspondente sem, entretanto,

realizar qualquer cálculo não-ortogonal. Alguns cálculos de estados excitados com natureza zwitteriônica foram realizados por Nicolaides et al. empregando sua versão de CI não-ortogonal, o NON-CI³⁷. A tabela 1 mostra resultados típicos desta metodologia aplicados a alguns destes sistemas.

Deve-se lembrar que em trabalhos envolvendo este tipo de função de onda, todos os orbitais moleculares são obtidos de cálculos SCF empregando simetria reduzida, onde não se leva em consideração a presença de qualquer outra estrutura. Uma tentativa desenvolvida no sentido de corrigir esta deficiência foi empreendida por A. Voter e W. Goddard³⁹ que generalizaram o uso das funções HF de modo que a otimização considerasse o entrosamento desta com sua parceira. Neste contexto, a função de onda φ_r não necessitava ser correlacionada por intermédio de qualquer transformação de simetria com φ_1 , o que ampliava enormemente as fronteiras de utilização desta metodologia.

Sistemas de grande interesse químico foram estudados por Voter e Goddard incluindo o ciclo-butadieno,³⁹ radical alila,⁴⁰ ionização de camada interna do nitrogênio molecular,⁴⁰ além de algumas reações químicas tais como a de substituição isotópica para o fluoreto de hidrogênio e seu parceiro o cloreto de hidrogênio.⁴²



Os resultados são, em geral, muito bons prevendo energias de ativação, energias de excitação e outras propriedades em ótimo acordo com cálculos em nível CI. Infelizmente, sendo um meio-caminho entre o VB-SCF e MO-SCF, esta função de onda (RES-HF/RES-GVB), parece possuir defeitos típicos de cada um deles. Do VB é herdada a lentidão típica de cálculos envolvendo elementos de matriz não ortogonais, enquanto da MO advém alguma dificuldade na interpretação desta função de onda em um contexto clássico. O ponto central desta dificuldade está ligada a imposição de ortogonalidade dentro de uma estrutura, o que leva a uma mistura de termos que deterioram a

Tabela 1) Resultados RES-HF para vários sistemas estudados na literatura. Energias de excitação em eV.

Sistema e estado	Energia total e energias de excitação com simetria reduzida.	Cálculos RESCI.	SCF normal.
NO ₂ [*]	C _s	C _{2v}	C _{2v}
² B ₂	(C _s ; -203,931)	-203,944	-203,943
² A ₁	(C _s ; -203,931)	-203,917	-203,918
CrO ₄ ^{-2**}	C _{2v} C _{3v}	T _d	T _d
² T ₂	(² A ₁ ; 8,51) (² A ₁ ; 7,50) (² B ₁ ² B ₂ ; 6,68) (² E ; 6,04)	8,49 6,66	9,53
² A ₁	(² A ₁ ; 8,51) (² A ₁ ; 7,50)	6,78	9,02
² T ₂	(² A ₂ ; 7,60) (² A ₂ ; 7,05) (² B ₁ ² B ₂ ; 6,68) (² E ; 6,04)	7,13 4,87	7,83
Pirazina	D _{2h} ^{***} (n→π [*]) ^{1,3}	D _{2h}	D _{2h}
³ B _{3u}	(C _{2v} ; 3,60)	3,24	4,60
³ B _{2g}	(C _{2v} ; 3,60)	4,21	6,28
¹ B _{3u}	(C _{2v} ; 4,25)	3,86	5,36
¹ B _{2g}	(C _{2v} ; 4,25)	4,84	7,18

* Resultados extraídos de gráficos da ref.33). Cálculos realizados na geometria ótima do estado ²B₂.

** Resultados obtidos de tabelas da referência 34). Os cálculos relativos à simetria global T_d foram reconstituídos daqueles de simetria C_{3v}.

*** Resultados para a pirazina extraídos da referência 34). Resultados experimentais são (³B_{3u}, 3,2), (³B_{2g}, 4,7), (¹B_{3u}, 3,82), (¹B_{2g}, 5,5).

interpretabilidade da função de onda quando o sistema molecular não é intensamente localizado. Naqueles casos onde há um intenso caráter local não existem motivos para maiores preocupações pois este tipo de metodologia fornece resultados muito próximos dos resultados VB clássicos.

O aspecto custo de computação também deve ser considerado pois, trabalhando-se com orbitais não ortogonais, o tempo de computação de um elemento de matriz pode ser quase igual (depende da organização do programa) ao da construção de um operador de Fock. Na seção destinada a apresentação de nossos trabalhos nesta área, apresentaremos um algoritmo que evita tal dependência, acelerando enormemente o cálculo de grandes matrizes CI não ortogonais.

O uso desta metodologia se acha presente na literatura desde 1975 sendo aplicada em grande número de cálculos envolvendo sistemas moleculares com caráter localizado, estudo de propriedades fortemente dependentes de uma descrição localizada, além de trabalhos envolvendo o espectro ótico e estados excitados de baixa energia. Durante este período o número de configurações, estruturas e orbitais utilizados foi sempre muito pequeno, reflexo da escassez de recursos computacionais e da falta de interesse no desenvolvimento e sistematização desta metodologia. Este trabalho procura estender e analisar muitos aspectos ligados a otimização e adaptação desta metodologia para estudos envolvendo um grande número de configurações, orbitais e estruturas além da óbvia avaliação do desempenho desta metodologia no que diz respeito a previsão de propriedades químicas.

**c) Cálculos de propriedades entre estados
representados por bases moleculares não ortogonais.**

Um terceiro campo que tem recebido atenção especial com relação ao uso de orbitais não ortogonais, tem sido o de cálculos de momentos de transição, forças de oscilador,

$$34) f_{on} = 2/3 \cdot \Delta E \cdot [\langle A / x / B \rangle]^2$$

e elementos de matriz para espalhamento por impacto de elétrons rápidos,

$$35) f_{on} = 2/3 \cdot \Delta E \cdot [\langle A / e^{ikx} / B \rangle]^2$$

entre outras propriedades que dependam do elemento de matriz entre dois estados.

Os cálculos destas propriedades podem ser realizados em uma mesma base molecular se o processo de relaxação molecular é pequeno. Entretanto, nos casos em que este é grande, tais como transições de camada interna e valência interna, observa-se que a convergência deste processo é extremamente lenta sendo necessário grandes listas de configurações até que se obtenha uma propriedade dentro de uma razoável margem de segurança. O resultado final, nestes casos, é uma completa perda dos principais aspectos qualitativos do cálculo, por vezes acompanhado do eterno dilema de químicos trabalhando em espectroscopia, *energias bem calculadas e propriedades mal descritas ou vice-versa*. Muitos autores tem procurado resolver este problema pelo cálculo específico, estado a estado, da maneira mais compacta possível seguido do cálculo do momento de transição entre estados representados por orbitais não-ortogonais. Desta forma, os orbitais são ótimos para os estados analisados diminuindo as listas CI para algo não contendo mais que algumas dezenas de configurações mais importantes⁴⁶⁻⁴⁷. Com uma lista de configurações reduzida a estes números, o uso de técnicas não ortogonais se torna bastante conveniente dado o baixo custo computacional, tanto quanto pelo atrativo de se poder visualizar de maneira clara como os processos de correlação e relaxamento⁵⁶ têm influência na propriedade estudada.

Muitos autores têm adotado este procedimento para efetuar o cálculo destas propriedades. Citamos, em especial, Nicolaides^{46,47} que tem realizado amplo estudo desta forma de cálculo, tanto em âmbito atômico quanto molecular. Seus resultados são excelentes, sendo estranho que diante de

resultados de boa qualidade o grau de repercussão desta metodologia seja ainda pequeno. É possível racionalizar uma explicação na medida em que grande parte dos cálculos de propriedades de excitação se concentram em excitações de valência, onde o uso de CI's representados na base molecular do estado fundamental é perfeitamente satisfatório pois os processos de relaxamento são pequenos e facilmente reproduzidos com excitações simples. Nestes casos não existe grande vantagem em se utilizar orbitais não ortogonais pois o custo de cálculo dos elementos de matriz torna esta metodologia mais cara que o procedimento convencional.

No decorrer dos trabalhos desta tese preparamos os programas BIORTO-FON⁷⁷ e COLP⁷⁸ que se destinavam ao cálculo de propriedades mono-eletrônicas entre estados representados por diferentes CI's empregando bases de orbitais moleculares específicas para cada estado. Com base neste instrumental muitos cálculos na área de propriedades para impacto de elétron foram realizados, particularmente aqueles ligados ao estudo do espectro de impacto de elétrons do nitrogênio molecular.

Procurando realizar uma reflexão no progresso de cálculos não ortogonais não se pode negar que a melhoria e crescente disponibilidade de recursos computacionais tornou esta metodologia um recurso perfeitamente utilizável em muitos cálculos superando, de certa forma, o caráter qualitativo das primeiras aplicações em química. Infelizmente, deve-se admitir que grande parte desta evolução se deu a nível de "hardware" e "software". Pouca evolução foi alcançada no contexto analítico e, a rigor, a forma de cálculo e metodologias são antigas e pouco alteradas. Formulações teóricas que alcançaram grande popularidade em um contexto **MO** tais como a teoria de grupos, teoria de perturbações ou mesmo o uso do Grupo Unitário não tiveram na teoria **VB** a mesma importância que desempenharam no método **MO**. Em verdade, a metodologia **VB** parece, sob todos os aspectos, mais inacessível em suas aplicações e desenvolvimento a estas novidades teóricas. Hoje, excetuando-se alguns casos específicos, pode-se afirmar que este tipo de metodologia é principalmente utilizada com objetivos ligados a interpretabilidade da função de onda. Nesta linha de trabalho, o **VB** tem campo aberto pois os erros básicos do cálculo **SCF** são, em geral, corrigidos por procedimentos que, na menor descrição aceitável da energia de correlação, incorporam de dezenas a centenas de milhares de configurações deteriorando rapidamente qualquer análise interpretativa similar à empregada em Teoria da Valência.

Neste contexto a teoria da Ligação de Valência, e todas aquelas genericamente baseadas na não-ortogonalidade, têm oferecido importantes contribuições contando ainda com grandes possibilidades de crescimento na medida em que conseguir, com a crescente disponibilidade computacional que se projeta, estabelecer a ponte entre o hipotético mundo das teorias químicas tradicionais e o dos resultados extremamente acurados obtidos com cálculos **MO** sofisticados. Estabelecida esta ponte, estaremos no limiar de uma nova tecnologia para obtenção de propriedades de sistemas moleculares a baixo custo computacional e facilmente interpretáveis em termos químicos.

Todos estes argumentos nos impulsionaram ao desenvolvimento de cálculos baseados no uso de orbitais não ortogonais.

II) Metodologia para a função de onda Multiestrutural Generalizada com Interação de Configurações (MEG-CI).

Apresentaremos, neste capítulo, uma breve descrição da metodologia **MEG-CI** procurando enfatizar prioritariamente aspectos de natureza metodológica tais como algoritmo computacional e tempo de computação. Procuramos, de certa forma, estender o trabalho de A. Voter e Goddard³⁹⁻⁴¹ quanto ao número de configurações e estruturas utilizadas. Embora esses autores tivessem realizado excelente trabalho na otimização de orbitais, o número de estruturas, tanto quanto o número de configurações, foi sempre muito limitado jamais excedendo o número de duas estruturas.

Representaremos a função de onda **MEG-CI** como uma soma genérica de várias estruturas, cada qual expandida em um arbitrário número de configurações, dada por;

$$36) \quad \Psi_{GMS} = \sum_{I=1}^{NSTRUC} \sum_{i=1}^{NSEFS} c_i^I \varphi_i^I,$$

onde distinguem-se NSTRUC estruturas e φ_i^I é o i-ésimo auto-estado de spin da estrutura I. O peso desta configuração adaptada por spin (CSF) na função de onda final é dado por c_i^I , que é variacionalmente obtido. Cada um dos determinantes da estrutura I pode ser representado por orbitais oriundos de cálculo em qualquer nível desejado, seja ele HF, GVB, MC-SCF ou CAS-SCF, possuindo a lista de configurações a liberdade de conter ou não as configurações empregadas em quaisquer dos cálculos originais. A lista de configurações pode ainda ser uma extensão da lista original ou uma contração interna ou externa destas excitações.

No caso de contrações internas, com pequenas modificações de código, pode-se também resolver a equação 37;

$$37) \quad \Psi_{GMS} = \sum_{I=1}^{NSTRUC} c_I \Psi_I,$$

onde Ψ_I é uma função internamente contraída dada por;

$$38) \quad \Psi_I = \sum_{i=1}^{NCSF(I)} d_i^I \psi_i^I,$$

onde os coeficientes d_i^I são oriundos de outros cálculos. A função MEG possui, quanto às restrições de ortogonalidade, apenas a de que dentro de uma estrutura os orbitais sejam ortogonais;

$$39) \quad \langle \varphi_i^I / \varphi_j^I \rangle = \delta_{ij},$$

sendo absolutamente livre quanto as restrições ligadas à ortogonalidade entre estruturas distintas, i.e.,

$$40) \quad \langle \varphi_1^I / \varphi_j^{II} \rangle = S_{1j}^{I,II} \neq 0 .$$

A função teste é então otimizada variacionalmente com relação aos coeficientes c_i através da solução do problema de autovalores e autovetores generalizado dado por 41;

$$41) \quad \{ H - SE \} C = 0 .$$

Se todas as configurações pertencendo a uma única estrutura forem ordenadas contíguamente, estas dão origem a uma estrutura bem definida para as supermatrizes H e S . A figura 2 mostra estas supermatrizes para o caso de três estruturas, sendo possível observar a fragmentação natural associada às interações entre os vários pares de estruturas. Ao longo da diagonal tem-se blocos cujos elementos de matriz envolvem apenas orbitais ortogonais, sendo obtidos pelas convencionais regras de Slater-Condon. A matriz de entrosamento associada a este bloco é a unidade. No caso de blocos não diagonais, recorre-se ao processo da Transformação Correspondente (biortogonalização), tanto para o cálculo dos elementos de matriz de entrosamento quanto para os de um e dois elétrons. Estas matrizes são diagonalizadas com o uso de técnicas disponíveis na literatura. Frequentemente utilizamos a fatorização de Cholesky. Esta etapa e o tratamento do problema de dependência linear serão discutidos em item à parte nas próximas seções.

Procurou-se, durante todo o trabalho computacional, observar a natureza das supermatrizes H e S , de modo a explorar suas características na construção de algoritmos eficientes mesmo com elevado número de configurações. Esta questão nos sugere uma formulação diferente da maioria dos trabalhos no assunto^{37,38,42,48,49}. Nestes, procurava-se aplicar a transformação correspondente sobre a base AO obrigando o programa à leitura de todas as integrais de dois elétrons para o cálculo de apenas um único elemento de matriz. Embora este tipo de algoritmo possa incluir o cálculo de vários determinantes em uma única leitura, ele encontra problemas crônicos quando o número de determinantes é grande, devido a necessidade de se guardar um par de matrizes de transformação para cada par de determinantes

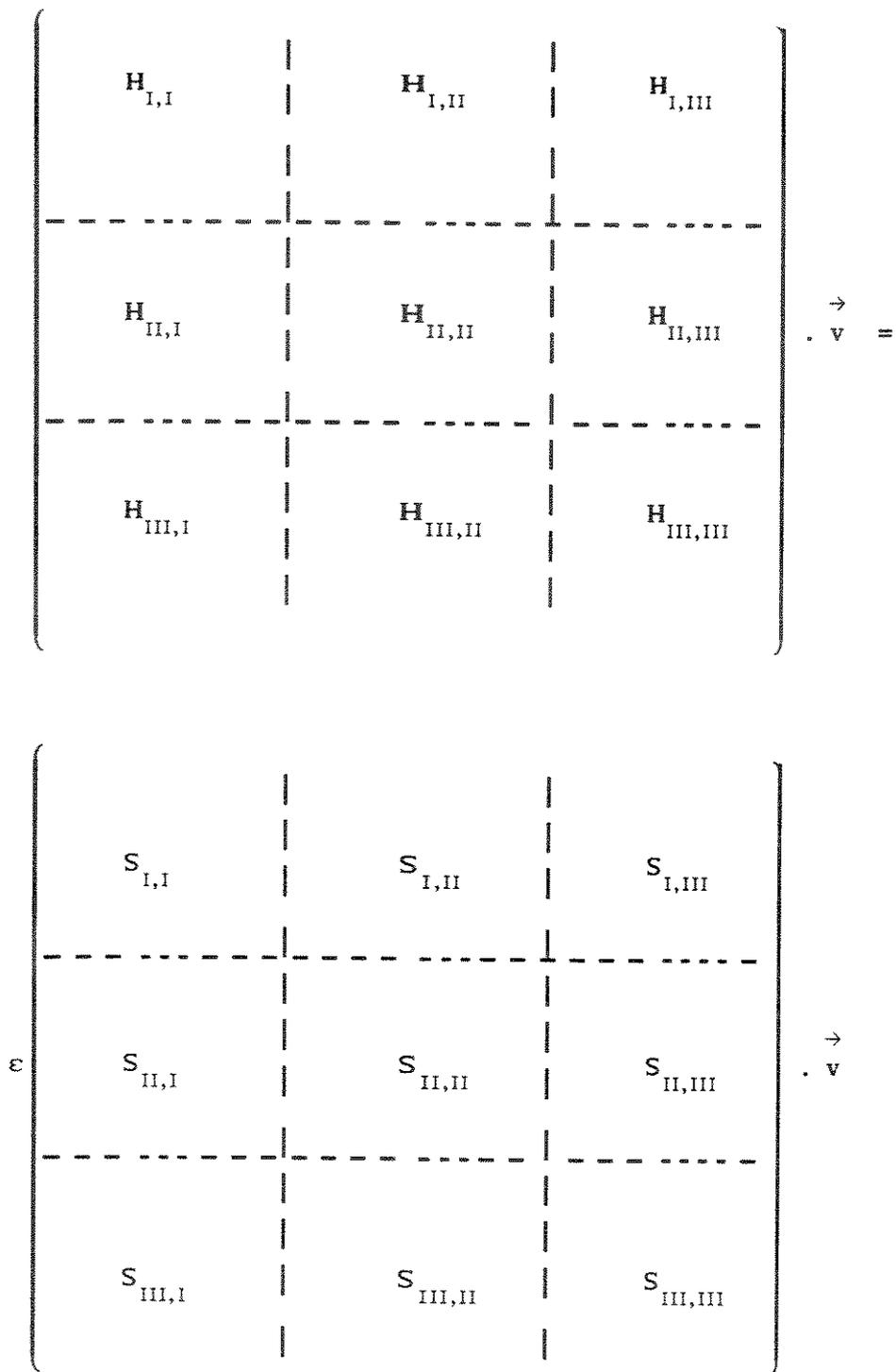


Fig 2) Apresenta-se o diagrama de blocos para a supermatriz $H-\lambda S$ levando-se em conta as relações de ortogonalidade entre as várias estruturas.

processados.

Neste sentido, parece mais razoável realizar-se primeiramente uma transformação de quatro índices completa (etapa LTRAN-BI) guardando-se em disco as integrais de dois elétrons para um posterior cálculo dos elementos de matriz na etapa MEG-CI. Todas estas etapas estão programadas em um único módulo denominado RES-CI, desenvolvido sob essa filosofia básica. Três pontos receberam especial atenção durante as etapas de desenvolvimento de código, dada a importância crítica deste na eficiência e "performance" do programa como um todo. São estes a etapa de contração de quatro índices, o cálculo dos elementos de matriz entre orbitais não-ortogonais e a solução para a equação 41. Outros itens de particular relevância em cálculos CI convencionais tais como a construção dos auto-estados de spin (em nosso código é tabelada), a forma de cálculo dos elementos de matriz dos blocos diagonais (os blocos não diagonais são muito mais lentos de modo que o uso padrão das regras de Slater-Condon é suficiente) e a forma de se diagonalizar H (foge ao nosso interesse imediato pois a grande parte dos métodos funciona bem para dimensões menores que 300-400), não merecerão nossa atenção visto tratarem-se de itens que não afetam intensamente o tempo de computação desta metodologia.

A seguir discutiremos alguns pontos que mereceram atenção particular, apresentando as soluções que encontramos para cada um destes problemas.

a) Etapa de contração de quatro-índices (LTRAN-BI)

O primeiro procedimento, bastante útil e simples, é o de se eliminar do cálculo todos aqueles orbitais sobre os quais não se realiza qualquer excitação. Visto lidarmos aqui com cálculos multi-estruturais, existe a natural imposição de que os orbitais congelados sejam os mesmos em todas as estruturas. Embora isto pareça uma restrição forte, deve-se lembrar que os efeitos de quebra de simetria^{57,58} na região de valência pouco afetam os orbitais de camadas mais internas permitindo-se congelar estes em cálculos SCF ou MEG-CI. Desta maneira pode-se incorporar todas as contribuições de dois elétrons em um hipotético operador de um elétron, h_{core} , dado por;

$$42) \text{ hcore}_{ij} = h_{ij} + \sum_{k,l} D_{kl} [\langle ij/kl \rangle - \langle ij/lk \rangle / 2].$$

O custo operacional desta contração é muito pequeno porque esta é feita durante a etapa de contração de quatro índices. Trata-se de um procedimento padrão adotado por muitos programas e cálculos pós-SCF em todo o mundo.⁵⁹

Com relação aos orbitais ativos, o programa foi desenvolvido de modo a usar até 5 estruturas contendo um número variável de orbitais por estruturas. Considerando que se deva realizar uma transformação de quatro índices para cada par de estruturas (elas são em número de $NSTRCT*(NSTRCT+1)/2$), pode-se ter uma idéia do enorme esforço computacional associado a esta etapa. Procuramos ordenar aqui e na etapa MEG-CI, o cálculo de cada par de blocos em ordem triangular superior de modo a minimizarem-se as operações de leitura e escrita de dados, além da maior facilidade no gerenciamento de memória do programa.

A forma de cálculo destas integrais, tanto quanto seu número, pode ser intensamente reduzida se é feito uso da simetria permutacional destas integrais. No caso dos blocos diagonais calculam-se e mantém-se estocados apenas as integrais associados à parte inferior da supermatriz das integrais de dois elétrons como ilustra a eq. 43. Para o caso de pares de estruturas não diagonais pode-se alocar e calcular apenas a parte triangular inferior dos índices ij da estrutura I tal como se encontra apresentado na exp. 44. A equação 45 apresenta a forma de acesso das integrais relacionadas por simetria permutacional.

$$43) \quad \langle \varphi_1^I \varphi_j^I / h(2) / \varphi_k^I \varphi_1^I \rangle = \text{para cada } ij \ (i > j), \ kl \ (k > l) \\ \text{com } (ij) > (kl)$$

$$44) \quad \langle \varphi_1^I \varphi_j^I / h(2) / \varphi_k^{II} \varphi_1^{II} \rangle = \text{para cada } ij \ (i > j), \ \text{todos } kl$$

$$45) \quad \langle \varphi_1^I \varphi_j^I / h(2) / \varphi_k^{II} \varphi_1^{II} \rangle = \langle \varphi_j^I \varphi_1^I / h(2) / \varphi_1^{II} \varphi_k^{II} \rangle.$$

O fluxograma 1 mostra a forma de organização destas integrais no arquivo de dados para um par arbitrário de estruturas I e II. Como pode ser observado no fluxograma existem, para cada par de estruturas não diagonais, um total de

$$46) \quad N_{I,II} = n_I * (n_I + 1) / 2 * n_{II} * n_{II}$$

integrais, enquanto que para as estruturas diagonais temos

$$47) \quad m = n_I * (n_I + 1) / 2$$

$$48) \quad N_{I,I} = m * (m + 1) / 2.$$

Considerando-se que o número de operações envolvidas em uma semi-contracção usual (diagonal) é da ordem de $27n^5/24$ (fluxograma 2) enquanto para os blocos não diagonais seriam de $2n^5$ (fluxograma 3) em uma grosseira análise, temos como custo global para a etapa de contracção de quatro índices o número dado pela expressão 49;

$$49) \quad N_{\text{total}} \cong \sum_{I=1}^{NSTRCT} 27n^5/24 + \sum_{I=1}^{NSTRCT} \sum_{J>I} 2n^5,$$

que é grosseiramente proporcional ao número de pares de estruturas vezes o custo médio associado a uma contracção de quatro índices. Infelizmente, este custo é ainda alto, particularmente quando o número de estruturas é grande. Sugerimos⁵¹ que se procure tirar vantagem do cálculo de grandezas parciais

```

C
C   ACESSO AS INTEGRAIS LTRAN-BI
C
C   inicializações
C
C
C   DO 10 II=1,NSTRUCT
C   DO 10 JJ=II,NSTRUCT
C
C       DO 20 I=1,NORB(II)
C       DO 20 J=1, I
C
C           NLEN=NORB(JJ)*NORB(JJ)
C           IF (II.EQ.JJ) NLEN=NORB(JJ)*(NORB(JJ)+1)/2
C
C           le registro com nlen elementos do disco
C
C           READ(UNIT) (A(IX),IX=1,NLEN)
C
C           KL=1
C           DO 30 K=1,NORB(JJ)
C           MAX=NORB(JJ)
C           IF(II.EQ.JJ) MAX=K
C           DO 30 L=1,MAX
C           AINT(I,J,K,L)=A(KL)
C           KL=KL+1
C
C   30       CONTINUE
C
C   20       CONTINUE
C
C   10       CONTINUE
C

```

Fluxograma 1) mostra a forma de acesso a qualquer integral $\langle \varphi_i^{II} \varphi_j^{II} / \varphi_k^{JJ} \varphi_l^{JJ} \rangle$ no arquivo de saída LTRAN-BI. Omitiu-se neste fluxograma os passos associados ao armazenamento das integrais não nulas apenas. No programa estes passos são distinguidos por sucessivas comparações com o array MASK representando os bits ligados ou não de cada registro.

tais como $(i, \gamma/k, \delta)$ para o cálculo de todas as integrais envolvendo pares de estruturas com $J > I$. Neste caso, poderíamos salvar esta grandeza em um arquivo de acesso direto durante o cálculo dos blocos diagonais. Posteriormente leríamos este conjunto de valores efetuando as n^5 operações restantes para a semi-contracção de cada um dos pares formados com a estrutura I, conforme apresentado no fluxograma 4. O custo total deste algoritmo é dado pela expressão 50

$$50) \quad N_{total} \approx \sum_{I=1} 3n^5/4 + 3n^5/6 + \sum_{J>I} n^5,$$

que é melhor por aproximadamente,

$$51) \quad \frac{N_{total, exp. 50}}{N_{total, exp. 49}} = \frac{5 + 4(NSTRCT-1)}{4 + 8(NSTRCT-1)}$$

que o algoritmo convencional. Este último algoritmo pode, no limite de grandes números de estruturas, ser até duas vezes mais rápido. Particularmente no caso de pequeno número de orbitais, essa modificação pode levar a ganhos computacionais ainda maiores, pois neste caso as etapas determinantes são as duas primeiras semi-contracções.

Estas são as principais modificações associadas à contracção de quatro índices realizada no programa RESCI. Embora sempre existam pontos importantes a serem melhorados (incorporação de simetria, otimização na estocagem e acesso das integrais), consideramos que o algoritmo aqui apresentado já representa um pequeno avanço em relação aos esquemas de contracção que se vem utilizando neste tipo de trabalho.

b) Construção dos elementos de matriz de H e S.

Esta etapa é considerada crítica no desenvolvimento de programas lidando com orbitais não ortogonais, razão pela qual tem recebido atenção toda especial da comunidade, com respeito a otimização e testes de novas metodologias. Infelizmente não parece existir, até o momento, solução

ALGORITMO PARA SEMI-CONTRACOES ENTRE
ESTRUTURAS DIAGONAIS

- 1) Leitura das integrais formando a grandeza (i, j, k, δ) .
Esta grandeza envolve $n^3(n+1)/2$ posições de memória.

$$(i, j/k, \delta) = \sum_1 (i, j/k, 1) * T(1, \delta) \quad \approx n^5/2$$

- 2) Formação da segunda semi-contracção com (i, j, γ, δ)
ocupando $n^4/8$ posições de memória.

$$(i, j/\gamma, \delta) = \sum_k (i, j/k, \delta) * T(k, \gamma) \quad \approx n^5/4$$

- 3) Construção da terceira semi-contracção com $(i, \beta, \gamma, \delta)$
ocupando $n^4/2$ posições de memória.

$$(i, \beta/\gamma, \delta) = \sum_j (i, j/\gamma, \delta) * T(j, \beta) \quad \approx n^5/3$$

- 4) Finalização com a quarta semi-contracção.

$$(\alpha, \beta/\gamma, \delta) = \sum_i (i, \beta/\gamma, \delta) * T(i, \alpha) \quad \approx n^5/8$$

$$\text{CUSTO TOTAL} \quad \approx 27n^5/24$$

Fluxograma 2) Contagem do número de operações associada a uma contracção de quatro índices entre estruturas diagonais. Neste caso o número de orbitais finais é igual ao número de funções de base.

ALGORITMO PARA SEMI-CONTRACOES ENTRE
 DIFERENTES ESTRUTURAS. ALGORITMO NAO
 OTIMIZADO.

- 1) Leitura das integrais formando-se (i, j, k, δ^{JJ}) .
 Esta grandeza envolve $n^3(n+1)/2$ posições de memória.

$$(i, j/k, \delta^{JJ}) = \sum_l (i, j/k, l) * T(l, \delta^{JJ}) \quad \approx \quad n^5/2$$

- 2) Formação da segunda semi-contracção com $(i, j, \gamma^{II}, \delta^{JJ})$
 ocupando $n^4/2$ posições de memória.

$$(i, j/\gamma^{II}, \delta^{JJ}) = \sum_k (i, j/k, \delta^{JJ}) * T(k, \gamma^{II}) \quad \approx \quad n^5/2$$

- 3) Construção da terceira semi-contracção com $(i, \beta^{JJ}, \gamma^{II}, \delta^{JJ})$
 ocupando $n^4/2$ posições de memória.

$$(i, \beta^{JJ}/\gamma^{II}, \delta^{JJ}) = \sum_j (i, j/\gamma^{II}, \delta^{JJ}) * T(j, \beta^{JJ}) \quad \approx \quad n^5/2$$

- 4) Finalização com a quarta semi-contracção.

$$(\alpha^{II}, \beta^{JJ}/\gamma^{II}, \delta^{JJ}) = \sum_l (i, \beta^{JJ}/\gamma^{II}, \delta^{JJ}) * T(l, \alpha^{II}) \quad \approx \quad n^5/2$$

$$\text{CUSTO TOTAL} \quad \approx \quad 2n^5$$

Fluxograma 3) Contagem do número de operações associada a uma contracção de quatro índices entre estruturas não diagonais. Os orbitais α^{II} e γ^{II} pertencem a estrutura a estrutura II enquanto os β^{JJ} e δ^{JJ} pertencem à estrutura JJ.

ALGORITMO PARA SEMI-CONTRACOES ENTRE
DIFERENTES ESTRUTURAS. ALGORITMO OTI-
MIZADO.

```

DO 10 II=1,NSTRUCT
C
  Realiza duas semi-contracões.

   $(i, j/k, \delta^{II}) = \sum_l (i, j/k, l) * T(l, \delta^{II}) \approx n^5/2$ 
   $(i, \beta^{II}/k, \delta^{II}) = \sum_k (i, j/k, \delta^{II}) * T(j, \beta^{II}) \approx n^5/4$ 

  Guarda os registros contendo  $(i, \beta^{II}/k, \delta^{II})$ 
  em arquivos sequenciais.

DO 20 JJ=II,NSTRUCT
IF(JJ.GT.II) GO TO 30

  Realiza mais duas semi-contracões a um custo
  aproximado de  $3n^5/8$  operações.

   $(i, \beta^{II}/\gamma^{II}, \delta^{II}) = \sum_k (i, \beta^{II}/k, \delta^{II}) * T(k, \gamma^{II}) \approx n^5/3$ 
   $(\alpha^{II}, \beta^{II}/\gamma^{II}, \delta^{II}) = \sum_l (i, \beta^{II}/\gamma^{II}, \delta^{II}) * T(i, \alpha^{II}) \approx n^5/8$ 

GO TO 20
30
  Realiza mais duas semi-contracões para o caso não-
  diagonal.

   $(i, \beta^{II}/\gamma^{JJ}, \delta^{II}) = \sum_k (i, \beta^{II}/k, \delta^{II}) * T(k, \gamma^{JJ}) \approx n^5/2$ 
   $(\alpha^{JJ}, \beta^{II}/\gamma^{JJ}, \delta^{II}) = \sum_l (i, \beta^{II}/\gamma^{JJ}, \delta^{II}) * T(i, \alpha^{JJ}) \approx n^5/2$ 

20      CONTINUE
10      CONTINUE

```

Fluxograma 4) Contagem do número de operações associada a uma contração de quatro índices para estruturas não diagonais. Os orbitais α^{II} e γ^{II} pertencem a estrutura II, enquanto os β^{JJ} e δ^{JJ} pertencem a estrutura JJ. Este algoritmo emprega uma primeira semi-contracão das integrais em II e uma segunda em JJ.

completamente satisfatória para o problema.

Muitos autores^{9-16,18,19} se empenharam na construção de algoritmos específicos que são muito eficientes nas situações para as quais são desenhados. Infelizmente não parece existir métodos de boa performance em casos gerais. Nesta condições dois algoritmos possuem aceitação mais difundida. No primeiro, creditado a Simonetta, Raimondi e Tantardini¹³ são calculados previamente todos os co-fatores em terceira ordem enquanto o segundo, elaborado por Amos et Hall e King et al.^{9,11}, faz uso de orbitais biortogonais. O primeiro algoritmo parece mais eficiente quando o número de elétrons é pequeno mas tem sua velocidade enormemente degradada quando o número de elétrons aumenta, pois o número de co-fatores cresce fatorialmente. O segundo algoritmo tem uso mais difundido entre estudiosos de processos envolvendo quebra de simetria, (RES-HF, GVB, NO-CI), nos parecendo indicado pela baixa sofisticação de código e pela aceitação geral na literatura. Outros algoritmos são mais eficientes em situações particulares, tal como aquele que obtém os cofatores pela inversa da matriz de entrosamento, mas perdem valor quando se tem por objetivo a generalidade de excitações no CI não-ortogonal.

Adotamos a técnica de biortogonalização, procurando otimiza-la em um contexto onde todas as integrais estão a disposição em memória para o cálculo dos elementos de matriz. Neste caso procura-se tirar o máximo proveito possível da simetria, tanto na etapa de diagonalização da matriz de entrosamento quanto na realização das semi-contrações internas. Procuraremos apresentar alguns aspectos ligados ao cálculo dos elementos de matriz nesta seção.

Seja **a** e **b** os conjunto de orbitais definidos para o determinante de Slater, respectivamente à esquerda e à direita do operador hamiltoniana.

$$52) \quad \mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3, a_4, \dots, a_{nel})$$

$$\mathbf{b} = (b_1, b_2, b_3, b_4, \dots, b_{nel})$$

Estes orbitais são ordenados por simetria, de modo que todo o raciocínio que se desenvolve, daqui por diante, se aplica a blocos de uma representação irredutível de simetria.

Constroese a matriz de entrosamento, D , entre os orbitais do determinante à esquerda, representados pelo vetor coluna a^T , e o da direita representado pelo vetor linha b .

$$53) \quad D = a^T b$$

Este bloco, embora não simétrico e não quadrado, pode ser reduzido à forma diagonal pelo emprego da transformação correspondente. Neste caso, diagonaliza-se a matriz $D^T D$, simétrica e quadrada, obtendo-se seus auto-vetores V e respectivos autovalores Λ .

$$54) \quad D^T D V = \Lambda V$$

Multiplicando-se à esquerda por $V^T \Lambda^{-1/2}$ temos a expressão 55,

$$55) \quad V^T \Lambda^{-1/2} D^T D V = \Lambda^{1/2} V^T V$$

onde identifica-se a grandeza U definida por:

$$56) \quad U^T = V^T \Lambda^{-1/2} D^T$$

cuja transformação 57 define uma matriz diagonal cujos elementos diagonais são dados pela raiz quadrada dos autovalores de $D^T D$.

$$57) \quad [U^T a^T][b V] = d$$

Sendo U^T e V transformações unitárias, é possível definir um novo conjunto dual de orbitais, um à esquerda e outro à direita, de tal forma que estes sejam bi-ortonormais entre si, i.e., para cada um dos orbitais à esquerda existe apenas um orbital à direita com quem o elemento de matriz de entrosamento difere de zero. Note que o valor deste elemento de matriz não é a unidade e sim a raiz quadrada do respectivo autovalor da matriz $D^T D$. As

expressões 58 e 59 definem estes novos conjuntos de orbitais,

$$57) \quad [U^T a^T][b V] = d$$

$$58) \quad \hat{a}^T \hat{b} = d$$

onde \hat{a} e \hat{b} são dados por:

$$59) \quad a U = \hat{a}$$

$$b V = \hat{b} .$$

Com estes novos orbitais as regras para construção dos elementos de matriz entre dois determinantes de Slater se simplificam enormemente tomando a forma:

$$60) \quad S_{AB} = (\det U) \cdot (\det V) \cdot \prod_{i=1}^N d_{ii}$$

$$61) \quad H_{AB}^{(1)} = (\det U) \cdot (\det V) \cdot \sum_{i=1}^N \langle \hat{a}_i / h_i / \hat{b}_i \rangle \prod_{j \neq i}^N d_{jj}$$

$$62) \quad H_{AB}^{(2)} = (\det U) \cdot (\det V) \cdot$$

$$\sum_{i > j}^N \langle \hat{a}_i \hat{a}_j / h_{ij} (1 - P_{12}) / \hat{b}_i \hat{b}_j \rangle \prod_{k \neq i, j}^N d_{kk}$$

Neste contexto, a aplicação das expressões acima descritas requerem apenas uma sistematização que as tornem suficientemente rápida para cálculos multi-configuracionais. Apresentamos abaixo algumas das etapas lógicas que o programa RES-CI cumpre, de modo a calcular um elemento de matriz entre dois determinantes de Slater;

i) Constrói-se, por simetria, os blocos de orbitais. Procura-se, para efeito de velocidade, diagonalizar a matriz $D^T D$ por blocos de simetria. Deste modo, o programa prepara previamente a lista de orbitais presentes em cada

simetria alterando a ordem originalmente estabelecida pelas configurações do sistema. Paralelamente são guardados o número de permutações associadas à passagem da ordem bloqueada por spin e simetria espacial para a ordem original definida pela configuração do sistema. A fase final entre os determinantes de Slater dependerá dos produtos dos determinantes de V e U, tanto quanto da paridade permutacional.

ii) Obtem-se os orbitais correspondentes \hat{a} e \hat{b} por bloco de simetria. Primeiramente, diagonaliza-se a matriz $D^T D$, eq. 54, para posteriormente obter-se U por intermédio de 56. No caso de singularidades na matriz $D^T D$, recorre-se a ortogonalização de Gram-Schmidt.

iii) Calculam-se os determinantes de U e V determinando-se a fase global.

iv) Calcula-se o entrosamento por intermédio da expressão 60.

v) Calculam-se os elementos de matriz de um elétron através de duas semi-contrações para o cálculo do elemento diagonal $\langle a_i | \omega | b_i \rangle$. O valor do elemento de matriz de um elétron entre as CSF's é salvo no disco.

vi) Obtém-se a contribuição de dois elétrons de maneira similar ao caso de um elétron. Procura-se efetuar a contração de quatro índices sempre que o produto de autovalores dos N-2 orbitais correspondentes for maior que um pré-definido limiar. Nestes casos, realizam-se até quatro semi-contrações para o cálculo das integrais de Coulomb e Troca entre pares de orbitais correspondentes.

vii) Terminado o cálculo dos elementos de matriz entre os determinantes de Slater, efetua-se uma contração final criando-se as CSF's, funções próprias de spin, cujos elementos de matriz são salvos no disco com todas suas partes, entrosamento e contribuições de um e dois elétrons discriminadas.

A parte dos cuidados relativos ao cálculo dos elementos de matriz entre dois determinantes, faz-se necessário explorar possíveis simetrias entre as estruturas. Se o número de orbitais e configurações for sempre o mesmo e, se além disso, existir qualquer relação de simetria entre as várias estruturas, é sempre possível calcular os elementos de matriz entre duas estruturas únicas, evitando-se o cálculo de todo um bloco quando elementos simetricamente relacionados já tenham sido calculados anteriormente. Desta

forma, um particular elemento de matriz pode diferir de um equivalente apenas por um fator de fase que pode ser facilmente calculado pela comparação dos elementos de entrosamento e de um elétron, discriminados em disco. Agregando-se um fator de fase, explicitado por 68, pode-se reduzir substancialmente o tempo de computação para a etapa CI desta metodologia, naqueles casos onde existir simetria entre as estruturas.

$$68) \quad H_{ij}^{I,III} = H_{ij}^{I,II} * O_{ij}^{I,III} / O_{ij}^{I,II}$$

Nesta expressão, O pode ser o elemento de matriz de entrosamento ou de um elétron, aquele que for não nulo, para a aplicação da expressão 68.

c) Etapa de cálculo de auto-valores e auto-vetores.

Esta etapa é aquela para a qual encontra-se melhor e mais abundante material na literatura. Uma vez construída a matriz CI, existem duas possibilidades para a sua diagonalização. Se o número de CSF's não ultrapassar a faixa dos 400-500 termos, pode-se diagonalizar esta matriz em memória realizando inclusive o tratamento de dependência linear, com rotinas perfeitamente disponíveis em qualquer biblioteca de programas. Nestes casos o procedimento básico é similar ao empregado em muitos códigos na literatura^{52,53}. Procura-se diagonalizar a matriz de entrosamento entre as CSF's, expressão 69,

$$69) \quad S Q = Q \lambda$$

para, subsequentemente, eliminarem-se todos os autovetores cujos autovalores situem-se abaixo de um determinado parâmetro de controle. Neste sentido, ordena-se os autovetores da matriz Q segundo ordem decrescente de seus autovalores de modo a definir uma matriz Q não quadrada e de ordem n por $n-p$ (p é o número de autovetores linearmente dependentes), de tal forma que se possa definir a matriz $P_{(n,n-p)}$ pela expressão 70,

$$70) \quad P_{(n,m)} = Q_{(n,m)} \cdot \lambda^{-1/2}_{(m,m)}.$$

A matriz P é então utilizada para projetar-se a matriz CI, gerada pelo cálculo MEG-CI em um sub-espaço de dimensão $n-p$ e livre de qualquer dependência linear. As expressões 71-72 apresentam a sequência de etapas que se cumpre na construção da matriz hamiltoniana efetiva, H' ;

$$71) \quad P_{(n,m)}^T \{ H_{(n,n)} - \lambda S_{(n,n)} \} P_{(n,m)} P_{(n,m)}^T v = 0$$

$$P_{(n,m)}^T S_{(n,n)} P_{(n,m)} = I ,$$

que pode ser simplificada utilizando-se as definições de H' dadas pelas equações 72 e 73:

$$72) \quad H'_{(m,m)} = P_{(n,m)}^T H_{(n,n)} P_{(n,m)}$$

$$H'_{(m,m)} u_{(m,m)} = u_{(m,m)} \lambda_{(m,m)}$$

$$73) \quad v_{(n,n)} = P_{(n,m)} u_{(m,m)}$$

A matriz H' é então diagonalizada e seus autovetores são retransformados à base original obtendo-se v , solução natural do problema de autovalores. Este tipo de tratamento é, em geral, bem eficiente mas infelizmente exige-se resolver completamente a matriz S o que é impraticável com os nossos recursos computacionais, para dimensões acima de 500 CSF's. Nestes casos, parece mais recomendável trabalhar com um tipo de operador de projeção diretamente sobre o espaço de orbitais, definindo um conjunto de orbitais virtuais que sejam ortogonais a qualquer orbital ocupado em uma configuração de referência. A expressão 74 apresenta o operador P_{MO} que elimina a contaminação dos orbitais ocupados nos orbitais virtuais.

$$74) \quad P = I - \sum_{i=1}^{NSTRCT} \sum_{j=1}^{Norb} |\varphi_i^j\rangle \langle \varphi_i^j| .$$

A utilização de orbitais virtuais obtidos da aplicação deste projetor sobre o espaço dos orbitais virtuais cria uma estrutura bem-definida para a matriz de entrosamento uma vez que todos os elementos de matriz associados ao entrosamento de configurações pertencendo à referência e a excitações simples e/ou duplas possuirão valor nulo. Isto faz com que a matriz de entrosamento S possua uma forma consideravelmente simplificada permitindo-se tratamento de dependências lineares em blocos mais reduzidos ou até eliminando-se por completo este problema.

Em situações convencionais, onde não é necessário tratamento de dependência linear, um algoritmo mais rápido e igualmente eficiente é o da fatorização de Cholesky, também instalado em nosso programa. O processo consiste em se fatorar uma matriz positivo-definida em um produto de uma matriz triangular superior pela sua transposta, tal como apresentado na expressão 75.

$$75) \quad S = L^T L .$$

Deste modo, pode-se reduzir a expressão 41 a um conjunto de expressões similares as 71-74, onde constrói-se uma hamiltoniana efetiva que, sendo diagonalmente dominante,

$$76) \quad H' = (L^{-1})^T H L^{-1}$$

pode ser facilmente diagonalizada, eq. 77,

$$77) \quad H' p = \lambda p .$$

Os autovetores, tal como no caso do tratamento de dependência linear, também são retransformados para a base original;

$$78) \quad c = L^{-1} p .$$

Esta metodologia é, em geral, muito rápida embora imponha a alocação de todas as matrizes envolvidas no processo, H , S , L , H' em memória de uma só vez limitando o tamanho das matrizes que podem ser diagonalizados neste contexto. Naquelas situações onde a diagonalização necessita ser realizada completamente fora de memória, pode-se empregar procedimentos perturbativos baseados no método de relaxação. Gallup⁷, entre outros autores obtiveram bons resultados no que diz respeito à velocidade e raio de convergência para este método.

III) APLICACOES DO METODO MEG-CI.

a) A molécula-ion de Hélio (He_2^+).

Com o objetivo de testar a técnica MEG-CI, decidimos estudar a superfície de energia potencial para a dissociação do estado $^2\Sigma_u$ do ion positivo da molécula de Hélio, i.e., He_2^+ . Vários argumentos nos levaram a esta escolha, sendo o mais forte destes o fato de se tratar de sistema com três elétrons, o que torna simples o trabalho inicial de teste e depuração. O segundo ponto é o fato de ser um sistema com camada aberta, o que facilita o trabalho de localização das estruturas e, por último, a existência de uma equivalência em nível de base mínima (MBS) entre a função de onda MO-SCF e a representação VB deste estado, dada pela expressão 81.

$$\begin{aligned} 81) \quad \Psi_{MO} &= 1/(3!)^{1/2} [\varphi_g \bar{\varphi}_g \varphi_u] \\ &= 1/(3!)^{1/2} \{ [\varphi_a \bar{\varphi}_a \varphi_b] - [\varphi_b \bar{\varphi}_b \varphi_a] \} \end{aligned}$$

nos indicando a possibilidade de se simular funções de onda VB de maneira disfarçada ainda no modelo MO.

Realizamos cálculos em nível Hartree-Fock (HF), Ligação de Valência Generalizada (GVB) e Interações de Configurações (CI), baseados tanto em orbitais ortogonais quanto em estruturas de ressonância iônicas.

Utilizou-se uma base de funções gaussianas cartesianas empregando dez funções *s* descontraídas, da base de Huzinaga⁵⁴, às quais foram acrescentadas mais quatro funções *p* da base de Van Duijneveldt⁵⁵. Apresentamos a tabela 2 com os expoentes das gaussianas utilizadas. Todas as integrais calculadas fizeram uso do programa POLYINTS⁷⁹.

Tabela 2) Base utilizada para cálculo da superfície de energia do He_2^+ . Base completamente descontraída.

<u>s</u>	<u>p</u>
4840,88850	1,48800
723,10890	0,26670
164,29970	0,07201
46,63600	0,02370
15,27700	
5,52680	
2,13288	
0,84967	
0,34364	
0.13870	

a-i) Cálculos em nível Hartree-Fock.

Neste nível, empregamos cinco superfícies distintas, a formulação Hartree-Fock convencional do estado $^2\Sigma_u^+$, daqui para frente designada por I, sua correspondente formulação em nível VB, II, além de três outras funções de onda MEG-HF (RESHF) para este estado. A função de onda que daqui para frente designaremos por III, é uma função de onda não-simétrica localizada, obtida em sucessivas iterações de auto-consistência condicionada, análoga a empregada por Bagus e Schaefer⁶⁰ para o caso da ionização de camada interna do oxigênio molecular. Esta função de onda, representada pela expressão 82, gera um estado bem localizado possuindo uma diferença em população de Mulliken entre os dois átomos de Hélio da ordem de 0.99.

$$82) \quad \Psi_{III}^{HF} = 1/(3!)^{1/2} [\varphi_L^2 \varphi_R^1]$$

As funções de onda IV e V são obtidas de um cálculo MEG-CI utilizando como espaço variacional a representação localizada, III, e sua equivalente simétrica, reconstituindo a simetria global do sistema molecular. A expressão 83 apresenta a função de onda IV.

$$83) \quad \Psi_{IV}^{HF} = 1/(3!)^{1/2} \{ [\varphi_L^2 \varphi_R^1] + [\varphi_R^2 \varphi_L^1] \}.$$

Na quinta possibilidade, incorpora-se à função de onda MEG-CI (IV) mais uma estrutura representada pela solução HF empregando simetria D_{4h} para o estado fundamental. A função de onda MEG-CI fica, portanto, representado por:

$$84) \quad \Psi_V^{HF} = 1/(3!)^{1/2} \{ c_1 [\varphi_L^2 \varphi_R^1] - c_1 [\varphi_L^1 \varphi_R^2] + c_2 [\varphi_g^2 \varphi_u^1] \}$$

que denominaremos por V.

Os resultados obtidos para a energia de cada uma destas funções de

onda, calculadas na distância de equilíbrio, são apresentados na tabela 3. Vale discutir, nesta tabela, alguns pontos já mencionados, tais como a falta de flexibilidade das funções VB baseadas em orbitais atômicos tanto quanto os maus resultados obtidos pela função de onda estritamente localizada III. A combinação desta com sua equivalente simétrica, surpreendentemente, gera uma energia muito menor que a solução VB(I) ou mesmo que a solução HF convencional. Esta função de onda leva em conta o caráter local dos orbitais do sistema, descrevendo de maneira muito mais eficiente a correlação esquerda-direita do sistema. Pode ser comparada à estrutura de ressonância deste sistema em nível VB descrita pela expressão 85:



A figura 3 apresenta nossos resultados ao longo de toda a superfície de potencial para as várias funções de onda aqui discutidas. Duas regiões, em especial, destacam o uso de orbitais não ortogonais. Próximo a região de equilíbrio a acentuada integral de recobrimento torna esta função de onda bem mais estável que as soluções HF. Longe desta região, observa-se que a solução III, não simétrica, é sozinha capaz de descrever o processo de dissociação, gerando uma superfície suave em toda sua extensão. As soluções ressonantes possuem energias aproximadamente iguais as obtidas para a solução localizada (III) nesta região, particularmente em função do pequeno entrosamento existente entre as soluções localizadas.

a-ii) Cálculos em nível GVB.

Obtivemos superfícies de potencial para funções de onda em nível multiconfiguracional, procurando incorporar correlação dentro-fora, esquerda-direita e angular a cada uma das funções de onda previamente discutidas na seção anterior. Denominaremos por Ψ^{GVB} a função de onda:

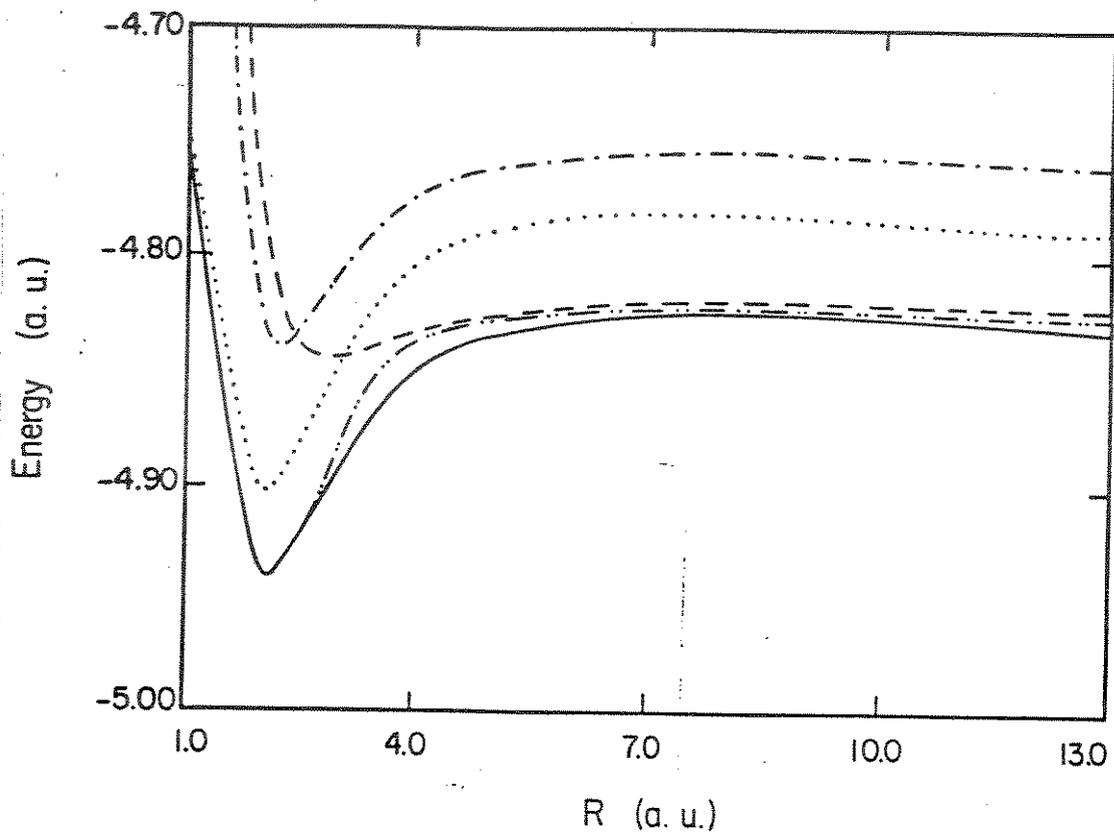


Fig 3) Resultados em nível Hartree-Fock para várias formas de construção das funções de onda não-ortogonais para a superfície de potencial da espécie He_2^+ . A curva superior no gráfico (-.-.-) é a superfície VB(2). A curva representada por (----) é a obtida em nível HF localizado sem qualquer efeito de ressonância. A curva em pontilhado (...) representa uma solução HF convencional enquanto as duas outras soluções são as RESHF(2) (-.-.-.-) e RESHF(3) (____).

Tabela 3) Resultados em nível HF para as diferentes funções de onda utilizadas. Utilizou-se a distância internuclear de equilíbrio 1,09Å

Função de onda	Energia (Hartree)
ψ_I , HF simétrico*	-4,92220
ψ_{II} , VB puro†	-4,86549
ψ_{III} , HF localizado	-4,82353
ψ_{IV} , RES-HF(2)	-4,95166
ψ_V , RES-HF(3)	-4,95215

* Resultados para cálculos HF convencionais; B.Liu⁶¹, -4,92270h; Edmiston e Krauss^{6,2}-4,92159h.

† Utilizando apenas as duas configurações e partindo de orbitais atômicos.

‡ Utilizando geometria ligeiramente diferente desta (2,0626 bohr).

$$86) \quad \Psi_I^{GVB} = c_1 [1\sigma_g^2 1\sigma_u^1] + c_2 [2\sigma_g^2 1\sigma_u^1] + c_3 [2\sigma_u^2 1\sigma_u^1] + \\ + c_4 \{ [1\pi_x^2 1\sigma_u^1] + [1\pi_y^2 1\sigma_u^1] \} .$$

A segunda função de onda procurou incorporar estes processos à função de onda VB, de modo que cada átomo foi representado por uma função GVB(1/5), incluindo correlação radial e angular. Denominaremos esta função de onda por Ψ_{III}^{GVB} .

A terceira função de onda teste representa a solução localizada HF à qual permitiu-se a descrição da correlação radial e angular. Procurou-se não adicionar qualquer correlação esquerda-direita porque esta já é descrita pela mistura de configurações não ortogonais. Denominaremos esta função de onda por $\Psi_{III,loc}^{GVB}$ sendo dada pela equação 87;

$$87) \quad \Psi_{III}^{GVB} = c_1 [1\sigma^2 2\sigma^1] + c_2 [3\sigma^2 2\sigma^1] + \\ c_3 \{ [1\pi_x^2 2\sigma^1] + [1\pi_y^2 2\sigma^1] \} .$$

Esta função claramente não possui nenhuma das propriedades do grupo de ponto molecular. Entretanto, tomando-se uma combinação desta com sua equivalente simétrica, pode-se reconstituir a simetria global do sistema molecular. A função MEG-GVB é dada pela expressão 88 que denominar-se-á, daqui por diante, $\Psi_{IV}^{MEG-GVB(2)}$.

$$88) \quad \Psi_{IV}^{MEG-GVB(2)} = \Psi_{III,left}^{GVB} \pm \Psi_{III,right}^{GVB}$$

Tal como no caso HF, também obtivemos uma função de onda em nível GVB representada por uma mistura contendo três estruturas. A primeira, totalmente deslocalizada (MO) e as duas outras representadas pela mistura

localizada representada pela equação 88. A esta quinta função de onda denominaremos $\Psi_V^{\text{MEG-GVB}(3)}$;

$$89) \quad \Psi_V^{\text{MEG-GVB}(3)} = c_1 \Psi_I^{\text{GVB}} + c_2 \Psi_{IV}^{\text{MEG-GVB}(2)} .$$

A tabela 4 apresentam energias obtidas para cada um destes cálculos, bem como energias de trabalhos encontrados na literatura. Pode-se observar comportamento similar aos já discutidos na seção HF, com as soluções MEG-GVB gerando energias bem menores que as suas análogas deslocalizadas. O mesmo vale para as superfícies de potencial que são, exceção feita à superfície VB, muito parecidas às superfícies HF. No caso da função de onda VB, a energia é consideravelmente melhor neste caso que no caso bi-configuracional. Esta melhora é reflexo da falta de flexibilidade encontrada na primeira situação devido ao fato destas funções serem otimizadas para o sistema atômico e não para o molecular. Outro aspecto a ressaltar é a quase equivalência entre as formulações MEG-CI(2) [RESGVB(2)] e MEG-CI(3) [RESGVB(3)] que, no caso GVB, são visualmente indistinguíveis ao longo de boa parte da curva de potencial. Em nosso entender, isso é um reflexo da rápida convergência deste método nessa região da superfície. A figura 4 apresentam nossas superfícies de potencial.

a-iii) Cálculos em nível CI.

Os resultados, até o momento, demonstraram a possibilidade de cálculos MEG obterem uma convergência rápida e segura em casos envolvendo uma pequena lista de configurações. Infelizmente, esta função de onda ainda seria extremamente incompleta se não fosse possível descreverem-se processos outros, envolvendo excitações em larga escala. Esta situação, de grande importância, envolve enormes dificuldades operacionais, pois são necessários cuidados especiais na etapa de construção dos elementos de matriz não-ortogonais como também na escolha dos orbitais empregados no cálculo RES-CI, contração de quatro índices e na diagonalização da matriz CI (agora em uma forma generalizada), impondo soluções diferentes das tradicionalmente apresentadas em cálculos CI convencionais.

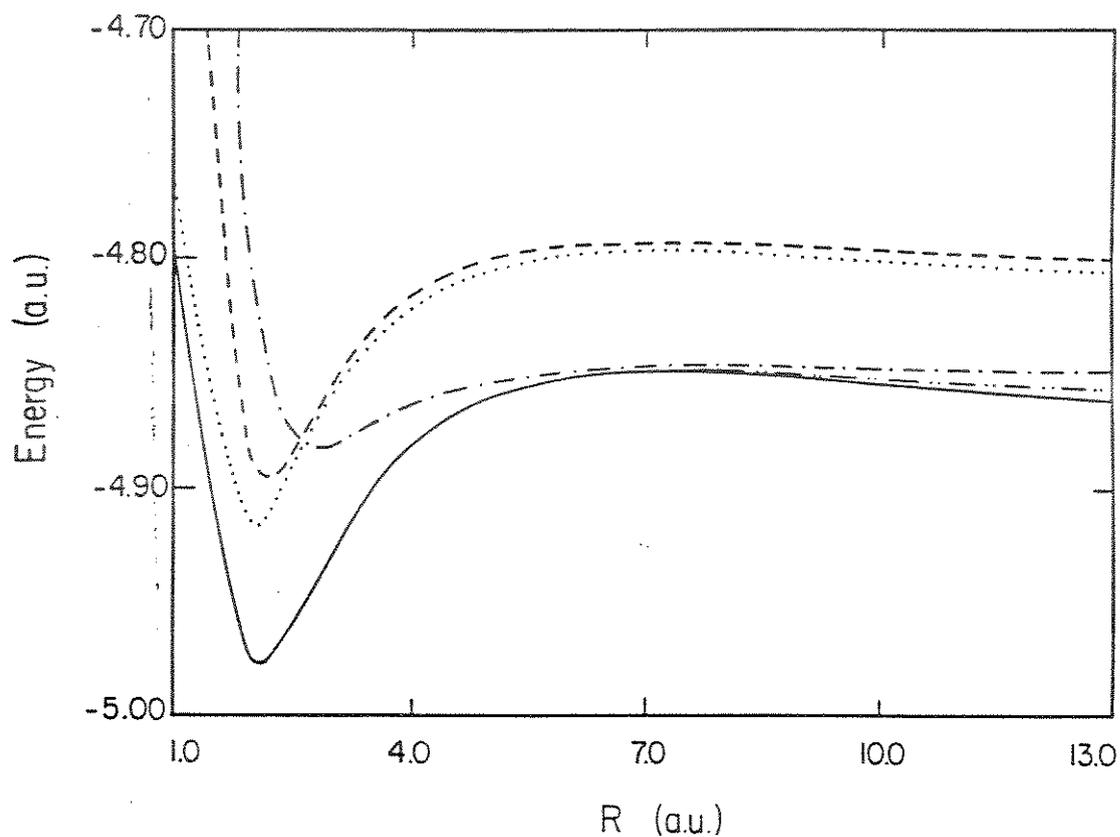


Fig 4) Resultados em nível GVB ortogonal e não-ortogonal para a superfície de potencial da espécie de He_2^+ . A superfície representada por (----) é relativa a curva em nível VB com átomos representados por um GVB(1/4). A curva seguinte (...) é um GVB(1/4) ortogonal. A superfície (-.-.-) é dada pela solução localizada em nível GVB(1/4). As duas outras soluções, quase indistinguíveis, são as em nível RESGVB(2) (-.-.-) e RESGVB(3) (____).

Tabela 4) Resultados em nível GVB para as diferentes funções de onda utilizadas. Utilizou-se a distância internuclear de equilíbrio de 1,09 Å.

Função de onda	Energia (Hartree)
ψ_I , GVB simétrico	-4,93246
ψ_{II} , VB, 10 config.*	-4,91201
ψ_{III} , GVB localizado	-4,85523
ψ_{IV} , RES-GVB(2) [†]	-4,95166
ψ_V , RES-GVB(3) [†]	-4,95216
B. Liu, CI ⁶¹	-4,99385
Edmiston e Krauss ⁶²	-4,98415

* Utiliza-se funções GVB atômicas para construção do VB.

† Esta função de onda é formalmente equivalente à MEG-CI(2) ou MEG-CI(3) respectivamente.

Um ponto particularmente importante, neste contexto, diz respeito à escolha de orbitais virtuais. Trabalhando-se com múltiplas estruturas, pode-se utilizar até N orbitais ortogonais por estrutura. Esta opção, embora pouco prática, tem sido amplamente utilizada, de maneira ligeiramente diferente, por Gerratt e colaboradores no contexto VB, tanto quanto por mim em testes preliminares envolvendo a função de onda MEG-CI. Infelizmente os resultados parecem indicar dificuldades práticas ligados a problemas de dependência linear na diagonalização da matriz CI.

Na formulação que agora apresentamos, procura-se evitar este problema desde o início, ainda na fase de escolha dos orbitais, de modo a eliminar-se por completo qualquer dependência linear existente entre configurações. Procura-se definir um conjunto único de orbitais virtuais. Este conjunto de orbitais é gerado com a restrição de que sejam ortogonais a todos os orbitais utilizados em configurações de referência. Deste modo, qualquer excitação simples ou maior possuirá pelo menos uma não-coincidência com qualquer configuração presente no espaço de referência, gerando elementos de matriz nulos para a matriz de entrosamento. Esta terá, portanto, um formato bem característico contendo um pequeno bloco denso constituído pelo entrosamento entre os orbitais de referência e zero para todos os demais elementos de matriz não diagonais. Neste procedimento, estamos não apenas eliminando por completo o problema da dependência linear como também aumentando substancialmente a velocidade de cálculo, pois a existência de singularidades elimina a necessidade de cálculo de várias integrais de dois elétrons entre orbitais correspondentes. Vejamos algumas aplicações práticas deste tipo de idéia ao sistema molecular de Hélio positivo com três estruturas, duas destas sendo localizadas e uma simétrica.

Toma-se os orbitais virtuais associados à estrutura simétrica realizando sobre estes uma ortogonalização de Gram-Schmidt, onde estes orbitais são feitos ortogonais aos orbitais de referência de qualquer das estruturas, pelo uso do operador de projeção, dado pela expressão 90.

$$90) \quad P = \sum_{i=1}^{NI} |\varphi_i^I\rangle \langle \varphi_i^I| + \sum_{j=1}^{NII} |\varphi_j^{II}\rangle \langle \varphi_j^{II}| + |\varphi_j^{III}\rangle \langle \varphi_j^{III}|$$

Ao final deste processo, obtem-se um conjunto de NBF-NORBI-2*NORBII orbitais

simétricos ortogonais entre si e a cada um dos NORBI + NORBII*2 orbitais de valência presentes na função de onda de referência. Com estes orbitais virtuais e os das referências adotadas, realiza-se um cálculo MEG-CI com excitações triplas selecionadas. A tabela e figura 5 apresentam resultados numéricos para a energia das expansões MEG-CI(3) comparadas a expansões similares em nível CI ortogonal.

Os resultados mostram claramente a rápida convergência da expansão MEG-CI que, utilizando apenas 5 configurações, já possui energias que diferem por apenas 1 milihartree do resultado final expandido em um conjunto de 130 configurações. As expansões CI, por sua vez, apresentam uma convergência lenta porém uniforme. Pode-se questionar que, sendo estes cálculos realizados em um espaço restrito de orbitais, eles demonstrariam uma convergência mais lenta que a usual, mas nossa experiência indica que as principais conclusões aqui apresentadas não são afetadas por esta restrição.

Estendemos estes resultados para toda a superfície de potencial em vários níveis. No primeiro destes, empregamos uma função de onda CI convencional representada por excitações triplas, em um espaço contendo 32 orbitais (10 da simetria σ_g , $10\sigma_u$, $6\pi_g$ e $6\pi_u$) totalizando 760 configurações e 1330 CSF's ao longo de toda a superfície de potencial para o estado fundamental. A segunda função de onda utilizada foi a VB convencional, utilizando como orbitais de partida as soluções atômicas em nível GVB(1/5) para o átomo de Hélio em seu estado fundamental. Realizaram-se excitações simples em um conjunto de 32 orbitais similares aos utilizados em nível CI ortogonal. A terceira superfície foi gerada empregando a função de onda MEG-CI(3) contendo as melhores 200 configurações simétricas da estrutura I, selecionadas por energia própria. A estas, adicionaram-se 8 outras configurações não ortogonais geradas pelas soluções localizadas em nível GVB(1/3). Empregaram-se 20 orbitais para a estrutura simétrica ($6\sigma_g$, $6\sigma_u$, $6\pi_u$ e $2\pi_g$), além dos 4 orbitais localizados de cada uma das estruturas.

A tabela 6 apresenta as energias obtidas por nossas funções de onda comparadas a resultados obtidos na literatura por vários autores, empregando desde métodos ROHF até cálculos multiconfiguracionais complementados por CI's em larga escala. Observa-se que nossos resultados são comparáveis aos melhores obtidos na literatura. Em especial, nossa curva de potencial apresenta grande proximidade com os resultados de Liu⁶¹ que utilizou um conjunto de base contendo 4s, 3p, 2d e 1f funções do tipo Slater em um CI

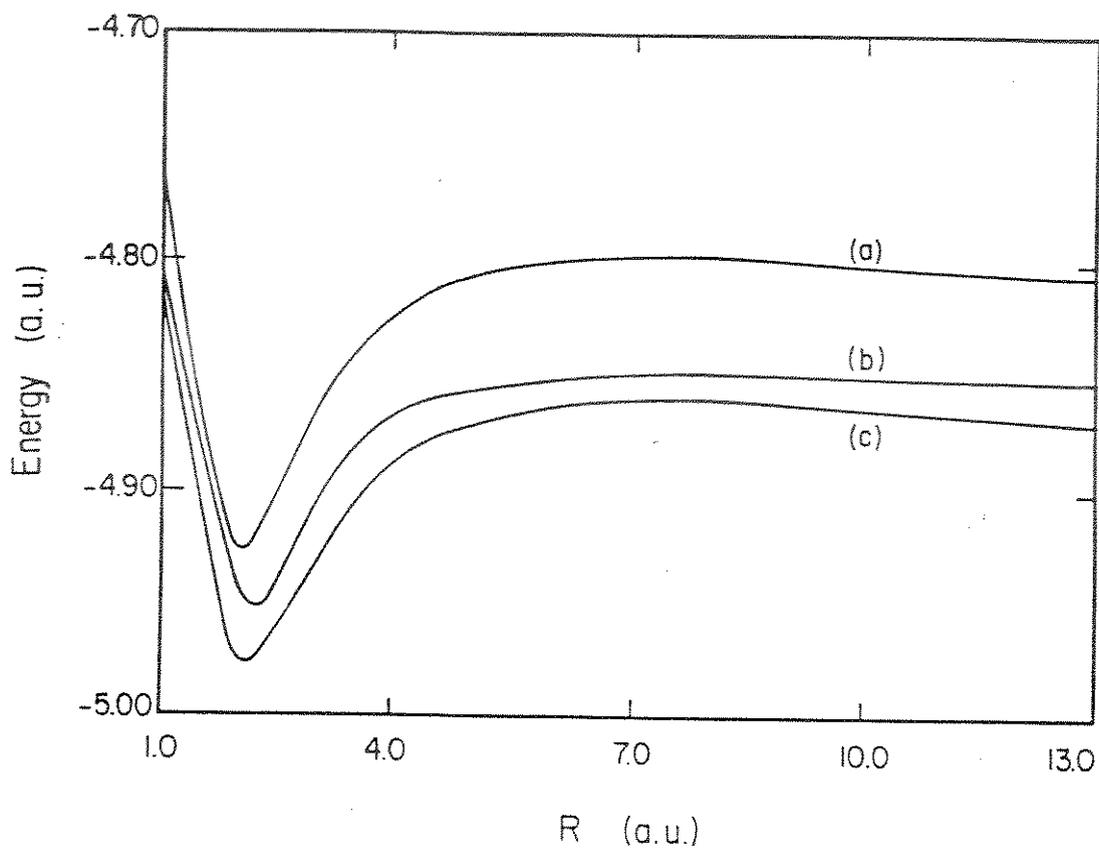


Fig 5) Resultados para a superfície de potencial da espécie He_2^+ em nível CI; a) nossos resultados para o cálculo CI convencional. b) nossos resultados para a expansão GMS-CI(3) utilizando um conjunto de 200 configurações não ortogonais. c) resultados para o cálculo CI de Liu.

Tabela 5) Apresenta a evolução em energia para os cálculos ortogonais do tipo CI ou MEG-CI, em relação ao número de configurações. Geometria de equilíbrio.

<u>CI*(n)</u>	<u>MEG**† (n/5/5)</u>	<u>n</u>
-4,94199	-4,98267	5
-4,94699	-4,98339	10
-4,95807	-4,98374	20
-4,95807	-4,98374	40
-4,95808	-4,98374	80
-4,95808	-4,98375	100
-4,95808	-4,98375	130‡

* As configurações foram escolhidas entre todas as triplas, como sendo aquelas de menor energia própria.

† Nesse caso, existiam 250 CSF's.

‡ Utilizando 20 orbitais para a estrutura simétrica, exp.90, e 6 orbitais para cada uma das demais estruturas. O símbolo (n/5/5), refere-se ao número de configurações de cada estrutura.

Tabela 6 : Resultados para as expansões MEG-CI comparados com outros resultados da literatura. Utilizou-se a distância de 1,09Å.

<u>Método e autores</u>	<u>E (Hartree)</u>
RES-HF(3) , nosso.	-4,95216
RES-GVB(3), nosso.	-4,95216
RES-CI(3), nosso.	-4,98377
HF, Edmiston e Krauss ⁶²	-4,92159
SOC, Edmiston e Krauss ⁶²	-4,98415
CAS-SCF, Balasubramanian ⁶³	-4,91835
HF, B. Liu ⁶¹	-4,92270
CI, B. Liu ⁶¹	-4,99385

Tabela 7 : Resultados para as expansões MEGCI(20/6/6), VB* e CI ortogonal, para a superfície de potencial do He_2^+ .

<u>r (Å)</u>	<u>VB</u>	<u>CI</u>	<u>MEG-CI(3)</u>
0.8	-4,88799	-4,90681	-4,92293
1.09	-4,94240	-4,95786	-4,98377
1.20	-4,93634	-4,96250	-4,97995
1.40	-4,91618	-4,94731	-4,96320
1.80	-4,87851	-4,91038	-4,92872
2.60	-4,84731	-4,88528	-4,89769
5.00	-4,84012	-4,87991	-4,89065
15.00	-4,84003	-4,87891	-4,89021

* Ortogonalizou-se os orbitais virtuais ao espaço VB. Excitações simples e duplas em que pelo menos um dos orbitais ls ficou com ocupação unitária foram geradas.

Tabela 8 : Resultados mais representativos para a função de onda MEG em níveis HF, GVB e CI.

<u>r (Å)</u>	<u>RES-HF(3)</u>	<u>RES-GVB(3)</u>	<u>MEG-CI</u>
0.80	-4,89038	-4,92022	-4,92293
1.09	-4,95216	-4,98262	-4,98377
1.20	-4,94858	-4,97909	-4,97995
1.40	-4,93205	-4,96216	-4,96320
1.80	-4,89778	-4,92425	-4,92872
2.60	-4,86796	-4,88901	-4,89769
5.00	-4,86060	-4,88148	-4,89065
15.00	-4,86048	-4,88056	-4,89021

completo. Embora nosso conjunto de base seja mais restrito (10s/4p, gaussianas), nossas energias situam-se a apenas 15 milihartrees destes resultados, para nós sinal de grande eficiência deste tipo de função de onda. Apresentamos ainda a figura 5 com resultados em nível CI comparados a nossos resultados MEG-CI e VB.

III-b) Espectro de foto-elétron do trans-glioxal

No contexto de desenvolvimento e testes da metodologia MEG-CI, resolvemos estender nosso estudo a um caso bem conhecido na literatura, o trans-glioxal. No que diz respeito ao espectro de foto-elétron, este sistema jamais foi estudado com uso de funções de onda multiconfiguracionais, além de não se ter notícia de qualquer processo de quebra de simetria em seus estados iônicos. Outras características notáveis deste sistema são ligadas a seu espectro de baixa energia e ao comportamento de várias metodologias (HF, GVB e CI) na previsão de suas energias de excitação.

O primeiro estudo experimental do espectro de foto-elétron do trans-glioxal se deu com Turner⁶⁴ a quem se credita a identificação dos picos presentes na região de valência como sendo $a_g(n+)$, $b_u(n-)$, $b_g(\pi+)$ e $a_u(\pi-)$. Apresentamos esta parte do espectro experimental de Turner na figura 6.

Após esta identificação preliminar vários trabalhos teóricos apresentaram divergências quanto a esta atribuição, particularmente causadas pela simplificada análise teórica utilizada (teorema de Koopmans⁶⁵). Posteriormente, N. von Niessen⁶⁶ estudou este sistema empregando funções de Green e bases contendo funções de polarização, confirmando a atribuição apresentada por Turner⁶⁴. Porém estes mesmos cálculos preveem o isômero cis como mais estável que o trans-glioxal.

Realizamos cálculos em nível GVB e CI tanto como MEG em nível RHF e GVB para os quatro estados iônicos de mais baixa energia 2A_g , 2B_u , 2B_g e 2A_u . Descreveremos primeiramente detalhes ligados ao conjunto de base e geometrias empregadas, para em uma segunda e terceira seções descrever os cálculos realizados. Incluiremos uma pequena seção discutindo um problema que se mostrou particularmente relevante neste trabalho; a escolha de uma função de onda referência para cálculo de grandezas espectroscópicas no método MEG-CI. Embora tal escolha seja fruto de uma análise complexa e, de certo modo, discutível, procuraremos utilizar sempre uma única referência para qualquer dos cálculos realizados em nível MEG, seja para os potenciais de ionização ou energias de excitação molecular.

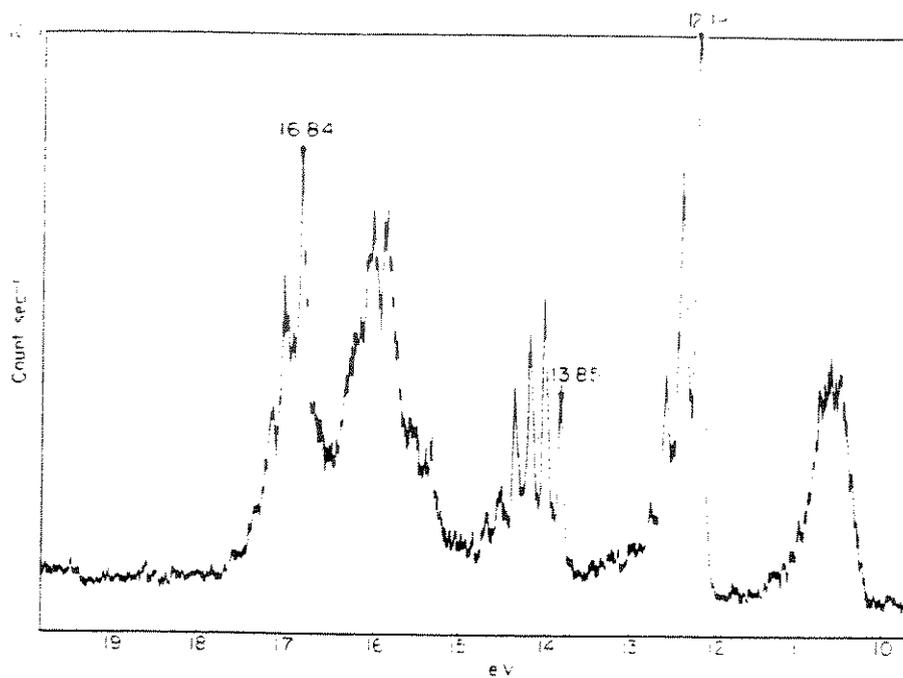


Fig 6) Apresenta o espectro de foto-elétron obtido por Turner,⁶⁴ para a molécula de glioxal. Não há neste espectro nenhuma correção para os isômeros cis e trans.

b-i) Detalhes computacionais.

Todos os cálculos apresentados nesta seção fazem uso de funções de base gaussianas cartesianas empregando a contração de Dunning⁶⁷(9s,4p/3s,2p) das bases de Huzinaga⁵⁴. Adicionamos a esta base funções difusas de simetria *s* e *p* para o Oxigênio ($\xi=0.032$ para *s* e $\xi=0.028$ para *p*) e para o Carbono ($\xi=0.023$ para *s* e 0.021 para *p*). A adição destas últimas, embora não estritamente necessária, visto tratar-se de sistema com carga positiva, justifica-se pela necessidade de manter-se alguma coerência com os estudos MEG-CI realizados no espectro de energias dos estados de baixa-energia deste mesmo sistema nesta tese. Optamos, por motivos estritamente econômicos, por não incluir funções de polarização em quaisquer dos átomos. Vários autores estimaram um erro de 300 cm^{-1} para o cálculo de estados excitados neste sistema sem o uso deste tipo de função. A natureza essencialmente qualitativa de nossos cálculos permitem-nos omitir estas funções sem grande prejuízo para nossa análise.

A geometria utilizada nestes cálculos foi a otimizada em nível HF, empregando funções de base de qualidade double-zeta. A tabela 9 apresenta nossos resultados comparados a experimentos obtidos por Paldus⁶⁸ e Birss *et al.*⁶⁹

b-ii) Cálculos ortogonais

Realizamos cálculos HF, MCSCF e CI para cada um dos estados considerados, 1A_g , 2A_g , 2B_g , 2B_u e 2A_u . Nos casos envolvendo funções MC-SCF, procuramos correlacionar os quatro orbitais HOMO, $7a_g$, $6b_u$, $1a_u$ e $1b_g$ através de excitações PP destes para os orbitais naturais $7b_u$, $8a_g$, $2b_g$ e $2a_u$, respectivamente. Sobre este conjunto de orbitais, realizamos um cálculo de Interações de Configurações empregando 14 orbitais de simetria a_g , 13 b_u , 5 a_u e 5 b_g em um conjunto de todas as excitações simples e duplas. Destes orbitais, os primeiros 4 de simetria a_g e três de simetria b_u foram mantidos congelados, não se realizando sobre eles quaisquer excitações. Os resultados são apresentados na tabela 10.

Como podemos observar, os resultados são genericamente bons, apresentando concordância não pior que 0,5 eV em qualquer dos potenciais de

ionização. Isto se deve ao fato da energia de correlação diferencial ser, neste caso, de caráter essencialmente intra-par que é razoavelmente bem descrita em nível GVB e/ou CI. A tabela II apresenta resultados obtidos na literatura em nível HF⁷⁰ e fazendo uso de funções de Green⁶⁶.

b-iii) A escolha da função de onda referência para os cálculos MEG-CI.

Nesta altura cabe discutir um problema comum a todos os cálculos realizados com o sistema glioxal. O procedimento desejado para determinações de energias de transição é o de se realizarem cálculos para ambos os estados em um mesmo nível. Infelizmente, embora seja possível realizar cálculos MEG-HF para os estados iônicos e excitados, estamos impedidos de explorar esta função de onda para o estado fundamental. O fato do estado fundamental tratar-se de sistema com camada fechada (onde quebras de simetria^{57,58} não se observam) limita consideravelmente o uso desta metodologia para cálculo de propriedades espectroscópicas. Uma possibilidade de solução para este problema seria o cálculo auto-consistente desta função de onda, tal como empreendido por Votter e Goddard^{39,48}. Infelizmente, não dispomos deste tipo de código e sua construção demandaria tempo que não dispunhamos. Neste quadro, esperava-se que as energias de excitação calculadas fossem muito pequenas quando comparadas com os resultados experimentais, resultado do tratamento diferencial dado aos estados excitado e fundamental. Desta forma, procuramos estabelecer critérios objetivos e claros que nos permitissem criar uma função de onda para o estado fundamental preenchendo critérios mínimos necessários a uma função de onda referência para este método.

Para o caso HF não há solução cabível, uma vez que no espaço definido pelos orbitais HF só há uma única ocupação possível. Porém, no caso GVB, pode-se criar um perfil de excitações que se assemelhe aos processos descritos nos estados excitados em nível MEG-GVB.

Primeiramente, é fácil observar que não podemos comparar um cálculo RES-GVB (MEG-GVB), usualmente realizado em um espaço de valência (15 ou 16 orbitais neste caso), com um cálculo CI incluindo todos os orbitais virtuais. Deste modo, qualquer das proposições abaixo deve fazer uso de apenas 19 orbitais, a saber os orbitais de valência oriundos de um cálculo GVB(4/8)

Tabela 9 : Geometria para o trans-glioxal em nível SCF .
Base double-zeta (DZV).

<u>Distância / Ângulo.</u>	<u>nossos resultados</u>	<u>Dif. de Elétrons⁶⁹</u>	<u>Raios X⁶⁸</u>
r_{C-C}	1,5069	1,527	1,526
r_{C-C}	1,2159	1,202	1,212
r_{C-H}	1,0806	1,109	1,132
Θ_{CCO}	120,966	121,1	121,2
Θ_{HCO}	122,917	123,4	112,2

realizado para este estado.

Outro ponto importante diz respeito ao tipo de excitação realizada. Sabe-se que a existência de soluções assimétricas (quebras de simetria) podem ser caracterizadas pela presença de autovalores negativos na matriz de segundas derivadas,⁵⁷ do funcional energia com relação a rotações orbitais envolvendo diferentes blocos de simetria. Na expressão abaixo c_1^+ e c_1 são os operadores de criação e aniquilação atuando sobre a função de onda referência, Ψ .

$$91) \delta^{(2)}E = \langle \Psi_0 / C_1^\dagger H C_1 / \Psi_0 \rangle + 1/2 \langle \Psi_0 / H C_1^2 / \Psi_0 \rangle + \\ + 1/2 \langle \Psi_0 / C_1^{\dagger 2} H / \Psi_0 \rangle .$$

Como pode ser observado na expressão 91, esta matriz contém elementos associados à excitações simples e aqueles associados aos elementos de matriz entre a referência e excitações duplas. Neste sentido, fica claro que, para "simular" tal efeito no estado fundamental, devemos realizar um perfil de excitação o mais próximo possível do apresentado na expressão 91. Além destas configurações, deve-se estudar a importância de algumas configurações especiais, tais como a excitação dupla no espaço π , [$1a_u^1 1b_g^1 2a_u^1 2b_g^1$] responsável por um abaixamento de energia da ordem de 100 milihartrees no estado fundamental.

A tabela 12 apresenta nossos resultados para diferentes níveis de cálculo. São apresentados três tipos de cálculo, o primeiro envolvendo excitações de uma única referência (com 4 orbitais a_g e 3 b_u congelados), o segundo e terceiro baseando-se em processos de excitação multi-referência, distinguindo-se pelo número de orbitais congelados na expansão CI. Nestes dois conjuntos geram-se as configurações GVB e, sobre estas, o conjunto de todas as excitações simples e duplas no espaço de valência.

Destes resultados, conclui-se que um conjunto de excitações duplas a partir das configurações GVB geram energias muito próximas das de um CI de valência e que, exceto pela configuração π [1111], as duplas não desempenham papel muito significativo quando o número de orbitais congelados é igual a onze. Por coerência com os cálculos MEG-GVB, elegemos o sistema com excitações simples sobre as configurações GVB mais a configuração π [1111]

Tabela 10 : Resultados para o espectro de foto-elétron do trans-glioxal. Energias em Hartree. Energias de excitação em eV.

Estado	Tipo de F. de onda	Energias de Exc. e Totais.	Sim.	Núm. de CSF's.
$X^1 A_g$	HF	-226,5171	C_{2h}	1
	GVB(4/8)	-226,5591	C_{2h}	16
	CI(S+D)	-226,6557	C_{2h}	2437 (4083)
$^2 A_g$	HF	11,383	C_{2h}	1
	GVB(3/6)	11,806	C_{2h}	8
	CI(S+D)	10,789	C_{2h}	2529
	exp. {64}	10,6		(8494)
$^2 B_u$	HF	13,401	C_{2h}	1
	GVB(3/6)	13,546	C_{2h}	8
	CI(S+D)	12,0613	C_{2h}	2529
	exp. {64}	12,19		(8494)
$^2 B_g$	HF	13,5078	C_{2h}	1
	GVB(3/6)	14,011	C_{2h}	8
	CI(S+D)	13,5063	C_{2h}	2491
	exp. {64}	14,0		(8530)
$^2 A_u$	HF	15,736	C_{2h}	1
	GVB(3/6)	15,685	C_{2h}	8
	CI(S+D)	15,327	C_{2h}	2491
	exp. {64}	15,4		(8530)

Tabela 11 : Resultados encontrados na literatura para o espectro de foto-elétron do trans-glioxal.

<u>Estado e orbital</u>	<u>HF³⁰</u>	<u>F. de Green⁶⁶</u>	<u>Exp.⁶⁴</u>
${}^2A_g (n_+)$	10,94	10,52	10,6
${}^2B_u (n_-)$	13,18	12,39	12,19
${}^2B_g (\pi_+)$	13,67	14,08	14,0
${}^2A_u (\pi_-)$	15,37	15,49	15,4

(11 orbitais congelados) como a função de onda de referência representativa do estado fundamental em nível MEG-Cl. Tal escolha é, de fato, arbitrária porém nos permite calcular grandezas espectroscópicas entre estados calculados em diferentes níveis.

b-iv) Cálculos Não-ortogonais

O primeiro, e essencial, ponto de partida para a realização de cálculos não ortogonais diz respeito à possibilidade de se representar a função de onda por estruturas localizadas. No caso do trans-glioxal, esta equivalência existe tanto para os estados iônicos quanto para os estados excitados. A análise, abaixo apresentada, permite descreverem-se estados excitados e iônicos deste sistema em termos de combinações de estruturas iônicas no contexto do modelo MO.

Se n_l é o orbital não ligante do oxigênio da esquerda, n_r é seu respectivo par localizado na direita, π_l e π_r são orbitais localizados associados ao sistema π localizado das ligações C=O, podemos descrever os orbitais envolvidos neste cálculo como:

$$92) \quad 7a_g = (1/2)^{1/2} (n_l + n_r)$$

$$6b_u = (1/2)^{1/2} (n_l - n_r)$$

$$1a_u = (1/2)^{1/2} (\pi_l + \pi_r)$$

$$1b_g = (1/2)^{1/2} (\pi_l - \pi_r)$$

$$2a_u = (1/2)^{1/2} (\pi_l^* + \pi_r^*)$$

$$2b_g = (1/2)^{1/2} (\pi_l^* - \pi_r^*)$$

Desta forma, pode-se representar o estado 2B_g pelo seguinte determinante de Slater:

Tabela 12 : Resultados para diferentes tipos de funções de onda propostas como referência. Utilizaram-se sempre 19 orbitais.

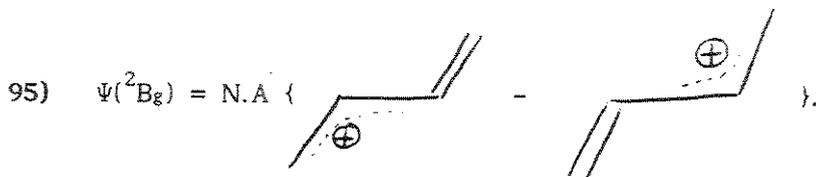
Tipo de Excitação	Energia (Hartree)	Número de Orb. Cong.	Número de Conf.
Excitações sobre a referência HF			
S + D	-226,63949	7	109
S + D + T	-226,64151	7	557
Excitações sobre as configurações GVB. (A = óctuplas PP s/ GVB).			
A	-226,56579	7	70
A + S	-226,56621	7	430
A + S + π [1111]	-226,61340	7	431
A + D	-226,64787	7	2298
A	-226,56560	11	-
A + S	-226,56599	11	150
A + S + π [1111]	-226,61320	11	151
A + D	-226,61328	11	-

$$93) \quad \Psi_{MO}^{(2B_g)} = N.A \left[(\text{caroço}) \dots (\pi_l + \pi_r)^1 (\overline{\pi_l + \pi_r})^1 (\pi_l - \pi_r)^1 \right]$$

Esta equação pode ser desenvolvida em termos de determinantes expressos em termos de orbitais com caráter localizado, como mostra a equação 94,

$$94) \quad \Psi_{MO}^{(2B_g)} = N.A \left[(\text{caroço}) \dots \{ \pi_l \pi_l \pi_r - \pi_r \pi_r \pi_l \} \right]$$

que claramente pode ser associada à interpretação localizada descrita pela figura abaixo em nível VB, MEG-CI.



Passaremos, então, a discutir os resultados MEG obtidos em nível HF. A tabela 13 apresenta estes resultados.

Observa-se, nesta tabela, que todos os estados iônicos deste sistema apresentam quebra de simetria, fato não anteriormente observado, com as soluções localizadas apresentando energias de 0,5 a 2,0 eV menores que seus correspondentes simétricos. À parte desta melhor descrição, observa-se que o efeito de ressonância em nível MEG-HF reduz em ainda 1 eV estas energias de excitação, gerando energias de ionização geralmente menores que as observadas experimentalmente. Neste primeiro cálculo, fica claro que as funções MEG descrevem melhor os estados iônicos que o fundamental, em nível HF. De fato, grande parte da energia de correlação esquerda-direita é descrita em nível MEG-HF nos estados excitados. A ordenação e a diferença de energia entre os estados excitados é surpreendentemente correta, reforçando a hipótese de tratamento privilegiado dos estados excitados em relação ao fundamental.

Tabela 13 : Resultados para a f. de onda MEG-HF (RESHF).
Somar -226.0 h a todas as energias de estado.

Estado	f. de onda	Energia do Estado (Hartree)	Energia de Excitação* (eV)	Sim./ Núm. Conf.
2A_g	HF	-0,1356	10,381 [†]	C _s 1
	MEG-HF	-0,1537	9,89	C _{2h} 2
	exp. ⁶⁴		10,6	
2B_u	HF	-0,1356	10,381 [†]	C _s 1
	MEG-HF	-0,1086	11,117	C _{2h} 2
	exp. ⁶⁴		12,19	
2B_g	HF	-0,0385	13,023 [†]	C _s 1
	MEG-HF	-0,0599	12,442	C _{2h} 2
	exp. ⁶⁴		14,0	
2A_u	HF	-0,0385	13,023 [†]	C _s 1
	MEG-HF	0,019	14,579	C _{2h} 2
	exp. ⁶⁴		15,4	

* Tomadas com relação ao cálculo do estado fundamental.

† Os cálculos HF com simetria reduzida a C_s não separam os estados 2A_g , 2B_u e 2A_u , 2B_g entre si.

O caso das funções MEG-GVB mostrou-se mais ilustrativo, pois neste caso é possível simular uma função de onda que incorpore os principais efeitos descritos em nível MEG-CI ou CI. Para este cálculo, construímos a função MEG-CI com três estruturas: duas assimétricas, contendo não mais de 4 configurações por estrutura e uma terceira, simétrica, contendo as melhores 15 configurações, selecionadas por valor absoluto do coeficiente CI para os estados iônicos. O número de configurações atingiu 38 para os estados 2A_g e 2B_u e 34 para os estados 2B_g e 2A_u . Os resultados são apresentados na tabela 14.

O maior erro observado é de 0,6 eV para o estado 2B_g , que é um erro similar ao encontrado em muitos cálculos ortogonais. Deste modo, pode-se dizer que utilizando-se a função de onda referência obtida na seção b-iii), obtém-se energias de ionização em boa concordância com os resultados experimentais.

III-c) Estados excitados de baixa energia do trans-

Glioxal.

O comportamento de cálculos *ab-initio* para os estados excitados de baixa energia do glioxal possui um sem número de características particulares e especiais. Primeiramente, deve-se observar que as previsões teóricas possuem significativas divergências entre si e para com os resultados experimentais, dependendo do método de cálculo empregado. O estado 3A_u , por exemplo, tem sua ordenação invertida para com o 3B_u quando se realiza otimização de geometria em nível SCF ou CI⁷². Tal efeito volta a se repetir no espectro vertical do trans-glioxal⁷¹ onde o estado 3B_u , mais estável em nível SCF, tem sua ordem alterada para com o estado 3B_g , em nível CI.

Não apenas a ordem destes estados é importante, como também o fato das energias de excitação em nível SCF serem, em geral, muito grandes quando comparadas aos resultados experimentais. Particularmente nos estados tripletos, este é um comportamento extremamente não usual, pois sendo a energia de correlação predominantemente intra-par, espera-se que as energias de excitação em nível SCF sejam menores que as experimentais, fato que aqui não

Tabela 14 : Resultados para a f.de onda MEG-GVB (RESGVB).
Somar -226,0 h a todas as energias de estado.

Estado	f. de onda	Energia do Estado (Hartree)	Energia de excitação (eV)	Sim./ Núm. Conf.
2A_g	GVB(2/PP)	-0,19296	9,96 †	C _s 4
	MEG-GVB	-0,23595	10,27	C _{2h} 38
	exp. ⁶⁴		10,6	
2B_u	GVB(2/PP)	-0,19296	9,96 †	C _s 4
	MEG-GVB	-0,1576	12,40	C _{2h} 38
	exp. ⁶⁴		12,19	
2B_g	GVB(1/PP)	-0,084221	12,922 †	C _s 2
	MEG-GVB	-0,12287	13,34	C _{2h} 34
	exp. ⁶⁴		14,0	
2A_u	GVB(1/PP)	-0,084221	12,922 †	C _s 2
	MEG-GVB	-0,05549	15,176	C _{2h} 34
	exp. ⁶⁴		15,4	

* Tomadas com relação à energia de referência -226.6132 h discutida na seção b-iii.

† Os cálculos HF com simetria reduzida a C_s não distinguem os estados 2A_g , 2B_u e 2A_u , 2B_g entre si.

se observa. De fato, o estado ^3Au em nível SCF é previsto 1 eV acima da energia de excitação eletrônica observada. Mesmo em nível CI, os melhores cálculos não preveem energias de excitação menores que 2.6 eV, em clara discordância com os resultados experimentais (2,38 eV).

Estudamos este sistema fazendo uso de técnicas convencionais SCF, MCSCF (GVB) e CI, como também pelo uso de orbitais não ortogonais através do método MEG-CI. Descreveremos primeiramente os resultados ortogonais.

c-i) Cálculos ortogonais.

Realizamos cálculos HF, GVB e CI para cada um dos estados singlete e tripleto de simetrias A_u , B_u , B_g e A_g . A tabela 15 apresenta nossos resultados para os cálculos SCF comparados aos de vários outros autores encontrados na literatura.

Como pode-se observar, muitos autores estudaram estes estados em nível SCF, com variado conjunto de base e apresentando, de forma geral, resultados similares. Observa-se que as energias de transição para a grande maioria dos estados excitados, à exceção do estado 3B_u , estão super-estimadas em nível SCF. Infelizmente, os estados singletos não têm merecido dos pesquisadores a mesma importância da literatura. A rigor desconhecemos qualquer trabalho de previsão da energia destes estados. Um aspecto notável nesta tabela diz respeito a melhor concordância dos cálculos sem simetria para com os resultados experimentais, em particular para os estados 3A_u e 1A_u . Iwata⁷⁵ apresentou explicação que consideramos correta no contexto do modelo de excitações localizadas. Seguindo definições análogas as empregadas na eq. 92, pode-se representar a função de onda do estado 3A_u como:

$$96) \quad \Psi(^3A_u) = N \cdot A \left[(\text{caroço}) \cdot (n_l + n_r)^1 (\pi_l^* + \pi_r^*)^1 \right],$$

que podemos relacionar à equação 97,

Tabela 15 : Nossos resultados para cálculos SCF e CI's comparados com o de outros autores. Somar -226.0 Hartrees à energia de cada estado.

Estado	nossos resultados		Nietzsche Davidson ³⁶		Dykstra Lucchese Schaefer ⁶⁵		exp.
	SCF	SCF	CI	CI	SCF	CI	
	C2h	Cs	C2h	Cs	C2h	C2h	
X ¹ A _g	- ,5171	- ,5171	- ,5799	- ,5799	- ,5182	- ,6377	-
³ A _u	3,38	∞	3,59	∞	3,39	3,53	2,38 ⁷⁴
		2,13		1,91			
³ B _g	5,30	⊥	6,04	⊥	5,31	5,44	3,8 ⁷³
¹ A _u	3,93	∞	-	-	-	-	2,8 ⁷³
		2,49					
¹ B _g	5,73	⊥	-	-	-	-	4,2 ⁷³
³ B _u	4,09	3,90	4,45	4,02	4,09	4,49	5,2 ⁷³
¹ B _u	9,28	4,06	-	-	-	-	7,4 ⁷³

$$97) \Psi(^3Au) = N \cdot A \{ (\text{caroço}) \cdot \{ n_{l_1} \pi_{l_1}^* - n_{r_1} \pi_{r_1}^* - n_{l_2} \pi_{l_2}^* + n_{r_2} \pi_{r_2}^* \} \}$$

onde pode-se observar claramente os termos associados as excitações intra-meios, $n_l \pi_l^*$, e inter-meios, $n_r \pi_r^*$, com o mesmo peso na função de onda final. Estas excitações inter-meios, tal como os termos iônicos no problema de dissociação em sistemas diatômicos homonucleares em nível HF, aumentam substancialmente a energia deste estado, inviabilizando o uso desta metodologia para previsões de energias de excitação. Trata-se de um defeito metodológico que não se pode corrigir por nenhum dos métodos tradicionalmente utilizados em nosso grupo. O GVB-PP, por tratar apenas da energia de correlação intra-par, não pode responder a este problema de maneira satisfatória. De fato, cálculos GVB ou mesmos os cálculos CI baseados nestes orbitais geram resultados piores que os baseados em técnicas HF complementadas por CI, tal como discutiremos na seção de excitações localizadas.

Apresentaremos, nesta seção, resultados em nível CI, sempre baseados nos orbitais HF do respectivo estado, empregando 14 orbitais de simetria a_g (4 congelados), 13 de simetria b_u (3 também congelados), 5 a_u e 5 b_g em um CI com excitações simples e duplas. A tabela 16 também incorpora resultados encontrados na literatura obtidos por Schaefer^{71,76} e Nietzsche³⁶, sensivelmente mais extensos e custosos que os aqui realizados.

c-ii) Cálculos Não-Ortogonais.

Tal como no caso dos potenciais de ionização deste sistema, estudamos o conjunto dos estados de simetria A_u , B_u , B_g em seus estados singleto e tripleto tanto em nível MEG-HF (RESHF) quanto em nível MEG-CI (RESCI). Os resultados seguem, em linhas gerais, aqueles apresentados para o espectro de foto-elétron.

Em todos os estados calculados em nível HF observou-se quebra de simetria. A recuperação da simetria global e a incorporação dos efeitos de ressonância, em geral, diminuem ainda mais a energia de excitação levando a uma subestimação desta propriedade, em nível MEG-HF, quando se utiliza a

Tabela 16 : Resultados para cálculos CI para vários estados de baixa energia do trans-glioxal. Somar -226,0 h ao estado fundamental.

Estado	Nossos Resultados HF + CISD	Nietzche Davidson CI {36}	Dykstra Lucchese Schaefer CI {71}	exp.
X^1A_g	-0,59678	-0,8222	-0,8453	-
3A_u	2,80	2,61	2,86	2,38 ⁷⁴
3B_g	4,14	3,98	5,11	3,8 ⁷³
1A_u	3,113	-	-	2,8 ⁷³
1B_g	4,178	-	-	4,2 ⁷³
3B_u	4,33	5,08	4,57	5,2 ⁷³

Tabela 17 : Nossos resultados em nível MEG-GVB, MEG-CI e CISD. Somar -226,0 Hartree as energias de cada estado.

<u>Estado</u>	<u>GVB loc.</u>	<u>MEG- GVB</u>	<u>MEG- CI</u>	<u>CISD</u>	<u>exp.</u>
X ¹ A _g	-,5591	-,6132	-,6132	-,5968	-
³ A _u	2,45	3,54	3,22	2,81	2,38
³ B _g	2,45	4,36	4,26	4,14	3,8
¹ A _u	2,80	3,93	3,58	3,11	2,8
¹ B _g	2,80	4,67	4,51	4,18	4,2
³ B _u	4,30	5,36	4,58	4,33	5,2

função HF como referência. Um aspecto surpreendente da função de onda MEG-HF diz respeito à previsão absolutamente correta do ordenamento energético dos estados ${}^3\text{B}_u$ e ${}^3\text{B}_g$, intercambiados em nível HF. A diferença de energia entre estes dois estados, nos vários níveis discutidos, também se encontra em razoável concordância com os resultados experimentais.

Empregamos também cálculos em nível GVB procurando trabalhar com duas estruturas resolvidas com quebra de simetria, GVB(1/2) para as excitações $\pi \rightarrow \pi^*$ e GVB(2/4) para as demais $n \rightarrow \pi^*$. A tabela 17 mostra estes resultados para o cálculo MEG-GVB (RESGVB) e para o caso onde adicionamos uma terceira estrutura, simétrica, contendo as quinze melhores configurações (por peso do coef. na solução) em cada um dos estados. As energias de referências utilizadas são as mesmas utilizadas no estudo do espectro de foto-elétron do sistema.

Uma avaliação do desempenho das funções de onda não-ortogonais mostra uma super-estimativa, em geral por 1 eV, das energias de transição. Os erros observados (0,9 eV p/ ${}^3\text{A}_u$; 0,4 eV p/ ${}^3\text{B}_g$; 0,7 eV; 0,3 eV e 0,6 eV) são entretanto longe de ser considerados grosseiros, particularmente se comparados com os resultados em nível HF-CI-SD.

A seção a seguir compara os resultados aqui obtidos com outros da literatura procurando estabelecer critérios e conclusões gerais ligadas ao uso deste tipo de metodologia.

CONCLUSÕES

Ao longo deste projeto foram realizados trabalhos envolvendo várias aplicações de orbitais não-ortogonais. Na mais simples destas aplicações, foi elaborado um programa destinado ao cálculo de grandezas representadas por operadores de um elétron entre diferentes estados eletrônicos, 1988. Estes estados, expandidos em um cálculo CI, empregavam orbitais otimizados, permitindo-se uma análise direta dos efeitos ligados ao relaxamento molecular e correlação eletrônica em cada um destes estados.

A evolução deste programa, BIORTHO-FON,⁷⁷ deu origem, um ano mais tarde, ao programa RES-CI⁸⁸ que estendia as idéias de Voter e Goddard³⁹⁻⁴⁸ ao incorporar um número mais flexível de estruturas e configurações. O número original de duas estruturas e alguns pares de determinantes foi, neste trabalho, extensamente ampliado, sendo possível agora cálculos envolvendo algumas centenas de configurações. Basicamente, o novo algoritmo revê consideravelmente muitos dos procedimentos anteriormente adotados ao realizar uma pré-etape de contração de quatro índices e, subsequentemente, o cálculo dos elementos de matriz sobre a base MO. O projeto global pode ser hoje avaliado pelo volume de código: \approx 5000 linhas de programa FORTRAN para o módulo BIORTHO-FON, 13.000 no módulo RES-CI, 8.000 para o código COLP e outras 15.000 para o programa VB-autoconsistente ainda não terminado. Todo este trabalho foi realizado pelo presente autor nas dependências do Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) utilizando o ambiente de programas do grupo de Química Quântica do Caltech. Logo após finalizado e depurado este programa foi oferecido ao prof. Marco Antonio Chaer para utilização em seu grupo de pesquisa. Atualmente três teses de mestrado e mais uma, ainda em andamento, utilizaram direta ou indiretamente esta metodologia.

À parte da avaliação do trabalho de desenvolvimento realizado, temos que aferir criteriosamente os resultados gerados, suas tendências e confiabilidade tanto quanto ao contexto em que se aplicam. Particularmente em relação a este último, deve-se colocar que o método MEG-CI foi idealizado para ser uma segunda etapa, descrevendo correlação dinâmica, de um cálculo auto-consistente multi-estrutural. Não nos foi possível, até o momento, obter, construir ou utilizar os resultados do programa (RESGVB), fato que limita, em razoável extensão, o uso e confiabilidade dos resultados aqui

apresentados. Diante desta restrição, procurou-se atacar primeiramente sistemas com notória quebra de simetria e intensa localização, tais como o glioxal, sistemas de três elétrons, pirazina, entre outros. Pode-se dizer que os resultados são muito satisfatórios em vários casos. No estudo dos estados excitados do glioxal, os resultados não são entusiasmadores mas se situam na faixa de erro encontrado em cálculos envolvendo pequeno número de configurações em nível ortogonal. Deve-se lembrar que este caso mostra uma patologia das funções HF uma vez que as energias destes estados são sistematicamente super-estimada por 1-2 eV. À luz destes resultados, tanto quanto de outros encontrados na literatura, parece existir uma leve tendência do método MEG-CI (RES-CI) em descrever melhor os processos de correlação estática no estado iônico que no estado fundamental. Para os casos de estados excitados, o volume de trabalhos é ainda limitado, mas também seguindo esta tendência. O mesmo foi detectado na superfície de potencial do He_2^+ que, embora em razoável concordância com resultados realizados com bases mais extensas e no limite de CI completo, apresentam energias relativamente baixas quando comparadas com cálculo ortogonal realizado na mesma base. Infelizmente, este trabalho é ainda incompleto na medida em que não nos foi permitido utilizar todas as potencialidades desta metodologia, fazendo uso de orbitais que fossem realmente otimizados para este fim. Voter e Goddard analisaram vários sistemas chegando a excelentes resultados qualitativos e quantitativos.

Portanto, situado o contexto em que se empregou este método, é possível tirar como conclusões vários pontos positivos e negativos associados ao presente *status* de utilização desta metodologia. Enumeraremos, a seguir, os pontos positivos:

a) No que diz respeito ao trabalho de desenvolvimento, sempre presente no contexto de cálculos ab-initio, acreditamos que este estudo incorpora modificações importantes pois torna possível cálculos MEG-CI incluindo algumas centenas de configurações sem grande esforço computacional. Com o instrumental que anteriormente dispunhamos, acreditamos que não seriam possíveis cálculos contendo mais do que algumas dezenas de configurações. Neste sentido, consideramos positivo todo o trabalho de desenvolvimento de código realizado neste projeto.

b) O estudo da superfície de potencial do He_2^+ revelou excelentes

resultados para a metodologia MEG-CI, tanto no que diz respeito a comparações com outros cálculos quanto como às determinações experimentais da distância de ligação e energia de dissociação. Acreditamos ser necessário trabalho posterior em outros sistemas envolvendo ressonância de três elétrons³⁹ de modo a avaliar estes resultados em um quadro mais amplo de resultados. Confirmado este tipo de comportamento teríamos uma metodologia bastante confiável para descrição deste tipo de sistema em nível ab-initio.

c) Uma vez escolhida uma função de referência compatível com os processos de correlação descritos nos estados iônicos, a metodologia MEG-CI prevê energias de excitação (para os sistemas estudados nesta tese) em excelente concordância com métodos baseados em funções de Green tanto quanto com medidas experimentais obtidas do espectro de foto-elétron. Outros sistemas contendo características gerais parecidas com o trans-glioxal deveriam ser estudados (pirazina, benzoquinona, etc) de modo a confirmar esta tendência. Da mesma maneira, acreditamos que o uso de funções otimizadas para o estado fundamental possa resolver por completo a necessidade de "escolha" da função de onda referência.

d) A principal qualidade revelada por cálculos MEG-CI diz respeito a concentração de "informação" em apenas algumas configurações não-ortogonais, conforme observado na tabela 5. A lista de CSF's é muito mais compacta e os resultados mais insensíveis a possíveis excitações presentes na lista. A função de onda MEG-CI também permite, em casos onde existem estruturas suficientemente localizadas, uma interpretação clara do estado e dos orbitais moleculares do sistema.

Mais importante que apontar as qualidades desta metodologia, cabe também apontar os defeitos e características que consideramos indesejáveis neste método. Esperamos que futuros trabalhos ataquem estes pontos, estendendo o campo de ação das funções de onda MEG-CI;

a) Um aspecto particularmente delicado dos trabalhos envolvendo a função MEG-CI, revelou-se no estudo do sistema trans-glioxal, onde foi necessário simular uma função de onda referência. Infelizmente, acreditamos que a solução deste problema seja a construção de uma função de onda auto-consistente para ambos os estados de modo que muito pouco pode ser feito em nível MEG-CI, para corrigir este problema. Neste contexto deve-se estudar

sistemas que apresentem fácil localização, como aqueles envolvendo quebra de simetria, camadas abertas (bi-radicais) ou estados iônicos. Estudos ligados a camadas fechadas são, portanto, fortemente não recomendados, pois estes dificilmente dão origem a estados localizados. A rigor, desconhece-se qualquer resultado descrevendo quebra de simetria em sistema com camadas fechadas.

b) O aspecto tempo de computação é sempre ponto de grande reflexão quando analisa-se o comportamento de determinada metodologia em Química Teórica. Não se pode dizer que trabalhos com orbitais não ortogonais sejam, em geral, rápidos ou que ofereçam resultados mais acurados que aqueles baseados em algoritmos ortogonais. Nem tampouco parece que em um futuro próximo, ou mesmo longínquo, este quadro se reverta. Considera-se estabelecido na literatura que trabalhos com orbitais não-ortogonais tenham como objetivo primário a construção de uma função de onda facilmente interpretável, de acordo com a Teoria de Valência clássica.

De qualquer forma, estima-se que em uma situação modelo envolvendo N estruturas, cada qual com NDET determinantes (camadas fechadas), e contendo NEL elétrons ativos, o tempo de computação seja dado por :

$$98) \quad t_{\text{RES-CI}} \cong [\{ N*(N-1)/2 \} * \{ \text{NDET}*\text{NDET} \} * \text{NEL}^6]$$

Nesta expressão, $N * (N-1)/2$ é o número de pares de estruturas não diagonais, $\text{NDET}*\text{NDET}$ o número de pares de determinantes a serem calculados enquanto NEL^6 é o custo da semi-contração de quatro índices para cada par de determinantes. Como o tempo de computação cresce com o quadrado do número de determinantes e como este número fica enormemente aumentado nos casos de camadas abertas, pode-se ter uma idéia do enorme custo computacional demandado por este tipo de trabalho quando utilizam-se listas de configurações mais extensas.

c) Embora em grande parte dos casos, o emprego da metodologia MEG-CI seja um procedimento padrão, existe uma classe de aplicações onde resultados espúrios são obtidos. Infelizmente, não nos foi possível obter um padrão de comportamento perfeitamente estabelecido mas sabe-se que, sempre que o entrosamento entre as estruturas não diagonais é grande, existe a possibilidade de geração de energias absurdamente baixas. Dois possíveis

motivos parecem ir de encontro a estas características; uma dependência linear no conjunto de base atômico ou no espaço das configurações. Infelizmente, realizamos vários testes com modificações que deveriam corrigir este defeito sem entretanto obter qualquer melhora significativa. Realizamos inúmeros testes e aparentemente o programa executa corretamente as instruções a ele conferido, não nos oferecendo qualquer outra possibilidade que a de declará-lo como uma possível deficiência metodológica nos casos em que S_{ab} é próximo da unidade.

d) Finalmente, deve-se relatar aqui uma deficiência que não é metodológica mas que diz respeito à forma pela qual conduziu-se este projeto. Dado o natural estado preliminar de desenvolvimento desta metodologia, a natureza dos sistemas estudados, e ao desenvolvimento de vários projetos em paralelo, não nos foi possível analisar propriedades eletrônicas. Recomendamos, para um futuro próximo, uma análise mais dedicada às propriedades geradas neste contexto.

Esperamos, sinceramente, que os resultados e reflexões aqui apresentadas sejam de valia, não apenas para obtenção do título de Doutor em Ciências que esta tese pleiteia, mas que também apresentem sugestões e formas de trabalhos para o desenvolvimento de métodos baseados em orbitais não-ortogonais.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- 1) E. Schrödinger, *Ann. der Physik*, **79**, 361 (1926).
M. Jammer, "*The Conceptual Development of Quantum Mechanics*", McGraw-Hill, New York, 1966.
- 2) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 89 (1928)
- 3) J. R. Partington, "*A short history of Chemistry*" , 3 edição, Dover Publications Inc., New York, 1989.
- 4) W. Heitler e F. London, *Z. Phys.*, **44**, 455 (1927).
- 5) R. Pauncz, "*Spin Eigenfunctions*", Plenum Press, New York, 1979.
- 6) J. Paldus, "*Lectures Notes in Chemistry: The Unitary Group*", Editor J. Hinze, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- 7) G. A. Gallup, R. L. Vance, J. R. Collins, J. M. Norbeck, *Advances in Quantum Chemistry*, **16**, 229 (1982).
- 8) J. Gerratt, *Chemistry in Britain*, Abril, 327 (1987).
D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, *Nature*, **323**, 699 (1986)
- 9) A. T. Amos, G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc.(London)*, **A263**, 483 (1961)
- 10) P. O. Löwdin, *J. Appl. Phys.Suppl.*, **33**, 251 (1962).
- 11) H. F. King, R. E. Staton, H. Kim, R.E . Wyatt e R. G.Parr, *J. Chem. Phys.*, **47(6)**, 1936 (1967).
- 12) I. C. Hayes, A. J. Stone, *Mol. Phys.*, **53(1)**, 69 (1984).
- 13) M. Raimondi, M. Simonetta, G. F. Tantardini, *Comp. Phys. Reports*, **2**, 171 (1985).
- 14) G. Figari, V. Magnasco, *Mol. Phys.*, **55(2)**, 319 (1985).
- 15) M. Raimondi, E. Gianinetti, *J. Phys. Chem.*, **92**, 899 (1988).
- 16) R. Colle, A. Fortunelli, *Chem. Phys. Lett.*, **144(5)**, 493 (1988).
- 17) J. Gerratt, *Proceedings of 5th Seminar on Computational Methods in Quantum Chemistry* , Max-Planck Institut für Physik und Astrophysik , Setembro , 1981.
- 18) D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **19**, 149 (1984).
- 19) D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, *Chem. Phys. Lett.*, **118(6)**, 580 (1985).
- 20) S. A. Barnard, M. J. Ford, D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi,

- Mol. Phys.*, 61(5), 1194 (1987).
- 21) M. Sironi, M. Raimondi, D. L. Cooper, J. Gerratt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 83(9), 1651 (1987).
 - 22) S. G. Walter, F. Penotti, J. Gerratt, M. Raimondi, *Mol. Phys.*, 61(6), 1341 (1987).
 - 23) D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, S. C. Wright, *Chem. Phys. Lett*, 138(4), 296 (1987).
 - 24) D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, M. Sironi, *J. Chem. Phys.*, 87(3), 1666 (1987).
 - 25) M. Sironi, D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 11, 675 (1989).
 - 26) W. A. Goddard, *Phys. Rev.*, 157, 73, 81 e 91 (1967).
 - 27) A. P. Mortola, W. A. Goddard III, *J. Amer. Chem. Soc.*, A371, 525 (1980)
 - 28) J. H. van Lenthe, G. G. Balint-Kurdi, *Proceedings of 5th Seminar on Computational Methods in Quantum Chemistry*, Setembro, 1-3, Max-Planck Institute, 1981.
 - 29) J. H. van Lenthe e G. G. Balint-Kurdi, *Chem. Phys. Lett.*, 76(1), 138 (1980).
 - 30) J. H. van Lenthe, J. Verbeek e P. Pulay, *Mol. Phys.*, 73(5), 1159 (1991)
 - 31) D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, "Spin-Coupled Valence-Bond Theory", comunicações pessoais.
 - 32) A. C. Hurley, *Rev. Mod. Phys.*, 32, 400 (1960).
 - 33) C. F. Jackels, E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, 64(7), 2908 (1975).
 - 34) R. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, 74(3), 1852 (1981).
 - 35) R. Broer, W. C. Nieuwpoort, *Theor. Chim. Acta*, 73, 405 (1988).
 - 36) L. E. Nietzsche, E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.*, 58, 171 (1978).
 - 37) D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, C. A. Nicolaidis, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.*, 81, 3161 (1984).
 - 38) D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, C. A. Nicolaidis, R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.*, 81(12), 5952 (1984).
 - 39) A. F. Voter, *PhD. Thesis*, Caltech, California, 1983.
 - 40) A. F. Voter, W. A. Goddard III, *Chem. Phys.*, 57, 253 (1981).
 - 41) A. F. Voter, W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.*, 75(7), 3638 (1981).
 - 42) A. Farazdel, M. Dupuis, E. Clementi, A. Aviram, *IBM Technical*

- Report N 200, Kingston, New York (1989).
- 43) K. K. Docken, J. Hinze, *J. Chem. Phys.*, **57**, 4928 (1972).
 - 44) C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4665 (1987).
 - 45) H. J. Werner, P. Rosmur, *Comparison of Ab-initio Quantum Chemistry with Experiments*, Ed. R. Bartlett, D. Reidel Publishing, Company, Boston, 267 (1985).
 - 46) C. A. Nicolaides, *Advanced Theories and Computational Approaches to the Electronic Structure of Molecules*, Ed. Dykstra, Reidel, Dordrecht, 1984.
 - 47) D. R. Beck, C. A. Nicolaides, *Excited States in Chemistry*, Ed. C. A. Nicolaides e D. R. Beck, Reidel, Dordrecht, 1987.
 - 48) A. Voter, *Programa RESCALC*, Caltech Q. Chemistry Library.
 - 49) M. Dupuis et al, *Programa HONDO 8*, IBM, Depto 48B/428, Kingston New York, 1990.
 - 50) S. Wilson, *Methods in Computational Chemistry*, vol 1, Ed. S. Wilson , 251 (1987).
 - 51) O programa RESCI infelizmente ainda utiliza algoritmo similar ao dos fluxogramas 2 e 3. Apresentamos entretanto o fluxograma 4 por considera-lo uma grande melhora em relação ao presentemente utilizado.
 - 52) M. Dupuis, A. Farazdel, S. P. Karna, S. A. Maluendes, *MOTECC, HONDO : A General Atomic and Molecular Electronic Structure System* , Ed. Enrico Clementi, Kingston, New York (1990).
 - 53) I. Cacelli, V. Carravetta, A. Rizzo, R. Moccia, *Continuum by L^2 Methods: Molecular Photoionization Cross Section*, MOTECC-90, Ed. Enrico Clementi, Kingston, New York (1990).
 - 54) S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **42(4)**, 1293 (1965).
 - 55) F. B. Van Duijneveld, *IBM Research J.*, 945 (#16437), 1971.
 - 56) C. E. Bielchowsky, M. A. Nascimento, E. Hollauer, *Phys. Rev. A*, **42(9)**, 5223 (1990).
 - 57) J. Paldus, *Self-Consistent Field*, Ed. R. Carbó e M. Klobukowski, Elsevier, Amsterdam, 1 (1990).
 - 58) D. B. Cook, *Self-Consistent Field*, Ed. R. Carbó e M. Klobukowski, Elsevier, Amsterdam, 46 (1990).
 - 59) R. McWeeny e K. A. Ohno, *Proc. R. Soc.(London) Ser. A* , **255**, 367 (1960).
R. McWeeny, *Proc. R. Soc.(London) Ser. A*, **223**, 306
 - 60) P. S. Bagus, H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **56**, 224 (1972).

- 61) B. Liu, *Phys. Rev. Lett.*, **27**(19), 1251 (1971).
- 62) C. Edmiston, M. Krauss, *J. Chem. Phys.*, **45**(5), 1833 (1966).
- 63) K. Balasubramanian, M. Z. Liao, S.H. Lin, *Chem. Phys. Lett.*, **142**(5), 349 (1987).
- 64) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle, *Molecular Photo-electron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York, 1970.
- 65) C. E. Dykstra, H. F. Schaefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 7210 (1975).
 H. Kato, H. Konishi, H. Yamabe, T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 2761 (1967).
 U. Pincelli, B. Cadioli, D. J. David, *J. Mol. Struct.*, **9**, 173 (1971).
 T. Ha, *J. Mol. Struct.*, **12**, 171 (1972).
- 66) W. von Niessen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**(22), 7151 (1977).
- 67) T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **53**, 2823 (1970).
- 68) J. Paldus, D. A. Ramsay, *Can J. Phys.*, **45**, 1389 (1967).
- 69) F. W. Birss, D. B. Braund, A. R. H. Colle, R. Engleman Jr., A. A. Green, S. M. Japar, R. Names, B. J. Orr, D. A. Ramsay, J. Szyska, *Can J. Phys.*, **55**, 390 (1977).
- 70) Y. Osamura, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **74**(8), 4576 (1981).
- 71) C. E. Dykstra, R. R. Lucchese, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **67**(6), 2422 (1977).
- 72) C. S. Parmenter, *J. Chem. Phys.*, **41**, 658 (1964).
 M. Kasha, *Disc. Faraday Soc.*, **9**, 14 (1950).
 A. Szent-Gyorgyi, *Intern. J. Quant. Chem.*, QBS, **3**, 45 (1976).
- 73) G. J. Verhaart, H. H. Brongersma, *Chem. Phys. Lett.*, **72**(1), 176 (1980).
- 74) J. C. D. Brand, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 431 (1954).
- 75) Iwata, comunicações particulares referenciada por Nietzsche e Davidson, ref 36.
- 76) R. R. Lucchese, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **68**(2), 769 (1978).
- 77) E. Hollauer, *Programa Biortho*, Programa para cálculo de elementos de matriz entre funções de onda CI representados por orbitais otimizados para cada estado específico. O programa utiliza a programação de CSF's do programa CI do Caltech sendo portanto compatível com os resultados deste código.

A única limitação de software diz respeito ao número de camadas abertas em uma configuração, seis. Todas as demais limitações podem ser redimensionadas por pequenas alterações de código.

- 78) C. E. Bielchowsky, E. Hollauer, *Programa COLP*, Programa para cálculo de propriedades entre estados moleculares. Modificações foram incorporadas nas rotinas de gerenciamento de modo a simplificar-se muitas das tarefas anteriormente realizadas pelo programa *Biortho*⁷⁷. As rotinas especializadas não foram alteradas sendo as mesmas, com pequenas correções, existentes no programa *Biortho*.
- 79) Utilizaram-se os programas da biblioteca de química quântica do Caltech escritos por W.Goddard III e colaboradores. Várias modificações e extensões foram incorporadas por mim.
- 80) E. Hollauer, *Programa RESCI*, Programa para cálculo de energias de funções de onda multi-estruturais generalizadas. Aplicam-se as mesmas limitações do programa *Biortho*.
- 81) C. E. Bielchowsky, M. A. C. Nascimento e E. Hollauer, *Phys. Review*, 7942, 45 (11), 1992.

**DESCRICAÇÃO CAS-SCF DOS ESTADOS EXCITADOS SINGLETTO E
TRIPLETTO $n\pi^*$ DA MOLECULA DE TRANS-GLIOXAL.**

Trabalho realizado no período de setembro de 1990 a março de 1991. Os cálculos CAS-SCF foram realizados no Laboratório Nacional de Computação Científica enquanto os cálculos CI foram concluídos no Departamento de Aplicações de Alto Desempenho, dept 41PA da IBM em Kingston, Nova York. Resultados parciais deste trabalho foram publicados em colaboração com o prof. M. Antonio Chaer no Chemical Physics Letters, **181(5)**, 401 (1991).

I) INTRODUÇÃO

As transições $^{1,3}(n-\pi^*)$ da molécula de trans-glioxal têm sido amplamente estudada por vários autores¹⁻⁵ tanto em nível SCF quanto em nível pós-SCF. Apesar disso, existe ainda considerável discordância entre os resultados teóricos obtidos em extensos cálculos MC-SCF+MRCI e os experimentais para estas transições.

Existem interessantes características, relacionadas ao cálculo destes estados excitados que não podem deixar de ser discutidas. Em um primeiro plano, observa-se que todas as energias de transição para os estados tripleto estão sistematicamente superestimadas por algo da ordem de 1 eV. Estes resultados são pouco usuais porque as energias de transições singleto-triplete são, em geral, sub-estimadas em nível RHF. Entretanto nos cálculos realizados com simetria C_s ³⁻⁵ observa-se que estes estados mostram um intenso processo de localização onde os dois orbitais desemparelhados localizam-se próximo a um dos grupos carbonila. A energia de excitação resultante se torna muito próxima da energia de excitação experimental, sendo um comportamento que se repete mesmo fazendo uso de conjuntos de base estendidos³ ou fazendo uso de funções de onda além-HF. Tais sintomas parecem indicar uma preferência, de razões metodológicas, por estados localizados para os primeiros estados excitados deste sistema.

Por outro lado, cálculos multiconfiguracionais empregando a simetria completa do esqueleto nuclear falham em reproduzir o espectro de baixa energia destes estados. Cálculos do tipo GVB/PP não apenas geram energias em mau acordo com os resultados experimentais como são ainda piores que os gerados em nível RHF. Dada a natural capacidade do método GVB-PP em descrever correlação intra-par devemos interpretar este fato como indicativo da importância de excitações inter-par na descrição da função de onda deste sistema. Para os estados tripleto, os cálculos CI recuperam a maior parte dos erros de correlação do cálculo HF, sem entretanto mostrar concordância compatível^{2,3} com os resultados experimentais para este nível de estudo (CISD). Vários pesquisadores, realizando cálculos para esta transição, não obtiveram concordância melhor que 0.3 eV para a primeira energia de excitação, o que, considerado o nível de estudo (conjunto de bases estendidos

contendo difusas e polarização e CI SD), não pode ser tida como usual no contexto da metodologia CI.

Neste capítulo apresentamos resultados de cálculos do tipo "Complete Active Space Field" (CAS-SCF) incorporando os mais importantes efeitos de correlação necessários para descrever as excitações $n-\pi^*$. A construção da função CAS-SCF baseou-se no modelo de excitações localizadas de Iwata⁷ para a molécula do trans-glioxal. Mostra-se neste trabalho, que uma correta escolha do espaço ativo e um correto balanceamento entre as excitações intra-meios e inter-meios permite descreverem-se os principais efeitos ligados a correlação estática do sistema. Cálculos CI com excitações S+D complementaram estes cálculos gerando resultados em excelente concordância com os resultados experimentais na literatura.

II) DETALHES COMPUTACIONAIS

Todos os cálculos desta seção foram realizados com a base double-zeta de Dunning⁸, contraída da base de Huzinaga⁹ (9s/5p,4s) de gaussianas cartesianas. Adicionamos funções difusas s e p para os átomos pesados ($\xi_s=0.032, \xi_p=0.028$ para Oxigênio e $\xi_s=0.023, \xi_p=0.021$ para Carbono) de modo a descrever melhor os estados excitados deste sistema. Devido às nossas sempre limitadas disponibilidades computacionais, não incluímos funções de polarização, mas o efeito destas funções na energia de transição deste sistema é estimado em 300 cm^{-1} por Dykstra et al.².

A geometria do estado fundamental foi a otimizada em nível HF, tendo sido também utilizada no cálculo dos estados excitados deste sistema. Nos eximimos de colocar aqui uma tabela com esta geometria visto já se encontrar apresentada em seções anteriores.

III) RESULTADOS E DISCUSSÃO

Realizamos tanto cálculos HF-SCF para estas energias de transição quanto cálculos GVB(4/8) onde foram correlacionados os orbitais $7a_g, 6b_u, 1a_u$ e $1b_g$ em excitações PP para seus respectivos pares antiligantes, $7b_u, 8a_g,$

2b_g e 2a_u. Nos casos de estados excitados, procurou-se manter esta estrutura com a eliminação do respectivo par associado a criação da camada aberta. São apresentados na tabela 1 os resultados para cálculos da energia de excitação dos estados de mais baixa energia de cada simetria além de resultados para estas transições encontradas na literatura. Os resultados para os cálculos na simetria C_{2h} estão, em geral, superestimados por 1 eV independentemente da natureza do conjunto de base, autor ou número de funções de base, enquanto os cálculos com simetria reduzida geram excelentes resultados para as energias de transição. Os resultados GVB são sistematicamente piores dada a inadequabilidade deste método na descrição da energia de correlação diferencial destes estados.

A falha básica da metodologia RHF em prever estas energias de transição pode ser entendida em termos de excitações localizadas,³ tal como sugerido por Iwata.⁷ Se considerarmos os orbitais não-ligantes de cada um dos oxigênios como n_l e n_r e os orbitais anti-ligantes π* dos grupamentos C=O como π_l* e π_r*, é possível escrever, em um contexto de base mínima, cada um dos orbitais envolvidos no cálculo, 7a_g, 6b_u, 2a_u e 2b_g por:

$$1) \quad 7a_g = (1/2)^{1/2} [n_l + n_r]$$

$$6b_u = (1/2)^{1/2} [n_l - n_r]$$

$$2a_u = (1/2)^{1/2} [\pi_l^* + \pi_r^*]$$

$$2b_g = (1/2)^{1/2} [\pi_l^* - \pi_r^*]$$

Desta forma, a função HF para o estado ³A_u é dada por:

$$2) \quad \Psi(^3A_u) = N \cdot A [(caroço) \cdot (n_l + n_r)^1 (\pi_l^* + \pi_r^*)^1] ,$$

que, em termos de orbitais localizados, corresponde a uma mistura de dois termos onde o primeiro representa excitações localizadas intra-meios, e o

Tabela 1 : Energias de transições verticais para resultados encontrados na literatura em várias simetrias.

Estado	SCF						GVB
	C _{2h}	C _{2h} ²	C _{2h} ³	C _{2h} ¹	C _s ⁶	C _s	C _{2h}
X ¹ A _g	-5,171	-5,182	-5,799	-5,182	-5,171	-5,799	-5,591
³ A _u ^{b)}	3,38	3,39	3,59	3,38			4,30
					2,12	1,91	
³ B _g ^{c)}	5,30	5,31	6,04	5,30			6,19
¹ A _u ^{d)}	3,93	-	-	3,92			4,85
					2,49	-	
¹ B _g ^{e)}	5,73	-	-	5,73			4,18

a) relativo a energia de -226,0 h.

b) A energia exp. deste estado é 2,38¹², 2.5¹³.

c) exp. 3.8¹³.

d) exp. 2.8¹³.

e) exp. 4.2¹³.

último é tipicamente uma excitação inter-meios. Desta última expressão, é evidente que o motivo da falha do modelo HF com simetria C_{2h} em reproduzir a energia de excitação molecular neste sistema está ligado ao fato das excitações inter-meios e intra-meio contribuem necessariamente com igual peso para a função de onda.

$$3) \Psi(^3Au) = N \cdot A [(caroço) \dots \{n_{l_1} \pi_{l_1}^* - n_{r_1} \pi_{r_1}^* - n_{l_2} \pi_{l_2}^* + n_{r_2} \pi_{r_2}^*\}].$$

Cálculos CI são, em princípio, potencialmente aptos a corrigir este problema. Porém muitos autores realizaram este tipo de cálculo com grande número de configurações sem que fossem obtidas energias de transições próximas das experimentais. Sendo estes estados basicamente bi-configuracionais, é necessário um grande número de configurações e elevado grau de excitação de modo a compensar a má descrição da função de onda referência RHF.

De modo a testar esta possibilidade, construímos funções de onda CAS-SCF contendo apenas orbitais de simetria igual à envolvida no processo de excitação. Desta forma procura-se simular o balanço entre as excitações intra e inter-meios na função de onda final. Definindo;

$$4) \Psi_I = N \cdot A [(caroço) \dots \{n_{r_1}^2 \pi_{l_1}^* - n_{l_1}^2 \pi_{r_1}^*\}],$$

$$5) \Psi_{II} = N \cdot A [(caroço) \dots \{n_{l_1}^2 \pi_{r_1}^* - n_{r_1}^2 \pi_{l_1}^*\}].$$

como uma estrutura com excitações intra-meios, Ψ_I , e uma segunda com excitações inter-meios, Ψ_{II} , é possível relacionar a mistura destas duas estruturas com uma função de onda, eq. 6, possuindo liberdade variacional para descrever o correto balanceamento destas excitações no estado 3Au , dada

pela equação abaixo;

$$6) \Psi_{MC}({}^3Au) = a_I \Psi_I + a_{II} \Psi_{II},$$

a uma função multiconfiguracional descrita em termos de orbitais de simetria, dada pela mistura de excitações dos orbitais $7a_g$ para o $2a_u$ e $6b_u$ para o $2b_g$, como em 7.

$$7) \Psi_{MC}({}^3Au) = c_1 A [(carôço) 7a_g^1 6b_u^2 2a_u^1] + \\ c_2 A [(carôço) 7a_g^2 6b_u^1 2b_g^1] .$$

Observe-se que esta última expressão envolve excitações duplas inter-par, podendo ser relacionada analiticamente à mistura variacional das duas estruturas, 6, em nível de base mínima. Uma expressão similar pode ser escrita para os estados singlete e tripleto de simetria B_g . A função de onda CAS-SCF conteria predominantemente estas duas configurações, mais outras duas geradas no espaço ativo completo, totalizando 4 configurações para os estados excitados e 8 para o estado fundamental. Os resultados obtidos com esta função de onda, apresentados na tabela 2, indicam claramente a natureza dos processos de correlação nos estados excitados bem como a importância relativa das excitações inter e intra-meios.

Se, com os orbitais oriundos dos cálculos CAS-SCF, procede-se a um cálculo com interação de configurações com excitações simples e duplas a partir dos oitos últimos HOMO's, obtém-se resultados em excelente concordância com os resultados experimentais. Tal como nos cálculos CAS-SCF, o método CI também destaca a contribuição de excitações *cruzadas* neste espaço com um alto peso na lista de configurações finais. A tabela 2 apresenta nossos resultados utilizando excitações S+D e correlação de Davidson (Q) para as energias de transição. O maior erro observado para o cálculo CI é de 0,17 eV nas previsões baseadas em cálculos SD e 0,37 eV com o uso das extrapolações baseadas em excitações quádruplas.

Notável, em nossos resultados, foi a convergência extremamente rápida

Tabela 2 : Energias de transições verticais e configurações dominantes para os estados de mais baixa energia do glioxal em nível CAS-SCF.

Estado	Energia de transição ^{b)}	Energias exp.	Peso no coef. CI para as Configurações ^{a)}
X ¹ A _g	-	-	0,998 [2200]
³ A _u	2,53	2,38	0,940 [2110]-0,331 [1201]
³ B _g	3,64	3,8	0,860 [1210]-0,510 [2101]
¹ A _u	3,21	2,8	0,948 [2110]-0,319 [1201]
¹ B _g	4,36	4,2	0,869 [1210]-0,494 [2101]

a) A ordenação de orbitais na f. de onda CAS é dada por [6b_u 7a_g 2a_u 2b_g].

b) Relativo a energia CAS-SCF do estado fundamental de -226,5272h.

obtida nos cálculos CISD. Vários autores haviam realizado este tipo de cálculo utilizando como orbitais de partida os obtidos em nível HF ou mesmo GVB, conseguindo com este procedimento uma convergência uniforme porém muito lenta para a energia de transição. As tabelas 3 e 4 mostram nossos resultados para as excitações SD comparados com o de vários outros pesquisadores. Nesta tabela, empregamos um CI restrito contendo 7 orbitais congelados, 10 orbitais de simetria a_g , 10 b_u , 5 a_u e 5 b_g oriundos do respectivo cálculo HF. Testes realizados mostram que estes resultados não se alteram significativamente se o cálculo CI envolvesse todos os orbitais.

Consideramos que o exemplo aqui estudado é claramente um protótipo de sistema que, devido a sua natureza fundamentalmente bi-configuracional, impõe o uso de funções MC-SCF antes de qualquer estudo elaborado em nível CI. É também um exemplo particularmente feliz por ilustrar que nem todo MC-SCF + CI-SD permite uma descrição correta dos processos de correlação mais básicos. De fato, o caso da função de onda GVB+CI gerando resultados piores que a própria HF+CI, parece indicar que cada sistema merece um estudo casuístico dos processos de correlação e funções de onda que melhor lhe descrevem. Qualquer receita é, na verdade, mais um caminho por onde muitos passaram que, efetivamente, uma indicação de sucesso nos cálculos a serem realizados.

Tabela 3 : Energias de transição verticais em nível CI(SD)
e incluindo correção de Davidson para quádruplas.

<u>Estado</u>	<u>ΔE CI-SD</u>	<u>ΔE CI-Q</u>	<u>Exp.</u>
$^1 A_g$	-226,7665	-226,7917	-
$^3 A_u$	2,31	2,01	2,38
$^1 A_u$	2,69	2,31	2,80
$^3 B_g$	3,97	3,44	3,8
$^1 B_g$	4,32	3,69	4,2

a) Valores para as energias de transição são dados em eV.

Tabela 4 : Energias de transições verticais obtidas em cálculos CI encontradas na literatura.

Estado	CAS-SCF + CI-SD	HF + CI-SD	GVB + CI-SD	{2}	{3}	exp.
3A_u	2,31	2,80	3,50	2,86	2,61	2,38
3B_g	3,97	4,14	4,50	4,57	3,98	3,80
1A_u	2,69	3,11	3,93	-	-	2,80
1B_g	4,32	4,18	4,93	-	-	4,20

a) As energias de transição são dadas em eV.

IV) REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- 1) C. E. Dykstra, H. F. Schaefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 401 (1976).
- 2) C. E. Dykstra, R. R. Lucchese, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **67(6)**, 2422 (1977).
- 3) L. E. Nietzsche, E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.*, **58**, 171 (1978).
- 4) R. R. Lucchese, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **68(2)**, 769 (1978).
- 5) E. Hollauer e M. A. C. Nascimento, *Chem. Phys. Lett.*, **181(5)**, 401 (1991).
- 6) F. Bobrowicz e W. A. Goddard III, "*Modern Theoretical Chem.: Methods of Eletronic Structure Theory*", vol 3, Ed. H. F. Schaefer III, Plenum Press, New York, 1977, pag.79.
- 7) Iwata, comunicações particulares referênciada por Nietzche e Davidson, ref 3.
- 8) T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay, "*Modern Theoretical Chem.: Methods of Eletronic Structure Theory*", vol 3, Ed. H. F. Schaefer III, Plenum Press, New York, 1977, pag.1-27.
- 9) S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293 (1965).
- 10) F. Bobrowicz, *Ph.D. Thesis*, California Institute of Technology (1974).
- 11) M. Dupuis, A. Farazdel, S. P. Karna e S. A. Maluendes, "*Modern Techniques in Computational Chemistry*", Ed. E. Clementi, ESCOM Science Publishers, Leiden 1990, p 277-342.
- 12) J. C. D. Brand, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 431 (1954).
- 13) G. J. Verhaart e H. H. Brongersma, *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 176 (1980) .

DESCRICAÇÃO CAS-SCF + CI DOS ESTADOS EXCITADOS
 $n\pi^*$ E POTENCIAIS DE IONIZAÇÃO DA MOLECULA DE
PIRAZINA.

Trabalho realizado no período de janeiro de 1991 a março de 1991 no Departamento de Desenvolvimento e Aplicações de Alto Desempenho, dept 41PA da IBM em Kingston, Nova York.

1) INTRODUÇÃO

Muitos estados excitados de sistemas químicos podem ser descritos como excitações localizadas ligeiramente perturbadas pelo ambiente molecular. Este é o caso de sistemas tais como o glioxal, pirazina e para-benzoquinona (PBQ), para os quais vários autores na literatura têm apontado características pouco usuais em transições $^{1,3}(n-\pi^*)$ de mais baixa energia. Nestes sistemas, cálculos em nível HF sistematicamente geram energias superestimadas por algo em torno de 1 eV. Quebra de simetria nos estados excitados e previsões teóricas não muito acuradas, em nível CI, são também parte deste quadro sintomático.

No caso particular da molécula de pirazina, vários autores empregaram técnicas *ab-initio* em nível HF e CI baseados tanto em orbitais ortogonais quanto em orbitais localizados não ortogonais. Os primeiros autores a abordar o assunto foram Wadt e Goddard^{3,4} que estudaram este sistema em nível HF, GVB e CI. Seus resultados são bons, em particular, no caso dos cálculos CI. Em um plano qualitativo, este trabalho deixa contribuições importantes por ser o primeiro a indicar processos de quebra de simetria para os estados excitados $^{1,3}(n-\pi^*)$ e $^{1,3}(\pi-\pi^*)$, tanto quanto para os estados iônicos deste sistema.

Canuto, Gocinsky e Zerner⁶ estenderam este estudo analisando as energias de excitação $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ em nível HF, UHF e INDO-CI. Os resultados RHF são apresentados na tabela 1 onde pode-se observar a concordância de seus resultados com os nossos e os de Martin.⁵ Todos os trabalhos em nível SCF geraram energias superestimadas em 1 eV, quando calculados fazendo uso da simetria completa do grupo de ponto. Resultados SCF empregando simetria reduzida (C_{2v}) mostram excelente concordância com os resultados experimentais. Os cálculos CI são apresentados na tabela 2, onde pode-se observar razoável concordância destas propriedades com cálculos em nível de excitações simples e duplas.

Iwata¹ apresentou uma interpretação baseada em orbitais localizados justificando a incapacidade do modelo HF em descrever excitações similares na molécula de trans-glioxal. Este modelo foi testado por Hollauer e Nascimento² que obtiveram excelentes resultados para as energias de transição em nível CAS-SCF+CI neste sistema. Este trabalho procura estender a análise

Tabela 1 : Energias de transição verticais para os estados $n\pi^*$ da molécula de pirazina em nível SCF.

Estado	SCF					GVB
	D_{2h}^5	D_{2h}^6	C_{2v}^3	C_{2v}^5	C_{2v}^6	D_{2h}
$^3B_{1u}$	4,60	4,35	3,63	3,60	3,36	4,36
$^1B_{1u}$	5,36	5,08	4,25	4,25	3,92	5,10
$^3B_{3g}$	6,28	5,91	-	-	-	6,57
$^1B_{3g}$	7,18	6,76	-	-	-	6,60

a) as energias de transições são dadas em eV.

b) as energias experimentais são: $^3B_{1u}$, 3.32⁸;

$^1B_{1u}$, 3.83⁸; B_{3g}^3 , 4.5-4.7^{9,10}; B_{3g}^1 , 5.5.¹¹

Tabela 2 : Energias de transição verticais para os estados π^* da molécula de pirazina em nível CI.

Estado	CI		Energias de Transição exp.
	ref 7)	ref 3)	
$^3B_{1u}$	3,56	3,28	3,32
$^1B_{1u}$	4,22	4,00	3,83
$^3B_{3g}$	4,99	4,56	4,7
$^1B_{3g}$	5,65	5,30	5,5

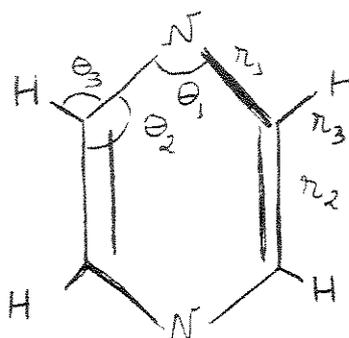
anteriormente empreendida neste modelo para o caso das transições $^{1,3}(n \rightarrow \pi^*)$ da molécula de pirazina. Comparando-se este sistema ao sistema do trans-glioxal algumas diferenças são claras pois a maior separação entre os grupos cromóforos diminui a integral de entrosamento entre os orbitais localizados diminuindo o desdobramento destas transições. Outra diferença nitida diz respeito a convergência, no que concerne ao grau de excitação, desta propriedade em nível CI, consideravelmente mais rápida neste caso que na molécula de trans-glioxal. Isto é resultado do baixo entrosamento entre os orbitais localizados levando a uma descrição aproximadamente degenerada destas transições em termos de determinantes com caráter localizado.

II) DETALHES COMPUTACIONAIS

Empregamos em todos os cálculos uma base double-zeta contraída por Dunning¹² do conjunto originalmente proposto por Huzinaga¹³ (9s/5p,4s). Por conveniência computacional não adicionamos nem funções difusas, nem funções de polarização. Embora a importância destas funções seja considerável, temos indícios, com base nos resultados do sistema de trans-glioxal (onde difusas foram utilizadas), que a ausência destas não altera significativamente quaisquer das conclusões aqui apresentadas.

A geometria do estado fundamental foi a otimizada em nível HF sob simetria D_{2h} . A tabela 3 apresenta os parâmetros geométricos obtidos, comparados a resultados experimentais de Wheatley e Schomaker^{14,15}. Como pode-se observar, nossos resultados estão em excelente concordância com os de Wheatley¹⁴ particularmente no que diz respeito a distâncias de ligação envolvendo os elementos mais pesados. No caso da distância de ligação C-H, sempre mal descrita em experiências com difração de raios-X, utiliza-se para comparação o resultado de Schomaker e Pauling¹⁵ baseado em experiências de difração de elétrons. A diferença de 0.02 Å é plenamente justificável.

Tabela 3 : Resultados para os principais parâmetros geométricos obtidos em nosso trabalho e na literatura.



<u>parametro</u>	<u>nossos resultados</u>	<u>dif. r-X¹⁴</u>	<u>dif. el.¹⁵</u>
r1	1,337	1,334	1,35
r2	1,396	1,378	1,39
r3	1,068	-	1,09
θ1	117,85	115,1 ± 1,0	120,0
θ2	121,07	122,4 ± 1,0	120,0
θ3	117,40	116,9 ± 1,0	120,0

III) RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) estados excitados $^{1,3}n \rightarrow \pi^*$

O estado fundamental da pirazina é representado pela função de onda Ψ_{MO} cuja ocupação orbital, em ordem de energia, no modelo RHF é dada por 1;

$$1) \quad \Psi_{MO} = A [(\text{carôço}) 1b_{1u}^2 3b_{1g}^2 5b_{2u}^2 1b_{3g}^2 6a_{1g}^2 1b_{2g}^2],$$

onde os primeiros orbitais não-ocupados de baixa energia são dados, também em ordem de energia, por :

$$2) \quad 2b_{1u} \quad 1a_u \quad 7a_g \quad 6b_{2u} \quad 2b_{3g} .$$

Dentre esses orbitais b_{1g}, b_{2u}, a_g , situam-se no plano molecular, enquanto os b_{1u}, b_{3g}, b_{2g} e a_u são de natureza π . Em particular, os orbitais $2b_{1u}$ e $2b_{3g}$ são orbitais π fortemente localizados sobre o Nitrogênio enquanto os orbitais $6a_g$ e $5b_{2u}$ são pares isolados deste mesmo átomo no plano molecular. Estudamos as energias de excitação associadas às transições $n \rightarrow \pi^*$, relacionadas às excitações:

$$3) \quad \begin{array}{l} 6a_g \Rightarrow 2b_{1u} \quad \quad \quad ^{1,3}B_{1u} \\ 5b_{2u} \Rightarrow 2b_{1u} \quad \quad \quad ^{1,3}B_{3g} \end{array}$$

Realizamos cálculos RHF e ROHF para os estados em questão, obtendo energias muito próximas das obtidas por vários autores na literatura^{5,6}. Os resultados são apresentados na tabela 4.

Tabela 4) : Energias de transições verticais e configurações dominantes para os estados de mais baixa energia em nível CAS-SCF.

Estado	Energia de transição	Energias exp.	Peso no coef. CI para as Configurações
X^1A_g	-	-	0,99 [2200]
$^3B_{1u}$	3,77	3,32	0,955 [2110]-0,293 [1201]
$^1B_{1u}$	4,86	3,83	0,971 [2110]-0,237 [1201]
$^3B_{3g}$	4,97	4,7 4,5	0,911 [1210]-0,411 [2101]
$^1B_{3g}$	6,33	5,5	0,931 [1210]-0,364 [2101]

- a) A ordenação de orbitais na f. de onda CAS é dada por $[b_{2u}, a_{1g}, b_{1u}, b_{3g}]$.
- b) Relativo a energia CAS-SCF do estado fundamental de -262,5918267h.

De modo a testar o modelo de Iwata aplicado a este sistema, tínhamos fortes evidências de que configurações ligadas a excitações duplas (não-PP) dos orbitais $6a_g$ e $5b_{2u}$ para os virtuais $2b_{1u}$ e $2b_{3g}$, deveriam ser incluídas em um cálculo CAS-SCF que antecederesse qualquer tratamento da energia de correlação via CI. Nesse sentido, procuramos descrever explicitamente toda a correlação diferencial ligada aos orbitais não ligantes ($6a_g$ e $5b_{2u}$) e virtuais ($2b_{1u}$ e $2b_{3g}$) que desempenham o papel de equilíbrio entre as excitações intra e inter-meios. Temos, portanto, um cálculo CAS contendo apenas 4 elétrons distribuídos em 4 orbitais. Optamos por não considerar explicitamente a correlação do sistema π , por supor que a energia de correlação diferencial associada a este processo é muito pequena, podendo ser tratada diretamente em um cálculo CI com excitações SD. Tal procedimento foi adotado na molécula de glioxal² com resultados satisfatórios.

A tabela 4 apresenta nossos resultados em nível CAS para as energias, peso das configurações e energias de excitação experimentais destas transições. Uma simples comparação mostrará as enormes similaridades envolvendo estes resultados e os obtidos para a molécula de glioxal anteriormente estudada.² Os estados são descritos por uma mistura de excitações cruzadas e o peso destas configurações é uma nítida demonstração do caráter bi-configuracional destes estados, pois nunca são menores que 0,23, chegando até 0,41, o que representa variações de 5% a 16% em peso na função de onda CAS-SCF. No que diz respeito as energias, nossos resultados são intermediários entre os resultados SCF e os experimentais.

A tabela 5 apresenta nossos resultados em perspectiva envolvendo todo o trabalho desde as etapas de SCF até CI(SD). Pode-se observar a boa convergência obtida em nível CI(SD), particularmente quando incorpora-se a correlação de Davidson para as excitações quádruplas. Mais importante que isso é a convergência quase monótona encontrada para esta propriedade quando analisada com relação ao grau de excitação desde o nível SCF até CI (SDQ).

b) potenciais de ionização n^{-1} .

Estendemos este cálculo para os potenciais de ionização, tal como apresentado na tabela 6. Nossos resultados confirmaram grande parte dos resultados prévios encontrados na literatura, particularmente o fato destes

Tabela 5 : Energias de transição verticais para os estados $n\pi^*$ da molécula de pirazina nos vários níveis calculados.

Estado	SCF	CAS-SCF	CISD	CISD(Q) ^{b)}	exp.
$^3B_{1u}$	4,52	3,77	3,51	3,27	3,32 ⁸
$^1B_{1u}$	5,27	4,86	4,18	3,89	3,83 ⁸
$^3B_{3g}$	6,23	4,97	5,12	4,77	4,5-4,7 ^{9,10}
$^1B_{3g}$	7,11	6,33	5,89	5,43	5,50 ¹¹

a) as energias de transições são dadas em eV.

b) correção de Davidson utilizada para se estimar a contribuição das quádruplas.

estados demonstrarem quebra de simetria em nível ROHF. Como pode-se observar, obtivemos um abaixamento de energia da ordem de 0,8 eV para o potencial de ionização n^{-1} da pirazina em cálculos empregando simetria reduzida com relação aos resultados utilizando o grupo de ponto do esqueleto nuclear, em razoável acordo com os resultados apresentados por Goddard, Wadt e Dunning³ que, para a mesma excitação, estimaram em 0.9 eV o abaixamento de energia. Martin⁵ relata um abaixamento da ordem de 2 eV para o mesmo estado, em clara discordância para com os resultados apresentados nesta seção.

Realizamos cálculos SCF, CAS-SCF, CI e MEG-CI para os estados em questão, sendo os resultados apresentados na tabela 6.

Para o caso dos potenciais de ionização nossos resultados mostram uma tendência um pouco mais suave em assumir um caráter bi-configuracional para os estados iônicos. Entretanto a falta de um elétron neste sistema, se o comparamos ao caso dos estados excitados, atenua um pouco estas diferenças de energia fazendo-a apenas 0,75 eV entre as soluções HF e suas respectivas soluções CI. Estes valores são bem menores que os valores encontrados no caso das excitações de valência do trans-glioxal, onde este mesmo número atinge valores de 1,25 a 2,5 eV. Este resultado, como já discutido anteriormente é reflexo do menor entrosamento existente entre os orbitais localizados deste sistema diminuindo o desdobramento destas transições.

Realizamos também cálculos MEG-CI para esta propriedade de maneira similar a realizada por Martin,⁵ de modo a testar estes resultados e analisar a consistência de nosso programa com o de outros autores na literatura. A tabela 6 apresenta nossos resultados comparados aos obtidos por Martin.

Estes resultados confirmam tendências já descritas na seção de não-ortogonalidade desta tese. Em todos estes casos parece haver uma tendência do método MEG-CI em descrever melhor os estados excitados (camadas abertas) que o estados fundamental. Canuto,⁶ em suas conclusões no trabalho ligado aos estados localizados da pirazina, parece também indicar esta possibilidade.

Finalmente, acreditamos que os resultados aqui apresentados alertem vários colegas quanto ao fato que um cálculo MC-SCF, ainda que pequeno, pode ser uma importante ferramenta a ser empregada antes de um cálculo CI.

Tabela 6 : Potenciais de ionização da Pirazina calculados neste trabalho comparado a outros resultados da literatura.

Estado	SCF	CAS-SCF	CISD	HF-GVB +CI ³	MEG-HF	MEG-HF ⁵
2A_g	10,05	9,91	9,25	9,120	8,746	8,81
$^2B_{2u}$	11,98	11,65	11,03	10,48	9,872	10,00

a) as energias de ionizações são dadas em eV.

b) os resultados experimentais para estas ionizações são dadas por 2A_g , 9,63 eV; $^2B_{2u}$, 11,35 eV.

IV) REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- 1) Iwata, comunicações particulares referênciada por L. E. Nietzche e E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.*, **58**, 171 (1978).
- 2) E. Hollauer e M. A. C. Nascimento, *Chem. Phys. Lett.*, **181(5)**, 401 (1991).
- 3) W. R. Wadt, W. A. Goddard III e T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **65 (1)**, 438 (1976).
- 4) W. R. Wadt, W. A. Goddard III, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 2034 (1975).
- 5) R. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, **74 (3)**, 1852 (1981).
- 6) S. Canuto, O. Goscinski e M. Zerner, *Chem. Phys. Lett.*, **68(1)**, 232 (1979).
- 7) M. Hackmeyer e J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.*, **54**, 3739 (1971)
- 8) K. K. Innes, J. P. Byrne, I. G. Ross, *J. Mol. Spectrosc.*, **22**, 125 (1967).
C. Fridh, L. Asbrink, B. O. Jonson e E. Lindholm, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, **8**, 101 (1972)
M. N. Pisanias, L. S. Christophorou, J. G. Carter, D. L. McCorkle, *J. Chem. Phys.*, **58**, 2110 (1973)
- 9) A. Inoue, D. Webster e E. C. Lim, *J. Chem. Phys.*, **72**, 1419 (1980)
- 10) K. Kaya, C. L. Charelain, M. R. Robin, N. A. Kuebler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 2153 (1975).
- 11) J. H. Cordes e W. R. Moomaw, comunicações particulares para W. R. Wadt referenciadas em 3 e 4.
- 12) T. H. Dunning Jr. e P. J. Hay, "Modern Theoretical Chemistry: *Methods of Electronic Structure Theory*", vol 3, ed. H.F. Schaefer, Plenum Press, New York, 1-27, 1977.
- 13) S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293 (1965).
- 14) P. J. Wheatley, *Acta Cryst.*, **10**, 182 (1957).
- 15) V. Schomaker e L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1769 (1939).
- 16) R. Gleiteer, E. Heilbronner e V. Hornung, *Angew. Chem.*, **82**, 878 (1970); *Helv. Chim. Acta*, **55**, 255 (1972).

CARACTERIZAÇÃO DE UMA NOVA SERIE $nd\pi$ RYDBERG
DA MOLÉCULA DE TRANS-1,3 BUTADIENO.

Trabalho realizado no período de janeiro de 1988 a março de 1988 nas Dependências do Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) em um Computador IBM, modelo 370. A orientação foi realizada pelo prof. Dr. Marco Antonio Chaer. Este trabalho foi publicado em forma completa no *Journal of Chemical Physics*, **88(11)**, 7245 (1988).

I) INTRODUÇÃO

Com o surgimento de lasers sintonizáveis de alta potência um grande número de novas técnicas espectroscópicas se tornaram acessíveis a pesquisadores em Química. Uma destas ferramentas, a espectroscopia de multi-fóton, tem se tornado particularmente importante na medida em que se presta a estudar transições proibidas por paridade em sistemas com centro de simetria, além de permitir maior resolução na identificação de bandas.

Particularmente no trabalho de identificação da simetria de estados excitados, o uso desta metodologia, com variação na polarização do feixe incidente, tem se revelado uma importante fonte de informações para químicos de muitas áreas. Neste tipo de experimento, procura-se variar a polarização do feixe de luz incidente, linearmente ou circularmente polarizada, de modo a obterem-se valores para a razão de polarização, que ajudem na determinação da natureza destes estados excitados. Regras de seleção têm sido desenvolvidas para vários sistemas, tais como para sólidos, por Inoue & Toyozawa¹ e Bader & Gold,² para moléculas aleatoriamente orientadas, por Monson & McClain,³ Bray & Hochstrasser⁴ e M. A. Chaer.⁵ Particularmente neste último trabalho, um conjunto de três pequenas regras de seleção associadas ao valor da razão de polarização, Ω , foram estabelecidas, permitindo-se a caracterização da simetria do estado excitado para vários grupos de ponto de interesse corrente em química. Segundo estas regras de seleção, o coeficiente de polarização para transições entre estados de mesma simetria é menor que a unidade para todos os grupos de simetria, à exceção dos grupos T, T_d, T_h, O e O_h.

$$1) \quad \Omega = \frac{\langle \tau_{fi} \rangle_{\text{circ. pol.}}}{\langle \tau_{fi} \rangle_{\text{lin. pol.}}}$$

Para transições entre estados de diferentes simetrias, a razão de polarização assume o valor de 3/2, o que permite uma caracterização fácil de muitos estados excitados.

Estas regras foram recentemente utilizadas por Taylor *et al.*⁶ em estudo da série de Rydberg⁷ originalmente atribuída como ns na molécula de

trans-1,3 butadieno (${}^1A_g \rightarrow n{}^1B_g$). Para esta série Taylor *et al.* mediram as razões de polarização obtendo sistematicamente valores menores que 1. Analisando o defeito quântico desta série e as regras de seleção, os autores atribuíram esta série a uma progressão $n\pi$ formada por excitações π do tipo $1b_g \rightarrow nb_g$.

Em estudo anterior,¹² um de nós (MACN) atribuiu as transições calculadas em 7,68 eV e 7,79 eV aos primeiros termos da série $1b_g \rightarrow nb_g$ ($3{}^1A_g$ e $4{}^1A_g$) que correspondem a excitações para orbitais nd_{xy} e nd_{xz} de Rydberg. O cálculo, infelizmente, limitou-se aos primeiros termos da série em função do restrito conjunto de base utilizado.

Nesta comunicação, apresentamos resultados de extensivos cálculos MC-SCF e CI para vários membros desta série.

II) DETALHES COMPUTACIONAIS E RESULTADOS.

Todos os cálculos aqui descritos empregaram uma base double-zeta, contraída por Dunning⁷ do conjunto original de Huzinaga⁸ (9s/5p,4s). Em função da necessidade de se descreverem estados altamente excitados de natureza π , decidimos expandir este conjunto de base com funções difusas $p\pi$ ($\xi=0,021$) e quatro funções difusas d_{xy} e d_{xz} ($\xi = 0,049$ e $0,015$) sobre cada um dos átomos de Carbono. A base completa possui, portanto, um total de 28 funções π entre as de valência $p\pi$, difusas $p\pi$ e $d\pi$ utilizadas na descrição do estado fundamental e excitados. Com a molécula no plano yz, utilizamos a geometria determinada experimentalmente por Haugen e Traetteberg⁹.

O estado fundamental foi calculado auto-consistentemente em nível GVB(5/PP), onde procurou-se correlacionar as três ligações C-C no plano σ e os dois orbitais π .

A partir da função de onda GVB(5/PP), obtivemos orbitais ótimos (IVO ,ref 10) associados à série de Rydberg estudada ($1b_g \rightarrow nb_g$)¹.

De modo a construir orbitais que pudessem descrever os processos de excitações que ocorrem no espaço π deste sistema localizamos os orbitais

naturais π pela combinação descrita pela expressão 2, ao longo das ligações duplas C-C.

$$2) \quad 1\pi_a = 1/(2)^{1/2} \{ 1a_u + 1b_g \}$$

$$1\pi_b = 1/(2)^{1/2} \{ 1a_u - 1b_g \}$$

$$2\pi_a = 1/(2)^{1/2} \{ 2a_u + 2b_g \}$$

$$2\pi_b = 1/(2)^{1/2} \{ 2a_u - 2b_g \}$$

Além destes quatro orbitais, incorporamos 14 orbitais IVO's¹⁰ ($7a_u$ e $7b_g$), totalizando 18 orbitais π , sobre os quais realizamos excitações duplas (D), triplas (T) e quádruplas (Q) neste espaço. Todos os orbitais de natureza σ foram mantidos congelados, sendo tratados implicitamente pela incorporação destas contribuições ao operador de um elétron do sistema.

No cálculo CI, os dois primeiros estados correspondem, respectivamente, ao estado fundamental, predominantemente uma configuração de camada fechada [2200], enquanto a segunda raiz corresponde ao estado excitado 1^1A_g descrito por uma excitação dupla contendo quatro camadas abertas representadas pela configuração [1111]. As demais raízes são estados excitados de Rydberg cujas energias são apresentadas na tabela 1 como função do grau de excitação no cálculo CI. Estes estados são descritos, neste espaço orbital, como combinações de excitações $\pi_a \rightarrow nb_g$ e $\pi_b \rightarrow nb_g$ sendo, portanto, facilmente reconhecíveis em um contexto de excitações localizadas.

Pôde-se observar uma convergência uniforme destas energias para um resultado cujo maior erro obtido, para as sete transições de Rydberg, não é superior a 0,3 eV em relação aos resultados experimentais de Taylor *et al.*. Neste sentido, os resultados destes cálculos estão em excelente concordância com a atribuição de uma série $nd\pi$ feita por Taylor para este conjunto de transições na molécula de 1,3 trans-butadieno.

Tabela 1 : Nossos resultados para transições de Rydberg nos vários níveis de excitação comparados aos resultados experimentais de Taylor et al.

Estado	CI			exp.
	D	T	Q	
X^1A_g	-154,950	-154,950	-154,952	-
3^1A_g	8,11	7,62	7,67	7,62
4^1A_g	8,62	8,13	8,18	8,26
5^1A_g	8,65	8,16	8,21	8,55
6^1A_g	9,15	8,65	8,70	8,71
7^1A_g	9,25	8,75	8,80	8,80

III) REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- 1) M. Inoue, Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **20**, 363 (1965).
- 2) T. R. Bader, A. Gold, *Phys. Rev.*, **171**, 997 (1968).
- 3) P.R. Monson, W. M. McCalin , *J. Chem. Phys.*, **53**, 29 (1970).
- 4) R. G. Bray, R. M. Hochstrasser, *Mol. Phys.*, **31**, 1199 (1976).
- 5) M. A. C. Nascimento, *Chem. Phys.*, **74**, 51 (1983).
- 6) P. H. Taylor, W. G. Mallard a K. C. Smith, *J. Chem. Phys.*, **84**, 1053 (1986).
- 7) T. H. Dunning e P. J. Hay, " *Modern Theoretical Chemistry* ", vol III, pg 1-27, Plenun Press, New York, 1977.
- 8) S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293 (1965).
- 9) W. Haugen e M. Traetteberg, " *Selected Topics in Structure Chemistry* ", Universitetsforlaget, Oslo, 113 (1967).
- 10) W. J. Hunt, W. A. Goddard III, " *Chem. Phys. Lett.* ", **3**, 414 (1969).
- 11) E. Hollauer e M.A.C. Nascimento, *Chem. Phys. Lett.*, **181(5)**, 401 (1991).
- 12) M. A. C. Nascimento, W. A. Goddard III, *Chem. Phys.*, **53**, 251 (1980).