

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DA FUNÇÃO PESO
DO MÉTODO DA COORDENADA GERADORA
APLICADA A SISTEMAS ATÔMICOS E MOLECULARES**

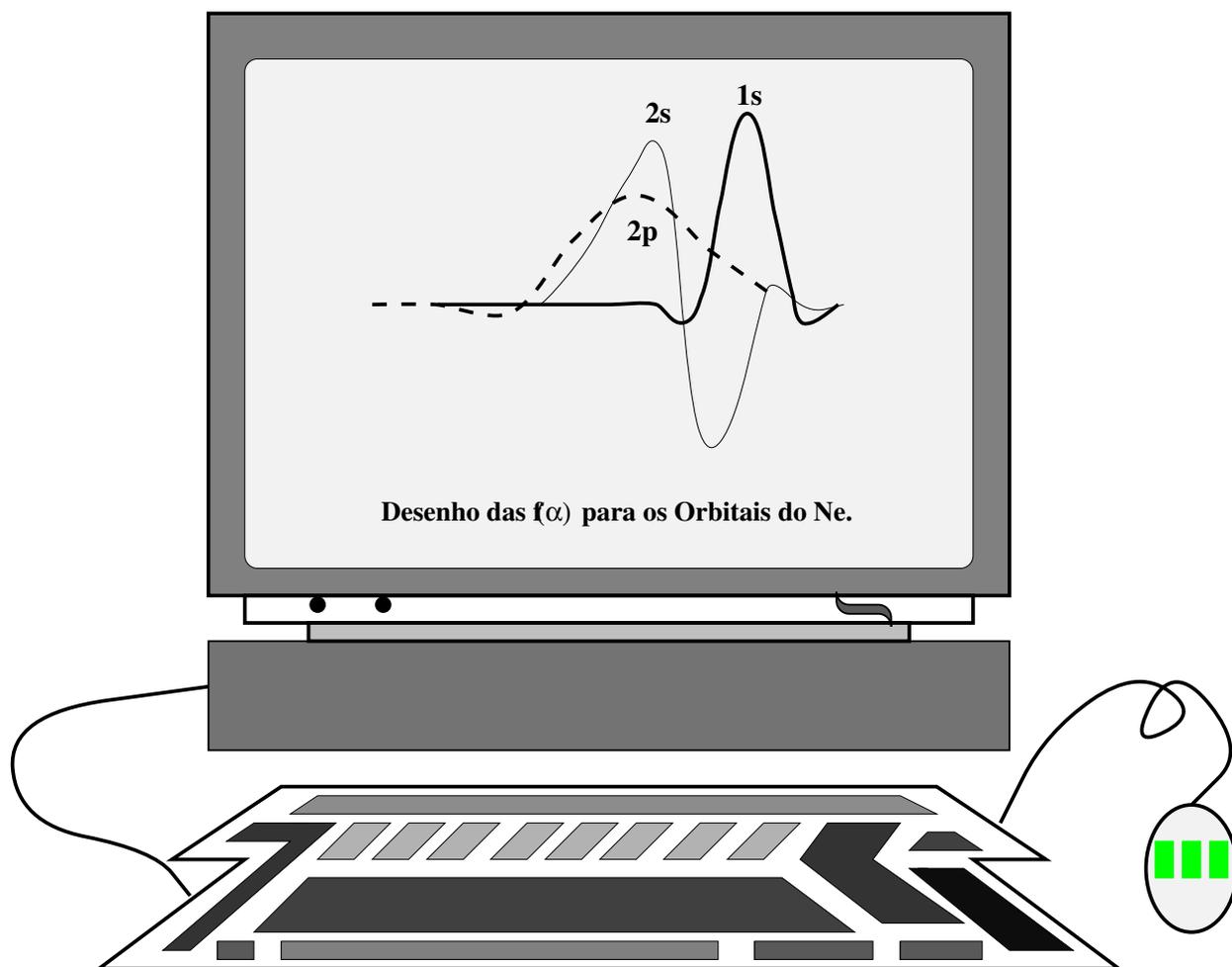
NELSON HENRIQUE MORGON

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Rogério Custodio

Campinas, São Paulo

Março de 1.994



Dia a dia,

frente a frente,

aprendendo aos poucos.

Agradecimentos

- Ao Rogério, pela dedicação em orientar este trabalho de tese; paciência em ensinar, tantas vezes necessário e pela amizade, sem a qual seria impossível orientar e ensinar.
- Aos professores Takahata, Hase, Bruns, Márcia, Pedro e Marcos, pelos ensinamentos e discussões.
- Aos amigos Marcelo, Paolo, Luciana, Júlio, Anderson, Harley, Paulo e tantos outros.
- Ao Instituto de Química da Unicamp pelo recursos materiais e principalmente, o auxílio de seus funcionários.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Resumo

O Método da Coordenada Geradora (MCG) tem mostrado ser uma ferramenta de grande utilidade no desenvolvimento ou ajuste de conjunto de funções de base. A idéia básica deste modelo é considerar as funções monoelétrônicas como uma transformada integral

$$\psi(1) = \int f(\alpha)\phi(\alpha, 1)d\alpha$$

onde $f(\alpha)$ e $\phi(\alpha, 1)$ são as funções peso e geradora, respectivamente e α é a coordenada geradora. A condição necessária e suficiente para usar o MCG é a existência das funções peso. Testes em átomos e moléculas usando funções gaussianas têm mostrado que as funções peso devem ser suaves, contínuas e tender a zero nas extremidades. O objetivo deste trabalho é testar e analisar as características das funções peso em seis diferentes estudos: a) o uso de funções de Slater como funções geradora, b) um estudo da estabilidade de estruturas de íons $C_6H_4Br^-$, usando-se cálculos *ab initio* com todos os elétrons e pseudopotencial, c) a análise da geometria de CaF_2 , d) o desenvolvimento de um novo procedimento para melhorar conjuntos de base convencionais usando $HCN\cdots HCN$ como teste, e) investigar uma possível correlação entre o MCG e a Teoria do Funcional de Densidade (TFD) e f) o uso de paralelismo para melhorar a eficiência de cálculos usando TFD.

Cálculos para átomos e moléculas diatômicas mostraram uma descrição correta da função peso usando funções de Slater. Uma similaridade entre diferentes representações do espaço de expoentes foi observada. Testes mostraram que representando regiões diferentes do espaço de α por diferentes funções geradoras fornecem uma tendência sistemática que pode ser associada com as funções peso. Um estudo final sobre o uso de funções de Slater como funções geradoras foi o desenvolvimento de uma receita para atingir o limite Hartree-Fock.

O uso de pseudopotencial foi tentado considerando o método da coordenada geradora. Cálculos usando tal representação para os elétrons do caroço e funções de base gaussianas para representar a função de onda de valência produziu funções peso quase equivalentes às dos cálculos com todos os elétrons. Os íons $C_6H_4Br^-$ e CaF_2 foram estudados e forneceram resultados em acordo com evidências experimentais ou cálculos *ab initio* mais rigorosos.

Um novo método foi desenvolvido para melhorar conjuntos de base convencionais incluindo funções de polarização. O conjunto de base 6-31G foi modificado e usado para descrever algumas propriedades de $HCN\cdots HCN$ em nível Hartree-Fock. Os resultados destes cálculos foram usados como referencial para analisar o desempenho de diferentes procedimentos para incluir funções de polarização e simultaneamente satisfazer o teorema de Hellmann-Feynman.

Uma correlação entre o método da coordenada geradora e a teoria do funcional de densidade foi investigada. Uma pequena revisão foi apresentada e alguns resultados para sistemas atômicos mostraram que é possível obter funções em nível de TFD com excelente concordância com as funções peso obtidas a nível Hartree-Fock. Um aspecto interessante foi a possibilidade de investigar o efeito de correlação eletrônica nas funções peso, comparando-se os resultados aos dos métodos Hartree-Fock e da TFD.

Paralelismo foi testado nos cálculos de integrais de repulsão eletrônica. Embora a melhora do desempenho seja quase óbvia, foi observado que a expansão aleatória do número de CPUs não necessariamente fornece o melhor desempenho dos cálculos.

Abstract

The Generator Coordinate Method (GCM) has proved to be a powerful tool in the development or design of basis sets. The basic assumption of this model is to consider the mono-electronic functions as an integral transform

$$\psi(1) = \int f(\alpha)\phi(\alpha, 1)d\alpha$$

where $f(\alpha)$ and $\phi(\alpha, 1)$ are the weight function and the generator function, respectively and α the generator coordinate. A necessary and sufficient condition to use the GCM is the existence of the weight functions. Tests in atoms and molecules using Gaussian functions have shown that the weight functions must be smooth, continuous and tend to zero at the extremities. The objective of this work is to test and analyze the characteristics of the weight functions in six different studies: a) the use of Slater functions as generator functions, b) a study of the stability of structures of $C_6H_4Br^-$ ions using all electrons and pseudopotential *ab initio* calculations, c) the analysis of the geometry of CaF_2 , d) the development of a new procedure to improve conventional basis sets using $HCN \cdots HCN$ as a test case, e) to investigate a possible correlation between GCM and the Density Functions Theory (DFT), and f) the use of parallelism to satisfy the efficiency of calculations using DFT.

Calculations for atoms and diatomic molecules showed a correct description of the weight function using Slater functions. A similarity among different representations of the space of exponents was observed. Tests have shown that representing different regions of the α -space by different generator functions provides a systematic tendency that can be associated with the weight functions. A final study on the use of Slater functions as generator functions was the development of a recipe to reach the Hartree-Fock limit.

The use of pseudopotential was attempted considering the generator coordinate method. Calculations using such representation for the core electrons and Gaussian basis functions to represent the valence wavefunction produced weight functions almost equivalent to the all electron calculations. The $C_6H_4Br^-$ ions and CaF_2 were studied and provided results in agreement with experimental evidences or more rigorous *ab initio* calculations.

A new method was developed to improve conventional basis sets including polarization functions. The 6-31G basis set was modified and used to describe some properties of $HCN \cdots HCN$ at the Hartree-Fock level of theory. The results of these calculations were used as standard to analyze the performance of different procedures to include polarization functions and simultaneously to improve the Hellmann-Feynman theorem.

A correlation between the generator coordinate method and the density functional theory was investigated. A short review was presented and some results for atomic systems showed that it is possible to obtain functions at the DFT level in excellent agreement with the weight functions obtained at the Hartree-Fock level. An interesting aspect was the possibility to investigate the electronic correlation effect on the weight functions comparing results at the Hartree-Fock and DFT methods.

Parallelism was tested in the calculation of electron repulsion integrals. Although the improvement of the performance is almost obvious, it was observed that the random expansion of the number of CPUs does not necessarily provides the best performance of the calculations.

Para

Andréia e Leonardo, pelo carinho, paciência, ...

Ao Seu Nelson, Dona Conceição, Paulo, Zé Luís, Bernadete, Marcelo e Flávia.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Índice	vii
Lista de Tabelas	x
Lista de Figuras	xiii
 Capítulo 1: FUNÇÕES DE SLATER APLICADAS NO MÉTODO DA COORDENADA GERADORA	
1.1 INTRODUÇÃO	2
1.1.1 O MÉTODO DA COORDENADA GERADORA	3
1.1.2 MCG DISCRETIZADO	4
1.2 RESULTADOS	6
1.2.1 REPRESENTAÇÃO DA COORDENADA GERADORA	6
1.2.2 ESTUDO EM ÍONS	14
1.2.3 ANÁLISE DA FUNÇÃO PESO NUM MESMO PERÍODO	14
1.2.4 EFEITO DA CARGA NUCLEAR NUMA SÉRIE ISOELETRÔNICA	18
1.2.5 EFEITO DA CARGA ATÔMICA NA FUNÇÃO PESO (N^+ , N e N^-)	18
1.2.6 COMPARAÇÃO DA FUNÇÃO PESO STO COM GTO	18
1.2.7 ANÁLISE DA FUNÇÃO PESO EM AMBIENTE MOLECULAR	23
1.2.8 RELAÇÕES EMPÍRICAS	23
1.2.9 LIMITE HARTREE-FOCK	29
1.2.10 FUNÇÃO DE SLATER E FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO RADIAL	30
1.2.11 NORMA DA FUNÇÃO PESO	36
1.3 CONCLUSÕES	38
1.4 REFERÊNCIAS	39
 Capítulo 2: ESTUDO TEÓRICO DE ÍONS ISOMÉRICOS	
2.1 INTRODUÇÃO	42
2.2 MÉTODOS COMPUTACIONAIS	43
2.3 RESULTADOS	44
2.3.1 ESTABILIDADE SINGLETE-TRIPLETE PARA HALETOS ARÍNICOS E SEUS ÂNIONS	44
2.3.2 UMA FUNÇÃO DE BASE PARA O ÁTOMO DE Br COM PSEUDOPOTEN- CIAL	45

2.3.3 ANÁLISE DA ESTABILIDADE DE ESTRUTURAS DO $\text{Br}^- \cdots o\text{-BENZINO}$	49
2.4 CONCLUSÕES	55
2.5 REFERÊNCIAS	57
Capítulo 3: INFLUÊNCIA DE FUNÇÕES DE POLARIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES ATÔMICAS DOS ÁTOMOS H E N EM $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$	
3.1 INTRODUÇÃO	60
3.2 DETALHES COMPUTACIONAIS	61
3.2.1 PROCEDIMENTO GERAL PARA MELHORAR CONJUNTOS DE BASE	61
3.2.2 ASPECTOS TEÓRICOS	63
3.2.3 OUTRAS FUNÇÕES DE POLARIZAÇÃO	68
3.2.3.1 CONJUNTOS DE BASE DE POPLE	70
3.2.3.2 FUNÇÕES DE POLARIZAÇÃO DO TIPO HELLMANN-FEYNMAN	70
3.2.3.3 CONJUNTOS DE BASE COM FUNÇÕES DE POLARIZAÇÃO <i>MISTURADAS</i>	71
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
3.4 CONCLUSÕES	80
3.5 REFERÊNCIAS	83
Capítulo 4: ESTUDO DA GEOMETRIA MOLECULAR DO CaF_2	
4.1 INTRODUÇÃO	85
4.2 MÉTODOS	86
4.3 RESULTADOS	87
4.4 CONCLUSÕES	99
4.5 REFERÊNCIAS	100
Capítulo 5: TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE	
5.1 INTRODUÇÃO	103
5.2 METODOLOGIAS	107
5.3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS	111
5.4 RESULTADOS E APLICAÇÕES	113
5.4.1 O MÉTODO DA COORDENADA GERADORA E A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE	116
5.5 CONCLUSÕES	121
5.6 REFERÊNCIAS	122
Capítulo 6: PARALELIZAÇÃO DO CÁLCULO DE INTEGRAIS DE REPULSÃO ELETRÔNICA NO MÉTODO AB INITIO	
6.1 PREFÁCIO	126
6.2 INTRODUÇÃO	126
6.2.1 PARALELIZAÇÃO EM QUÍMICA	127

6.2.1.1 CÁLCULO PARALELIZADO DE INTEGRAIS DE REPULSÃO ELETRÔNICA	128
6.2.1.2 VELOCIDADE DE TRANSMISSÃO DE DADOS: NFS x PARALELISMO	128
6.3 MÉTODO	129
6.4 RESULTADOS	133
6.5 CONCLUSÕES	139
6.6 REFERÊNCIAS	140
CONCLUSÕES FINAIS	141

Capítulo 1

FUNÇÕES DE SLATER APLICADAS NO MÉTODO DA COORDENADA GERADORA

Nelson H. Morgon e Rogério Custodio

Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
13081-970 - Campinas, São Paulo, Brasil - CP 6154.

J. R. Mohallem

Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)
30161-000 - Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil - CP 702.

1.1 INTRODUÇÃO

O estudo de um sistema dentro do formalismo da Química Quântica pode ser caracterizado basicamente pelas seguintes etapas:

- (1) descrição do sistema pelo operador hamiltoniano (\hat{H}),
- (2) definição da função de onda tentativa Ψ , empregada na solução da Equação de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

- (3) e utilização do método variacional para minimizar a energia total do sistema com respeito a variações nos parâmetros contidos em Ψ

$$\tilde{E} = \int \Psi^* \hat{H}\Psi d\tau / \int \Psi^* \Psi d\tau \quad (2).$$

O hamiltoniano completo inclui os operadores de energia cinética eletrônica e nuclear, interações eletrostáticas entre partículas carregadas e interações entre todos os momentos magnéticos devido aos movimentos orbital e de spin dos núcleos e elétrons; além da variação de massa causada por efeitos relativísticos. Na prática, no entanto, freqüentemente não se utiliza este hamiltoniano completo para um sistema qualquer. Para facilitar o tratamento matemático, aproximações e simplificações são consideradas. Movimentos nucleares (aproximação de Born-Oppenheimer) e efeitos relativísticos são ignorados, juntamente com todas as interações magnéticas (exceto quando há interesse no estudo de acoplamento de spin)¹. Neste quadro, um dos principais métodos utilizado no estudo de estruturas eletrônicas de átomos e molécula, dentro da teoria do orbital molecular, é o método Hartree-Fock (HF).

A função de onda HF é formalmente incapaz de descrever o movimento correlacionado dos elétrons, isto é, em um sistema de N elétrons ao invés do movimento de cada elétron sofrer a influência individual dos N-1 elétrons restantes, ele movimenta-se no campo potencial gerado por esses N-1 elétrons. Métodos sofisticados, denominados pós-HF, são empregados para corrigir esta distorção do método Hartree-Fock, introduzindo efeitos de correlação eletrônica, como: CI (Método de Interação de Configuração), MCSCF (Método Multiconfiguracional de Campo Auto-Consistente), MBPT (Teoria de Perturbação de Muitos Corpos), GVB (Teoria da Ligação de Valência Generalizada), entre outros². Um outro efeito não considerado pelo método HF é o efeito relativístico. Este efeito é importante em sistemas contendo átomos pesados, principalmente metais de transição. Entretanto, o ponto de partida para se obter um bom cálculo HF e a partir daí introduzir correções, está na escolha de uma função de base adequada ao sistema em estudo. Na definição da qualidade do conjunto de funções de base, o Método da Coordenada Geradora (MCG) tem mostrado ser uma ferramenta de grande utilidade. Este método foi amplamente empregado em física nuclear nos últimos 30 anos³ e tem tido grande desenvolvimento e aplicação no estudo de propriedades eletrônicas de sistemas atômicos e moleculares nos últimos 10 anos⁴⁻²⁰.

1.1.1 O MÉTODO DA COORDENADA GERADORA

O MCG sugere que uma função onda tentativa pode ser descrita pela transformada integral^{21,22}

$$\psi(\mathbf{r}) = \int_0^{\infty} \phi(\mathbf{r}, \alpha) f(\alpha) d\alpha \quad (3),$$

onde $\phi(\mathbf{r}, \alpha)$ são funções denominadas de funções geradoras, $f(\alpha)$ funções peso desconhecidas, devendo ser determinadas de modo a minimizar a energia total do sistema no espaço da coordenada geradora α e \mathbf{r} as coordenadas espaciais. Se α for o único parâmetro variacional, então o conhecimento da função peso $f(\alpha)$ torna a função de onda $\psi(\mathbf{r})$, através da resolução da Eq. (3), independente de qualquer outro parâmetro²³.

Em testes para sistemas atômicos e poliatômicos têm-se verificado com funções geradoras do tipo gaussianas (GTO), que as funções peso existem e apresentam contornos suaves, comportamento regular⁸ e tendem a zero nas extremidades. A existência da função peso é condição necessária para que a Eq. (3) seja solução do conjunto de equações integrais que definem o método variacional da coordenada geradora, as equações de Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHW-HF)⁵

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4),$$

onde S e F são respectivamente os núcleos (*kernels*) de recobrimento e de Fock.

Diante de dificuldades para a resolução analítica da Eq (4), utiliza-se tratamento numérico a partir de um espaço discreto definido. Se a resolução numérica da Eq. (4) com a função geradora ϕ não fornecer a função peso com as características descritas anteriormente, o MCG torna-se apenas uma repetição dos orbitais *even-tempered* (ET)²¹ introduzidos por Ruedenberg *et alli*^{24,25}. Tais conjuntos de base podem ser utilizados e facilmente melhorados nas regiões internas e de valência. A idéia original foi baseada muito mais na observação de conjuntos de base convencionais do que como uma consequência de modelos teóricos. Uma investigação posterior de Feller e Ruedenberg²⁶ sugeriu uma possível correlação entre os conjuntos de base *even-tempered* e a integração numérica de uma transformada integral sobre funções gaussianas. Entretanto nenhuma conexão foi estabelecida entre as bases *even-tempered* e o MCG.

A aplicação de funções gaussianas no método GHW-HF mostrou que os conjuntos de base *even-tempered* podem ser reconhecidos como integração numérica das equações GHW-HF^{15,16}. Estes estudos forneceram suporte teórico para métodos como os dos conjuntos de base *even-tempered* e permitiram o desenvolvimento de técnicas para modelar, melhorar e corrigir deficiências na região de valência de conjuntos de bases convencionais (como: 6-31G, 3-21G e outros) em qualquer nível de precisão desejável em energia¹⁵⁻²⁰. É possível também analisar a função peso de um modo simples e sistemático, o que facilita muito as adequações acima. Os resultados utilizando-se funções gaussianas naturalmente estimularam a investigação de outras funções geradoras. Funções de Slater (STO) são o segundo tipo de função de base mais empregado em cálculos de mecânica quântica e permitem uma descrição mais adequada dos sistemas eletrônicos. Seu uso mais restrito comparado com funções gaussianas é devido a bem

conhecida facilidade no cálculo de integrais multieletrônicas com funções GTO. Contudo, a descrição precisa da função de onda com um número pequeno de funções STO, principalmente na região próxima ao núcleo, tem encorajado seu uso como conjunto de base, por exemplo em cálculos envolvendo espaço de momento²⁷. Outra indicação da importância das funções STO pode ser observada nas freqüentes tentativas em se desenvolver algoritmos mais eficientes para o cálculo de integrais multieletrônicas²⁸⁻³¹. Existem ainda dúvidas se tais funções de base podem ser empregadas como solução das equações GHW-HF⁸. Para isto estabeleceu-se como **objetivo deste trabalho** estudar sistematicamente sistemas atômicos e moleculares, afim de analisar o comportamento das funções pesos correspondentes, empregando-se diferentes procedimentos de discretização, na tentativa de estabelecer se a combinação linear dos coeficientes dos orbitais atômicos (função peso) pode ser identificada como solução das equações GHW-HF ou se são apenas os coeficientes convencionais do método de Rayleigh-Ritz. Método onde ψ é expandida numa combinação linear de funções de base, cujos coeficientes da expansão são determinados pela solução de uma equação secular e apresentam comportamento aleatório.

1.1.2 MCG DISCRETIZADO

Para alguns sistemas simples, como o átomo de hidrogênio, é possível obter-se a solução analítica da Eq. (4)⁴. No entanto, para sistemas multieletrônicos deve-se lançar mão de soluções numéricas. No método de discretização integral (DI), esta solução é feita através da escolha apropriada de um conjunto discreto de pontos no espaço da coordenada geradora¹⁵. A função peso obtida deve possuir algumas propriedades, como a de ter norma convergente, ou seja, ser quadraticamente integrável. Neste trabalho, o cálculo desta propriedade baseia-se no trabalho de Chattopadhyay *et alli*³². Este método sugere que a norma das funções peso no espaço discretizado pode ser representada por

$$\int |f_{i,k}(\alpha_k)|^2 d(\alpha_k) \approx \sum_{n, \lambda_{n,k} \neq 0}^N \frac{|C'_{i,n,k}|^2}{\lambda_{n,k}} < +\infty \quad (5),$$

onde $C'_{n,k}$ são os coeficientes de expansão da base ortonormal com simetria k . N é o número de pontos usados na discretização de α_k e λ_n os autovalores obtidos como solução da equação

$$\sum_{j=1}^N S_k(\alpha_i, \beta_j) u_{i,n,k} = \lambda_{n,k} u_{i,n,k} \quad (6)$$

sendo $\lambda_{n,k}$ e $u_{i,n,k}$ os autovalores e autovetores da matriz $S_k = S_k(\alpha_i, \beta_j)$.

A discretização da Eq (3) pode ser também representada pela correlação direta entre a função peso discretizada $[f(\alpha)]$ e a combinação linear não-ortogonal dos coeficientes dos orbitais atômicos¹¹. A representação da i -ésima função monoelétrica sobre os M núcleos e as K simetrias das funções atômicas ϕ_{ik} é

$$\psi_i(1) = \sum_m^M \sum_k^K \int_0^\infty \phi_{ik}(1, \alpha_{mk}) f_{imk}(\alpha_{mk}) d\alpha_{mk} = \sum_m^M \sum_k^K \int_0^\infty F_{imk}(\alpha_{mk}) d\alpha_{mk} \quad (7a).$$

Discretizando-se a integral acima no espaço de N pontos, tem-se

$$\psi_i(1) \approx \sum_{n=1}^N W_n(\alpha_{mkn}) \cdot F_{imkn}(\alpha_{mkn}) = \sum_n C_{imkn} \phi_{ik}(\alpha_{mkn}) \quad (7b),$$

onde o $W_n(\alpha_{mkn})$ é o peso associado à técnica de quadratura empregada na integração numérica. Uma analogia com $\Delta\alpha$ pode ser visto na Fig. 1. Assim, em analogia às Eqs. (7a) e (7b), pode-se sugerir que

$$C_{imkn} = \Delta\alpha_{mkn} \cdot f_{imkn}(\alpha_{mkn}) \quad (7c),$$

onde a representação da função peso pode ser associada aos coeficientes de expansão dos orbitais moleculares em termos dos orbitais atômicos.

A equação acima sugere que uma notação deveria ser empregada para identificar as funções peso. Neste trabalho empregou-se a notação $q(A,B)$, onde q representa a função peso, A o orbital molecular e B o centro nuclear que está sendo analisado. Por exemplo, $s(1\sigma_g, O)$ representa a função peso s do orbital molecular $1\sigma_g$ no núcleo de oxigênio da molécula que está sendo estudada.

O conjunto de discretização tem sido definido por três parâmetros: um valor inicial (Ω_o), um incremento ($\Delta\Omega$) e o número de funções de base usadas (N), que originam o espaço da coordenada geradora dado genericamente pela seqüência

$$\alpha_i = a_{(k)} \cdot b_{(k)}^{(i-1)} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad e \quad k = s, p, d, \dots \quad (8),$$

onde os parâmetros a e b podem ser representados de diversas variações. Tem surgido na

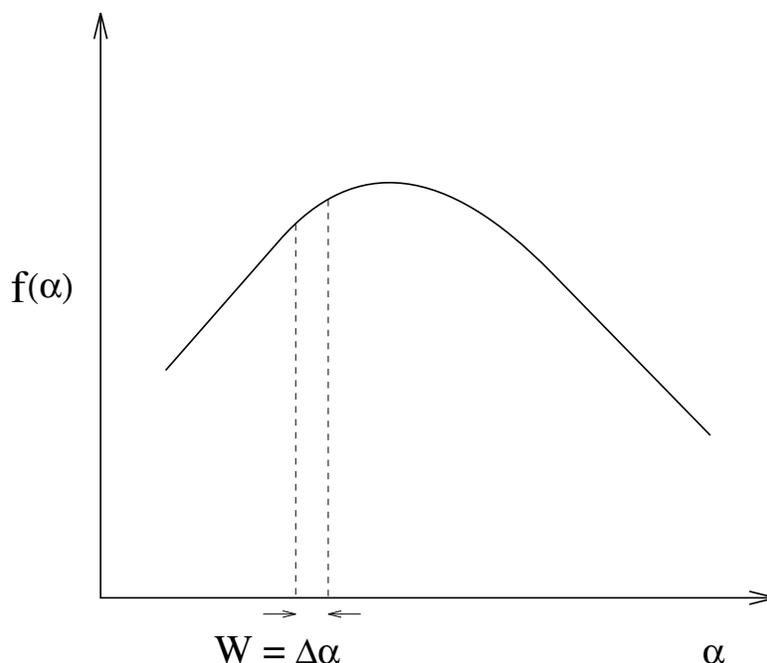


Figura 1. Integração numérica da função peso em termos da coordenada geradora α .

literatura representações distintas para α . Entre estas variações podem ser citadas, o que denomina-se neste trabalho, por representação exponencial, onde os parâmetros de discretização são dados por $a_{(k)} = e^{\Omega_o^{(k)}}$ e $b_{(k)} = e^{(i-1)\cdot\Delta\Omega^{(k)}}$ e representação geométrica (ou *even-tempered*) para $a'_{(k)} = \Omega'_o{}^{(k)}$ e $b'_{(k)} = \Delta\Omega'^{(k)*}$. Fazendo-se uma análise matemática das expressões colocadas acima, observa-se que existe um vínculo entre elas. Considere-se que para $a_{(k)} = e^{\Omega_o^{(k)}}$ e $a'_{(k)} = \Omega'_o{}^{(k)}$ existe o parâmetro que pode ser representado por $\Omega'_o{}^{(k)} = e^{\Omega_o^{(k)}}$ e para $b'_{(k)} = \Delta\Omega'^{(k)}$ e $b_{(k)} = e^{(i-1)\cdot\Delta\Omega^{(k)}}$ tem-se $\Delta\Omega'^{(k)} = e^{(i-1)\cdot\Delta\Omega^{(k)}}$. Isto sugere que não existe diferença entre estas representações. Esta identidade entre ambas representações será demonstrada numericamente posteriormente.

A procura do conjunto de parâmetros discretizados ótimo, dentro da exatidão desejada, seguiu o procedimento descrito na Ref. [15], empregando-se o método SIMPLEX³³ adaptado aos programas ATOMSCF³⁴ (para átomos e funções de bases STO), ALCHEMY II³⁵ (para moléculas e funções de bases STO) e GAUSSIAN/92³⁶ (para funções de bases GTO). Embora mais do que uma propriedade possa ser otimizada simultaneamente, utilizou-se a energia total como critério de minimização. A esta técnica denominou-se Discretização Integral Otimizada (DIO).

1.2 RESULTADOS

1.2.1 REPRESENTAÇÃO DA COORDENADA GERADORA

A Tabela I mostra os valores de energia total para átomos multieletrônicos no estado fundamental, calculados com conjunto de base exponencial otimizado (DIO), com conjunto de base não otimizado (DI) de da Costa *et alli*⁷ e resultados com conjunto de base STO de Bunge *et alli*³⁷. O tamanho dos conjuntos de base com DIO para o primeiro e segundo períodos da tabela periódica foi escolhido para manter similiaridade com o conjunto DI, embora resultados com a mesma qualidade possam ser obtidos com conjuntos de bases mais reduzidos. A diferença entre DIO e DI é que os parâmetros de discretização para o primeiro método foram determinados pela aplicação de um técnica de otimização, enquanto que no segundo caso definiu-se os mesmos parâmetros observando-se o comportamento das funções peso e o critério de mínimo de energia. A Tabela I mostra que a aplicação da técnica de otimização fornece melhores energias total do que a procura manual dos parâmetros de discretização. Vale ressaltar que os resultados para DI foram obtidos através do mesmo conjunto de parâmetros para todos os átomos (base universal). O ajuste para cada átomo usando-se uma escolha manual criteriosa permite a obtenção de valores de energia com excelente precisão, comparados aos obtidos por DIO ou aos de Bunge *et alli*³⁷.

Como visto anteriormente, verificou-se que existe uma equivalência nas diferentes representações para $\{\alpha\}$. Em termos numéricos, utilizando-se o átomo de Ne como modelo, verifica-se através da Tabela II, que a otimização dos parâmetros de discretização leva a praticamente o mesmo valor de energia. Se houver tentativas de determinar os parâmetros de

*onde o apóstrofo está sendo colocado apenas para diferenciar as representações exponencial e geométrica.

Tabela I - Energia Hartree-Fock do estado fundamental (em u.a.) de átomos multieletrônicos usando-se o método da discretização integral otimizado (DIO) e não otimizado (DI) e resultados da literatura.

Átomo	Base (DIO)	E (DIO)	E (DI) ^a	E ^b
He (¹ S)	10s7p	-2,8616799	-2,8616793	-2,861679993
Li (² S)	10s7p	-7,4327265	-7,4327040	-7,432726924
Be (¹ S)	10s7p	-14,573022	-14,573014	-14,57302313
B (² P)	10s7p	-24,529061	-24,528967	-24,52906069
C (³ P)	10s7p	-37,688617	-37,688603	-37,68861890
N (⁴ S)	10s7p	-54,400933	-54,400919	-54,40093415
O (³ P)	10s7p	-74,809400	-74,809359	-74,80939840
F (² P)	10s7p	-99,409322	-99,409150	-99,40934928
Ne (¹ S)	10s7p	-128,54708	-128,54681	-128,5470980
Na (² S)	10s7p	-161,85886	-161,85885	-161,8589113
Mg (¹ S)	10s7p	-199,61460	-199,61435	-199,6146361
Al (² P)	10s7p	-241,87654	-241,87309	-241,8767070
Si (³ P)	10s7p	-288,85420	-288,85350	-288,8543622
P (⁴ S)	10s7p	-340,71862	-340,71858	-340,7187806
S (³ P)	10s7p	-397,50475	-397,50466	-397,5048955
Cl (² P)	10s7p	-459,47845	-459,48117	-459,4820719
Ar (¹ S)	10s7p	-526,81738	-526,81519	-526,8175122
Fe (⁵ D)	11s6p5d	-1262,4430	-	-1262,443656
Ge (³ P)	11s6p5d	-2075,2686	-	-2075,359726
Sr (¹ S)	11s6p5d	-3131,5108	-	-3131,545674
Te (³ P)	11s6p5d	-6610,9578	-	-6611,784043
Xe (¹ S)	11s9p5d	-7232,0963	-	-7232,138349
	15s12p6d	-7232,1315	-	-

^aconjunto de funções de base universal 10s7p⁷.

^bconjunto de funções de base Hartree-Fock³⁷.

discretização de uma representação em termos dos parâmetros de outra representação verifica-se uma proximidade muito grande entre os valores otimizados de uma série em relação aos valores calculados com parâmetros otimizados da outra série. As pequenas diferenças encontradas podem ser justificadas em termos de erros numéricos durante o processo de otimização.

Embora obtenha-se energias precisas, deve-se certificar se os coeficientes das funções de onda não são apenas coeficientes erráticos do método variacional de Rayleigh-Ritz. Isto pode ser feito analisando-se o comportamento das funções peso para estes sistemas e verificar se as

Tabela II - Conjuntos de parâmetros de discretização e energia total (em u.a.) para o átomo de Ne, empregando-se o método DIO, conjuntos de base STO e representações exponencial e geométrica para o conjunto α .

Parâmetros	$\alpha_i = e^{\Omega_o + (i-1) \cdot \Delta\Omega}$	$\alpha_i = \Omega'_o \cdot \Delta\Omega^{(i-1)}$
$\Omega_o^{(s)}$	0,4448	1,5813
$\Delta\Omega^{(s)}$	0,3104	1,3603
N (s)	10	10
$\Omega_o^{(p)}$	-0,0083	0,9939
$\Delta\Omega^{(p)}$	0,5372	1,7075
N (p)	7	7
Energia	-128,54709712	128,54709714

mesmas apresentam um comportamento regular, contínuo e convergente.

Os desenhos das funções peso dos orbitais atômicos dos átomos leves H, He, Li, Be e B são apresentados na Fig. 2. Os gráficos da Fig. 2 foram obtidos a partir da otimização de um conjunto de parâmetros de discretização definido pelo conjunto de funções de base 10s7p e construído através da expressão exponencial [Eq. (8) com $a_{(k)} = e^{\Omega_o^{(k)}}$ e $b_{(k)} = e^{(i-1) \cdot \Delta\Omega^{(k)}}$]. As funções de simetria s foram representadas por orbitais do tipo $1s$, as de simetria p por $2p$. As Figs. 2(e) e 2(f) diferenciam-se apenas quanto ao conjunto de parâmetros de discretização para o átomo de B e foram colocadas para mostrar que podem existir mais do que um conjunto que satisfaça as propriedades da função peso, fornecendo-se aproximadamente a mesma precisão em energia. Todas as funções peso apresentam as características mencionadas acima, diferenciando-se apenas quanto à forma e ao espaço de representação. No caso do átomo de B observa-se comportamento análogo das diversas funções peso, independentemente dos conjuntos de parâmetros de discretização. As funções de base tendem a se adequar de tal modo a minimizar a energia total do sistema. Os conjuntos de base neste caso, foram gerados a partir dos parâmetros de discretização: $\Omega_o^{(s)} = -0,93$; $\Delta\Omega^{(s)} = 0,41$; $\Omega_o^{(p)} = -1,18$; $\Delta\Omega^{(p)} = 0,56$ e energia de -24,529061 u.a. para a Fig. 2(e) e $\Omega_o^{(s)} = -1,41$; $\Delta\Omega^{(s)} = 0,73$; $\Omega_o^{(p)} = -1,28$; $\Delta\Omega^{(p)} = 0,63$ e energia de -24,528940 u.a. para a Fig. 2(f).

Enquanto que as funções de base de Slater empregadas na Ref. [37] e utilizadas para atingir-se o limite Hartree-Fock (última coluna à direita da Tabela I) possuem números quânticos principal diferentes para um conjunto de orbitais de mesma simetria, os métodos DIO e DI empregam para uma mesma simetria orbital, conjuntos de primitivas com o menor número quântico principal desta simetria. Assim, por exemplo, no conjunto de base de Bunge *et al*^{37,38} as funções de base de simetria s no átomo de boro são representadas por (1s, 1s, 3s, 3s, 2s, 2s e

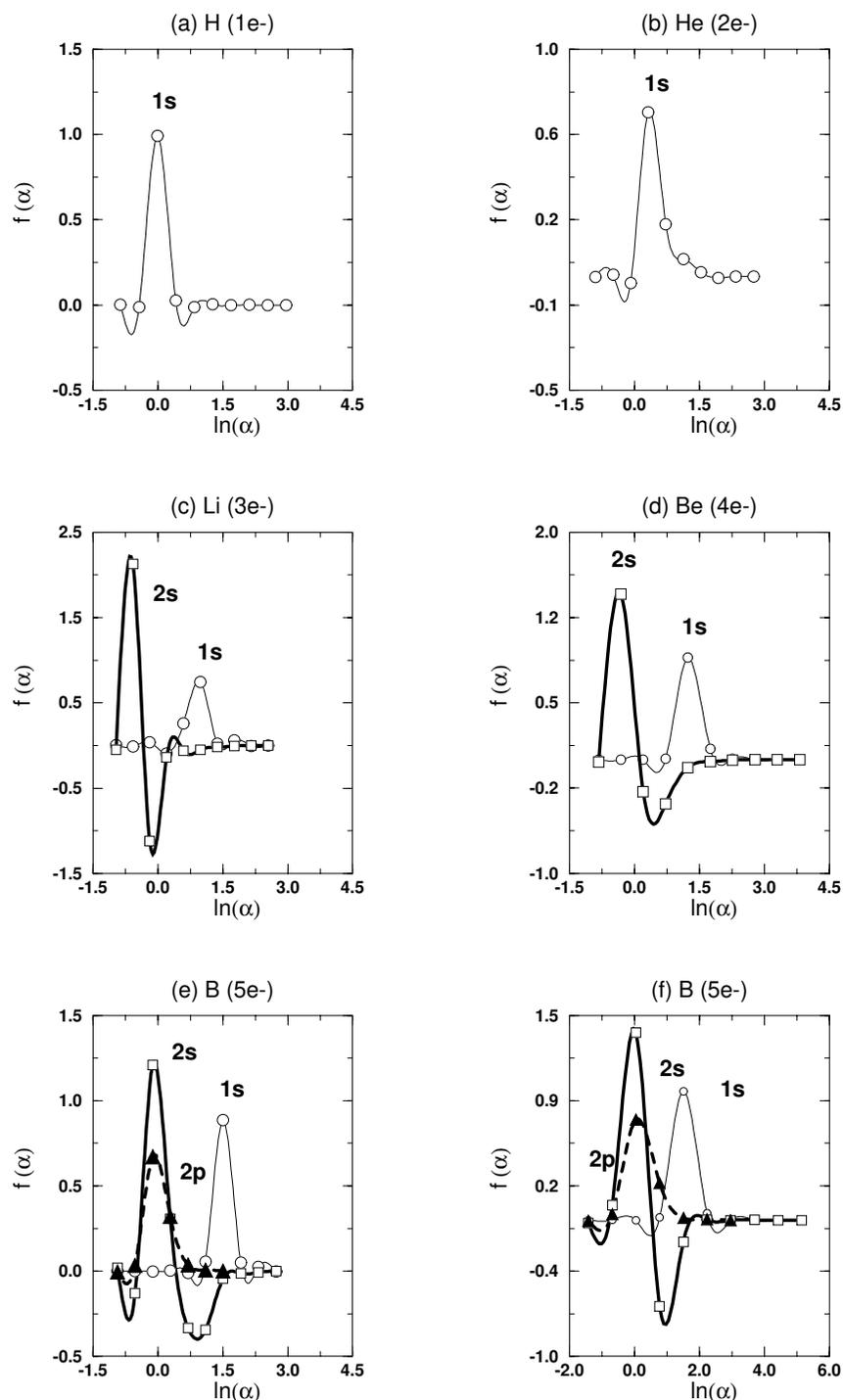


Figura 2. Desenhos das funções peso dos orbitais atômicos dos sistemas: (a) H, (b) He, (c) Li, (d) Be, (e) e (f) B obtidas a partir de conjuntos de base 10s7p empregando-se o método DIO e representação exponencial de α . Para o átomo de B os parâmetros Ω_o e $\Delta\Omega$ são diferentes nos gráficos 2(e) e 2(f).

2s). Em DIO e DI todos os orbitais de simetria s podem ser representados pela função geradora $1s$, todos os de simetria p , por $2p$, e assim por diante, embora outras representações possam ser utilizadas também no MCG e serão discutidas posteriormente. Assim, além de diferentes variações para a seqüência que define o conjunto da coordenada geradora, pode-se também utilizar diferentes representações para as bases primitivas, como se faz nos métodos convencionais, isto é, particionar o espaço dos conjuntos de base em regiões de diferentes tipos de orbitais. A Fig. 3 mostra um estudo interessante para o átomo de C considerando-se variações na representação da função geradora. Utilizou-se um conjunto de base $10s7p$ obtido a partir de séries exponencial e geométrica e diferentes representações para as funções geradoras. As Figs. 3(a) e 3(b) mostram as funções peso obtidas a partir de 10 funções primitivas do tipo s representadas por funções geradoras $1s$ e as 7 funções primitivas do tipo p representadas por funções geradoras $2p$. Nas Figs. 3(c) e 3(d) há uma separação no conjunto de funções primitivas do tipo s , onde a representação dos orbitais atômicos $1s$ e $2s$ é feita por 5 funções geradoras $1s$ e $2s$, respectivamente. Esta divisão no espaço da coordenada geradora nestes sistemas não influencia o comportamento da função peso, embora para átomos pesados tenha importância significativa, como será mostrado adiante.

Até este ponto, não há dificuldade em entender-se a simbologia utilizada para representar os conjuntos de funções de base. Para facilitar este entendimento em casos mais complexos, adotou-se neste trabalho, a seguinte nomenclatura: conjunto de base $[10(1s)][7(2p)]$ indica que existem 10 funções de base primitivas de simetria s obtidas por um único *mesh* s e estão sendo representadas pela função geradora mais interna desta simetria, no caso $1s$. As 7 funções primitivas p são dadas pelo *mesh* p obtidas a partir da função geradora $2p$. O uso dos $[]$ indica que o *mesh* daquela simetria está sendo otimizado. Uma representação alternativa em situações onde não existem dúvidas é dada por $10(1s)7(2p)$ ou simplesmente $10s7p$. Havendo separação na composição do conjunto de primitivas por diferentes funções geradoras, o número de primitivas é seguido da representação da função geradora, assim o conjunto de base com 10 primitivas do tipo s e 7 do tipo p , tendo sido separadas as funções s em 5 funções geradoras $1s$ e 5 $2s$, a representação fica $[5(1s)5(2s)][7(2p)]$ ou $5(1s)5(2s)7(2p)$, ou ainda $5(1s)5(2s)7p$.

Em analogia às representações convencionais dos conjuntos de base que dividem o espaço dos expoentes destas funções em diferentes representações ($1s$, $2s$, $2p$, $3s$, ...) e seguindo o procedimento acima, um estudo feito para o átomo de Na permite visualizar através da Fig. 4 os contornos suaves das funções peso para seus respectivos orbitais atômicos. Para o conjunto de 10 funções do tipo s empregou-se 4 funções geradoras $1s$, 4 $2s$ e 2 $3s$. Para as 7 funções do tipo p , utilizou-se orbitais $2p$. Seguindo a simbologia adotada tem-se, $[4(1s)4(2s)2(3s)][7(2p)]$. O espaço de α foi representado pela seqüência geométrica. Este procedimento fez-se necessário em virtude da dificuldade de obtenção do comportamento correto da função peso. Observou-se que sem este grau variacional maior na divisão da representação das bases primitivas, átomos do terceiro período (Na a Ar), apresentam problemas de dependência linear que afetam o desenho da função peso. Contudo tais problemas podem ser contornados dando-se maior flexibilidade ao conjunto de base, dividindo-se as funções de base em diferentes tipos de funções geradoras como descrito para o sódio. Para os átomos do 1º e 2º períodos, observou-se que não existe diferença significativa entre dividir ou não as funções de base em diferentes funções geradoras.

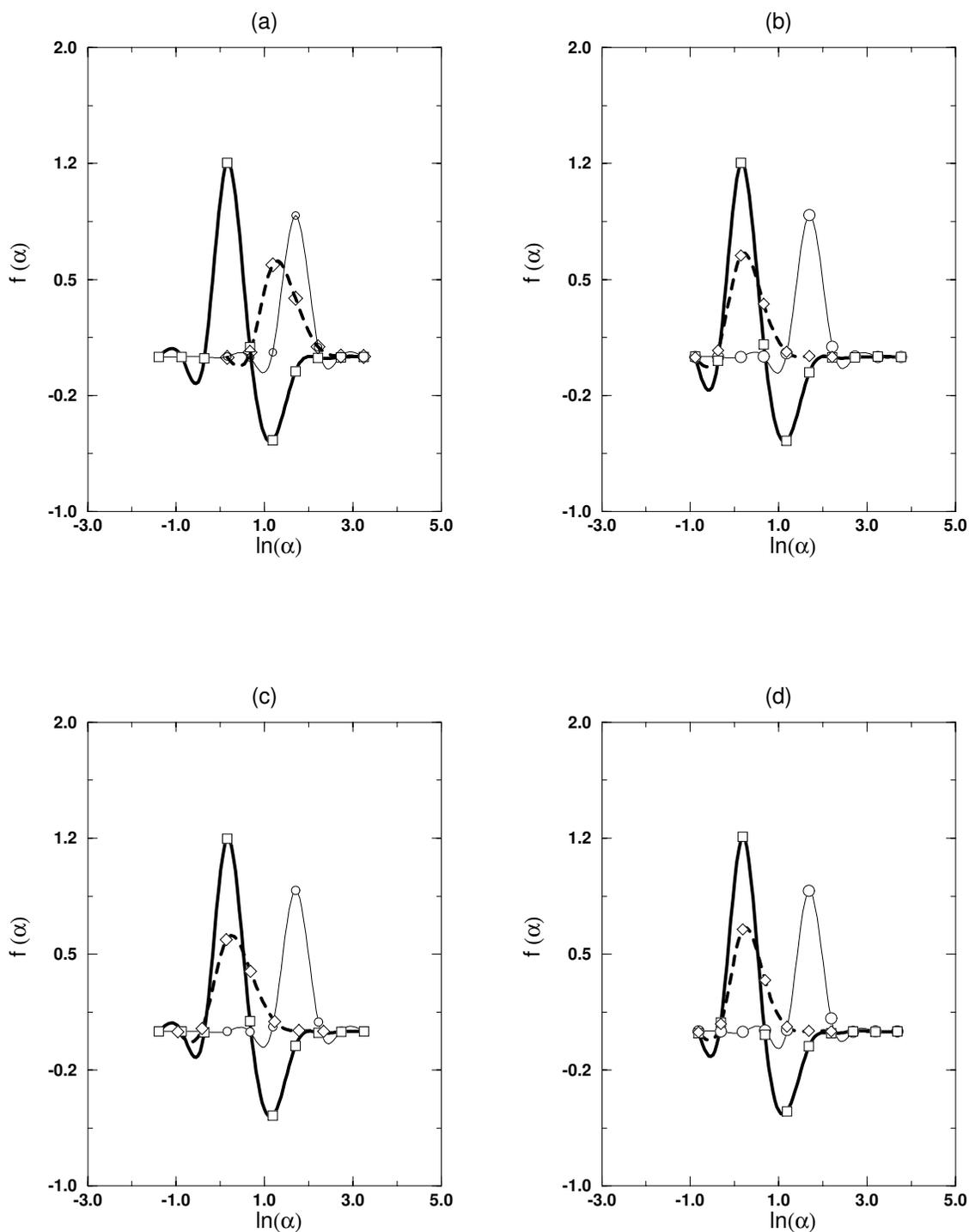


Figura 3. Desenhos das funções peso dos orbitais atômicos do C obtidas a partir de conjuntos de base com 10 funções do tipo s e 7 do tipo p , (a) e (b) $10(1s)7(2p)$ e (c) e (d) $5(1s)5(2s)7(2p)$, empregando-se o método DIO com representação exponencial (a) e (c) e geométrica para (b) e (d).

Tabela III - Conjuntos de parâmetros de discretização e energias (em u.a.) correspondentes para o átomo de carbono, empregando o método DIO, conjuntos de base STO e diferentes representações para o conjunto α .

Parâmetros	EXP ^a 10s7p	EXP 5(1s)5(2s)7p	GEOM ^b 10s7p	GEOM 5(1s)5(2s)7p
$\Omega_o^{(s)}$	-0,8784	-0,8080	25,8198	25,8197
$\Delta\Omega^{(s)}$	0,5171	0,4994	0,5968	0,5968
$\Omega_o^{(p)}$	-1,0064	-0,9928	10,3141	10,3141
$\Delta\Omega^{(p)}$	0,5987	0,5968	0,5779	0,5779
Energia	-37,688616	-37,688610	-37,688614	-37,688616

^aEXP: $\alpha_i = e^{\Omega_o + (i-1) \cdot \Delta\Omega}$.

^bGEOM: $\alpha_i = \Omega_o \cdot \Delta\Omega^{(i-1)}$.

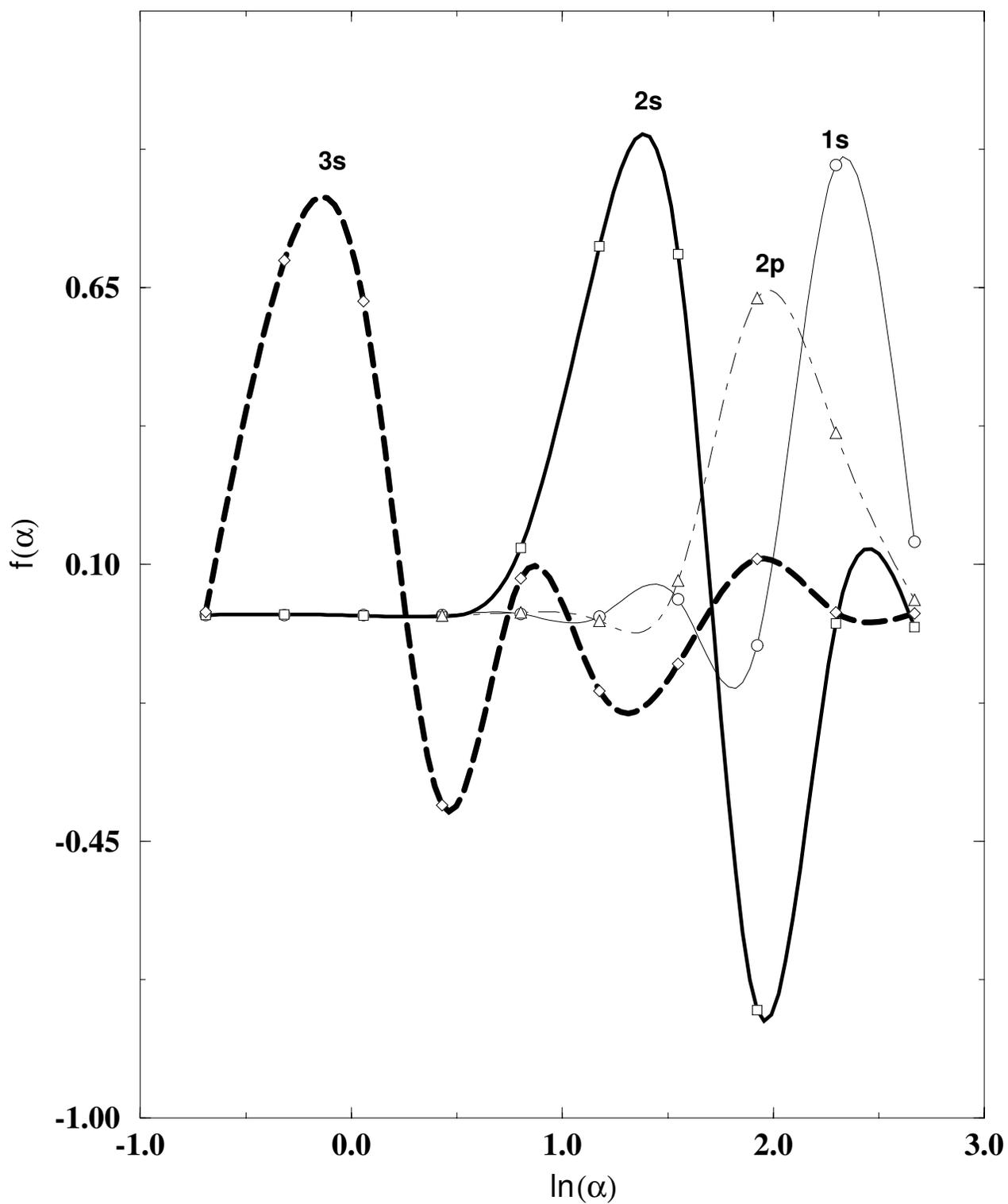


Figura 4. Desenhos das funções peso dos orbitais atômicos do Na utilizando-se conjuntos de base 4(1s)4(2s)2(3s)7p, representação geométrica e diferentes tipos de funções geradoras.

Para átomos mais pesados como o xenônio, efeitos de dependência linear são mais frequentemente observados. Uma solução para minimizar isto, foi representar orbitais de mesma simetria por diferentes *meshes*; assim, enquanto para o átomo de neônio, todos os orbitais *s* foram obtidos através de um único *mesh*; para o Xe otimizou-se simultaneamente 5 *meshes* *s* (1s, 2s, 3s, 4s e 5s), com 3 funções primitivas para cada função geradora. Contrariamente ao que já foi feito acima, neste caso não representou-se apenas o *mesh* *s* por diferentes funções geradoras (1s, 2s, ...). Os orbitais *p* e *d* foram obtidos através de *meshes* únicos, porém o espaço *p* foi dividido em: 2 funções geradoras do tipo 2p, 2 de 3p, 2 de 4p e 3 de 5p e *d* em: 2 de 3d e 3 de 4d ou esquematicamente [3(1s)][3(2s)][3(3s)][3(4s)][3(5s)][2(2p)2(3p)2(4p)3(5p)][2(3d)3(4d)]. Isto possibilitou uma definição mais clara das funções peso, embora em termos de energia não observou-se mudanças significativas comparadas a outras representações. Se desejar uma separação mais rigorosa, deve-se fazer ortogonalização de Schmidt³⁹. As funções peso *s* obtidas para o átomo Xe são apresentadas na Fig. 5. Elas mostram um comportamento regular bem definido e não oscilatório. As funções peso dos orbitais *p* e *d* possuem também descrição correta. Através dos máximos das funções peso observa-se nitidamente regiões de atuação de cada orbital, como por exemplo o máximo da função peso 1s localiza-se na região mais interna (expoentes maiores). O contorno suave que as funções peso apresentam só foi conseguido quando se deu maior flexibilidade ao conjunto de funções de base, com isto eliminou-se os problemas de dependência linear e oscilações.

1.2.2 ESTUDO EM ÍONS

A eficiência do MCG não se dá apenas para átomos neutros, mas também entre cátions e ânions. Pela Tabela IV, empregando-se conjuntos variáveis com apenas uma função geradora (1s), observa-se resultados muito bons em energia para alguns sistemas neutros e iônicos. Com conjuntos variáveis de base, uma análise para sistemas com 2, 3 e 4 elétrons, mostra grande correlação com os resultados obtidos empregando-se bases STO estendidas de Clementi e Roetti⁴⁰. A descrição analítica das funções peso para os orbitais 1s e 2s destes sistemas mostram as mesmas características observadas para os sistemas neutros. Observa-se pela Tabela IV a fácil saturação em energia com conjuntos de base limitados. Sistemas aniônicos que geralmente são problemáticos são bem descritos pelo MCG.

1.2.3 ANÁLISE DA FUNÇÃO PESO NUM MESMO PERÍODO

Na Fig. 6 encontram-se funções peso para alguns átomos do 2º período da tabela periódica (C a Ne). Fazendo-se apenas uma análise qualitativa deste comportamento, observa-se que:

- (1) as funções peso dos orbitais 1s e 2s possuem seus máximos ligeiramente deslocados para a região mais interna do átomo, o que pode ser interpretada como um efeito causado pela atração núcleo-elétron. Estes orbitais aproximam-se mais do núcleo com o aumento da carga nuclear. Daí a necessidade da descrição mais adequada nesta região (α maiores);

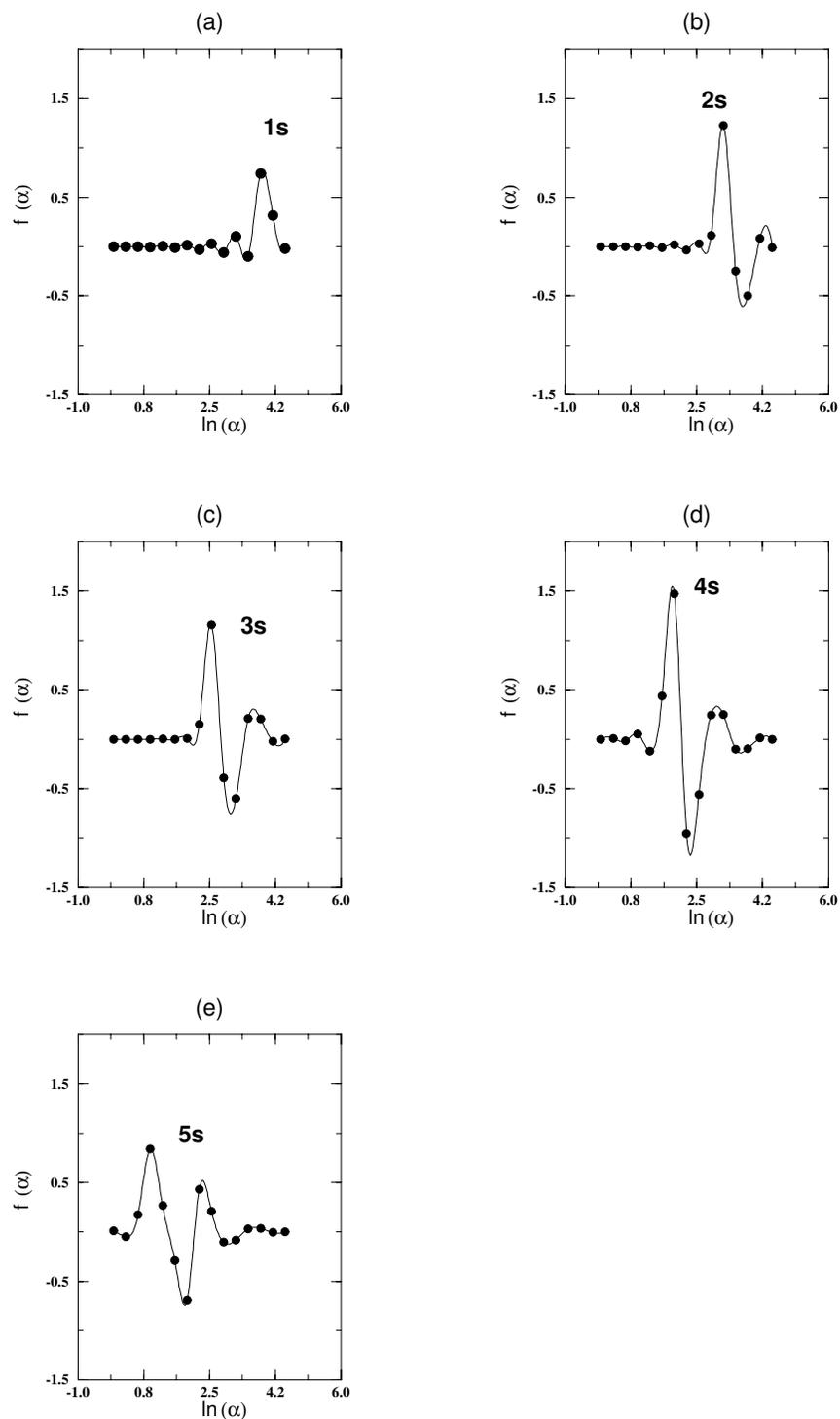


Figura 5. Desenhos das funções peso dos orbitais atômicos de simetria s do xenônio, usando-se representação geométrica com conjunto de base $[3(1s)][3(2s)][3(3s)][3(4s)][3(5s)] [2(2p)2(3p)2(4p)3(5p)] [2(3d)3(4d)]$.

Tabela IV - Energia Hartree-Fock do estado fundamental (em u.a.) de sistemas com 2, 3 e 4 elétrons para diferentes conjuntos de base STO, usando-se a técnica DIO e resultados da literatura.

Base	Li ⁺	C ⁴⁺	Cl ¹⁵⁺
4s	-7,2364142	-32,361191	-278,48606
6s	-7,2364150	-32,361193	-278,48607
10s	-7,2364152	-32,361193	-278,48607
Ref. [40]	-7,2364121	-32,361191	-278,48606

	Li	C ³⁺	Cl ¹⁴⁺
4s	-7,4319117	-34,722486	-308,09417
6s	-7,4327449	-34,726135	-308,09466
10s	-7,4327509	-34,726153	-308,09467
Ref. [40]	-7,4327256	-34,726055	-308,09443

	Li ⁻	C ⁺	Cl ¹³⁺
4s	-7,4247009	-36,404873	-335,35643
6s	-7,4281984	-36,408476	-335,35702
10s	-7,4282310	-36,408495	-335,35704
Ref. [40]	-7,4282299	-36,408489	-335,35699

- (2) com o aumento do número atômico, passando-se de N, O, F e Ne, a posição da função peso vai gradativamente indo para a região de valência. Este movimento da tendência da posição do máximo da função peso do orbital 2p coincide com a variação do número de elétrons desemparelhado neste orbital. Quanto maior o número de elétrons desemparelhados neste orbital, mais interna é a posição do máximo da função peso.

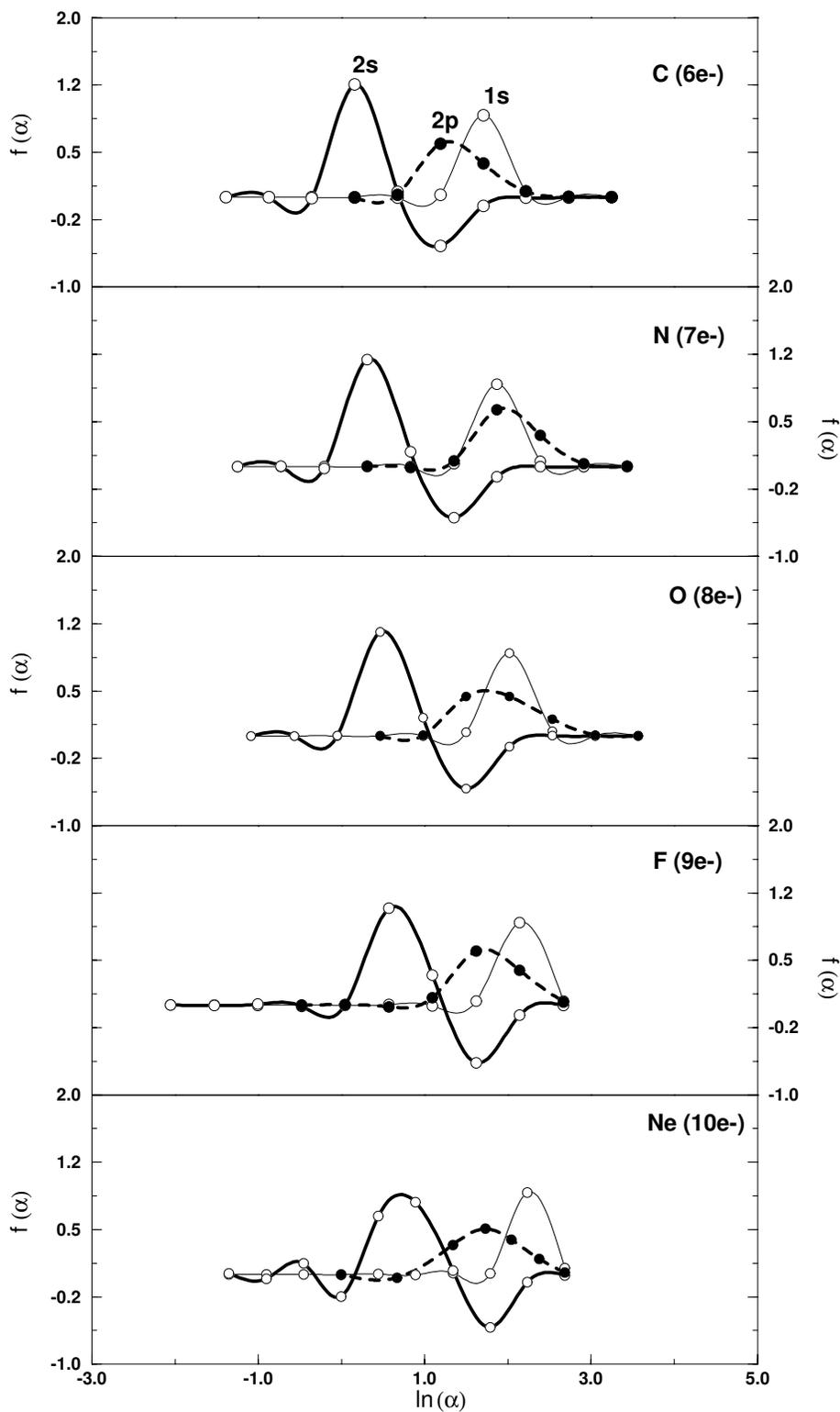


Figura 6. Função peso dos orbitais atômicos num mesmo período usando-se conjunto de base 10s7p.

1.2.4 EFEITO DA CARGA NUCLEAR NUMA SÉRIE ISOELETRÔNICA

Analisando-se as funções peso dos orbitais atômicos de sistemas com 7 elétrons (4S) obtidas através de conjuntos de funções de base 7(1s)3(2s)7(2p), com $\alpha_i = \Omega_o \cdot \Delta\Omega^{i-1}$ e conjuntos iniciais de parâmetros de discretização

$\Omega_o^{(s)} = 30,0$; $\Delta\Omega^{(s)} = 0,6$; $\Omega_o^{(p)} = 10,0$ e $\Delta\Omega^{(s)} = 0,6$; é possível, observando-se a Fig. 7, perceber-se que:

- (1) os máximos das funções peso dos três orbitais deslocam-se para a região interna (região do caroço), no sentido do aumento da carga atômica (C^- a Ne^{3+}) e
- (2) o aumento do caráter aniônico torna a representação das funções peso destes orbitais mais espalhada no espaço de α , ou mais estreita no sentido contrário.

O deslocamento das funções peso pode ser interpretado também em função do aumento da atração nuclear exercida sobre os elétrons nestes orbitais com o aumento do número atômico. Deve-se notar que os maiores expoentes dos orbitais de todos os átomos são praticamente os mesmos [$\ln(\alpha) \approx 3,5$]. Quanto mais difusa for a nuvem eletrônica (no caso dos ânions), maior deve ser a faixa de representação de α .

1.2.5 EFEITO DA CARGA ATÔMICA NA FUNÇÃO PESO (N^+ , N e N^-)

O comportamento das funções peso para os orbitais s nos sistemas N^+ , N e N^- sofre modificações significativas causada pelo aumento da carga atômica, como pode ser visualizado na Fig. 8. As posições dos respectivos máximos permanecem inalteradas. Este aspecto pode ser analisado em função da não perturbação destes orbitais em sistemas com a mesma carga nuclear. A função peso do orbital p ao passar-se de N^+ para N desloca-se um pouco na direção da região interna de $\ln(\alpha)$. A adição de mais um elétron, faz com que a função peso deste orbital no N^- apresente um caráter menos agudo, mas mantendo-se a mesma posição anterior. O caráter mais difuso da nuvem eletrônica do ânion necessita de uma região mais ampla de α para a sua correta representação, o que dá o perfil alongado na função peso p .

1.2.6 COMPARAÇÃO DA FUNÇÃO PESO STO COM GTO

A descrição mais precisa da energia em um sistema eletrônico necessita de um número menor de primitivas de Slater quando comparadas com funções gaussianas. A fácil saturação dos *meshes* STO sugerem que as funções peso de Slater apresentam um caráter mais localizado. A Fig. 9 compara a função peso do orbital s do He obtida com funções geradoras de Slater e gaussianas no mesmo nível de precisão ($E = -2,8616799$ u.a.) para os parâmetros de discretização otimizados mostrados na Tabela V.

A função peso 1s com STO apresenta máximo ao redor de $\alpha \approx 1,0$ [ou $\ln(\alpha) \approx 0,0$]. Sua amplitude é quase duas vezes maior do que aquela obtida para a função peso com GTO. O comportamento das funções peso dos orbitais internos apresenta características distintas para

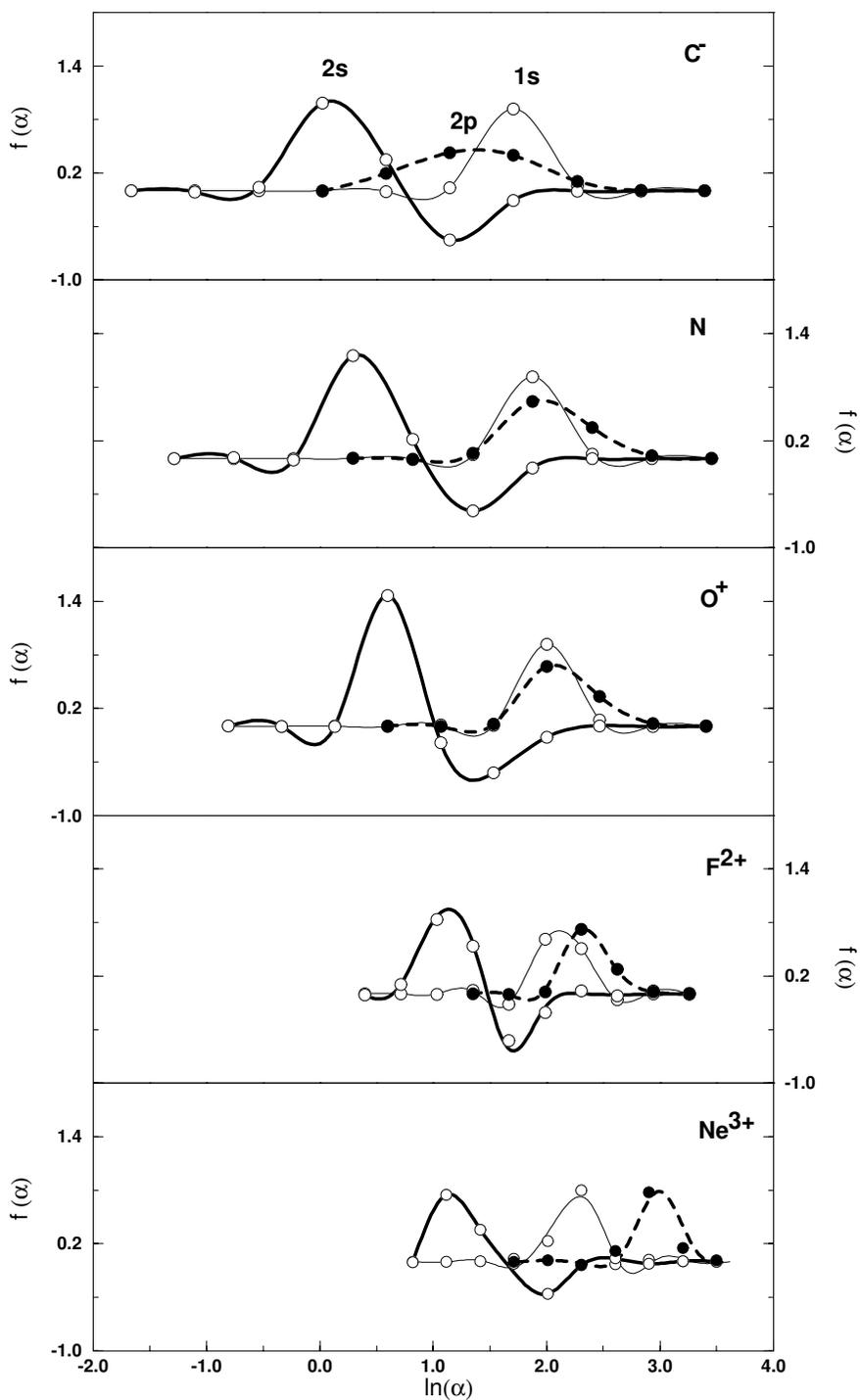


Figura 7. Análise do efeito causado na função peso com o aumento da carga nuclear em sistemas isoeletrônicos, usando-se conjunto de base otimizado $7(1s)3(2s)7p$.

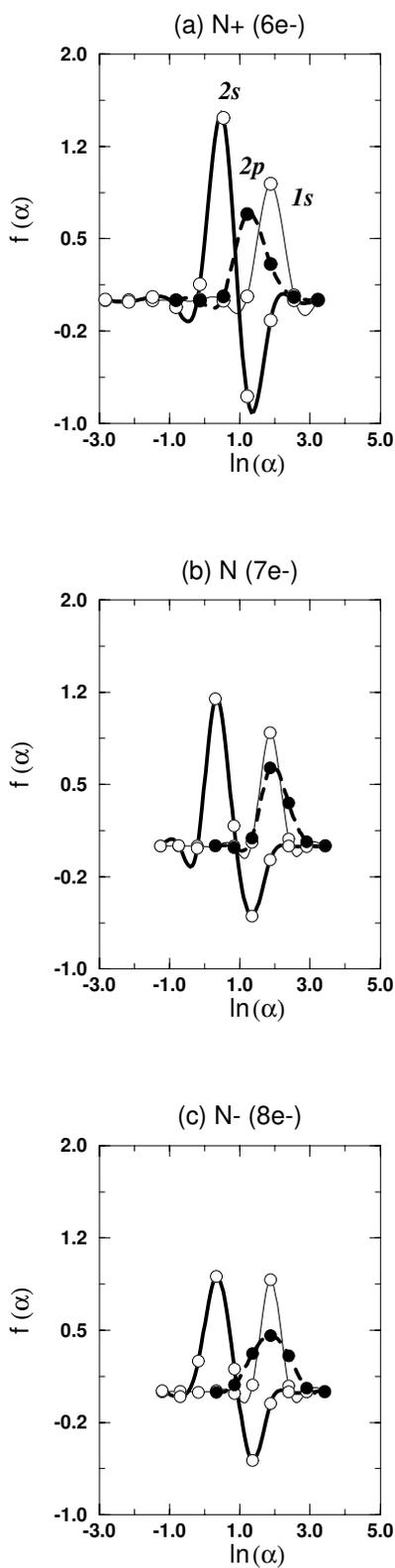


Figura 8. Análise do efeito causado na função peso com o aumento do número de elétrons nos sistemas N^+ , N e N^- , usando-se conjunto de base otimizado 10s7p.

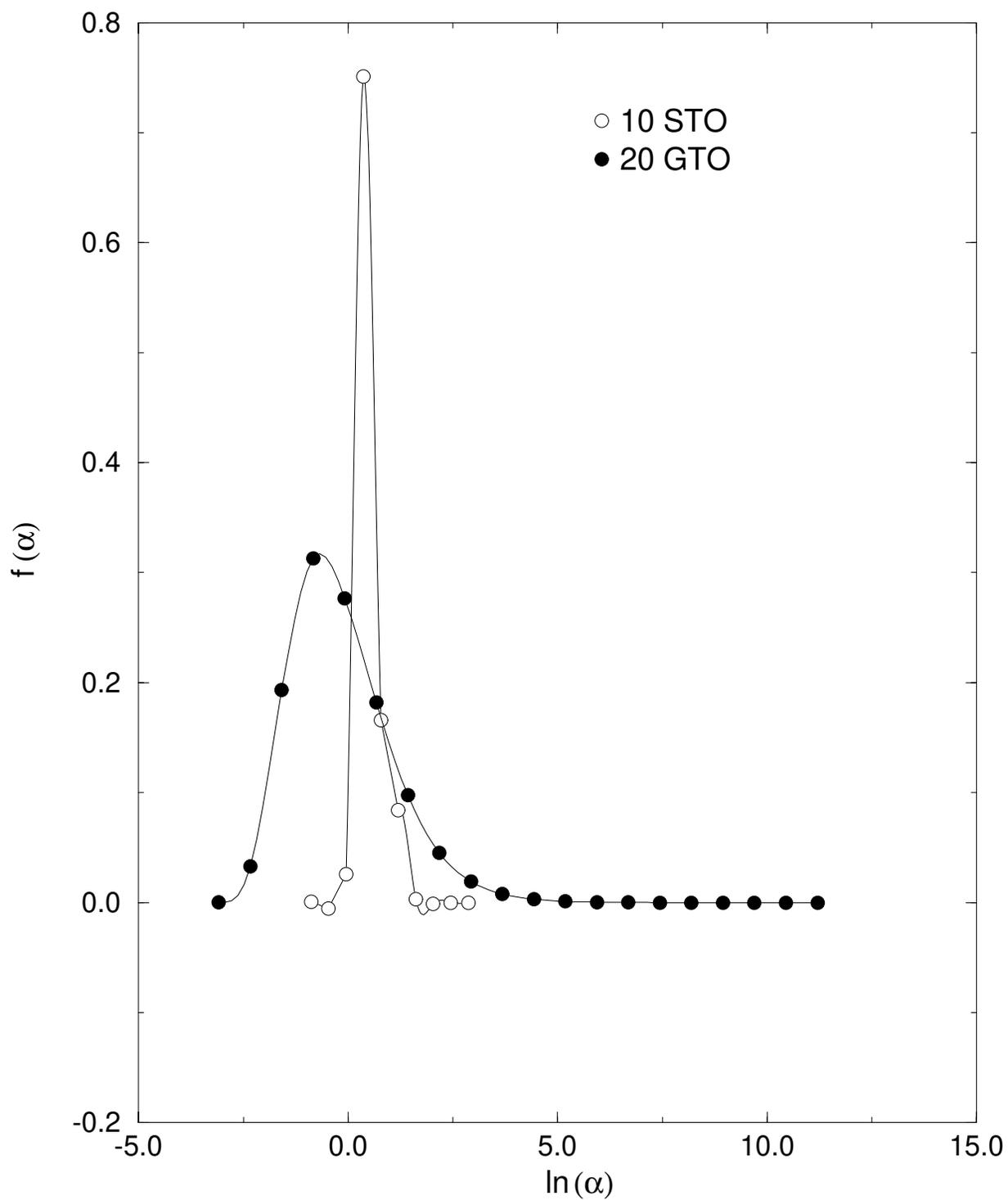


Figura 9. Função peso do orbital s para o átomo de He usando-se conjuntos de funções de base otimizadas STO (10s) e GTO (20s).

Tabela V - Conjuntos de parâmetros de discretização para o átomo de He, empregando-se conjuntos de base otimizados STO e GTO com representação exponencial para α .

$\psi(\alpha)$	$\Omega_o^{(s)}$	$\Delta\Omega^{(s)}$	N
STO	-0,8937	0,4165	10
GTO	-3,0891	0,7520	20

STO e GTO. Enquanto as funções peso gaussianas são caracterizadas por um comportamento suave, as funções peso de Slater são em geral abruptas. Testes para átomos pesados mostram que esta localização é restrita para orbitais internos. Funções de onda de Slater da valência apresentam um comportamento similar às gaussianas.

Esta diferença fundamental entre as funções peso internas e de valência traz dificuldades no ajuste dos *meshes* para STO, comumente bem definidos para cálculos com gaussianas. Mínimos locais são muito comuns. A otimização de um *mesh* arbitrário tenta saturar a região onde as funções de onda de Slater estão concentradas. Contudo, desde que um número pequeno delas pode saturar a energia total, algumas das primitivas apresentam coeficientes próximos a zero e praticamente não afetam a energia do sistema.

Como exemplo analisou-se o átomo de Ne e um grande *mesh* exponencial contendo funções 12s e 8p foi otimizado. A energia resultante foi $E = -128,547097$ u.a. e $\Omega_o^{(s)} = -0,9917$; $\Delta\Omega^{(s)} = 0,4088$; $\Omega_o^{(p)} = -0,9606$ e $\Delta\Omega^{(p)} = 0,5097$. As funções peso 1s, 2s e 2p para este conjunto de parâmetros são mostradas na Fig. 10(a). As funções peso mais externas (2s e 2p) apresentam um comportamento suave como o observado para funções gaussianas e descrevem bem a região onde a função peso mais interna (1s) possui valor próximo a zero. Esta função está muito concentrada em uma região estreita de $\ln(\alpha)$. Na região mais interna do caroço existem pelo menos 3 funções de base que não contribuem nada para as funções peso dos orbitais atômicos do tipo *s* deste sistema. Como pode ser visualizado na Fig. 10(a) elas têm valor próximo a zero. Para mostrar que algumas das primitivas deste *mesh* podem ser desprezadas por apresentarem coeficientes próximos a zero na região mais interna [grande $\ln(\alpha)$], removeu-se algumas delas e reotimizou-se o novo conjunto de parâmetros, agora reduzido para 9s6p e obteve-se: $E = -128,546941$ u.a. para $\Omega_o^{(s)} = -0,7961$; $\Delta\Omega^{(s)} = 0,4308$; $\Omega_o^{(p)} = -0,8445$ e $\Delta\Omega^{(p)} = 0,5942$. As funções peso 1s, 2s e 2p para este novo conjunto de parâmetros são mostradas na Fig. 10(b). Embora com um conjunto menor, a descrição do sistema manteve-se praticamente a mesma. A diferença em energia foi aproximadamente 0,16 mhartree. Este fato mostra a saturação rápida da energia total por algumas funções de Slater que estão descrevendo as funções peso 1s, 2s e 2p. Observando-se estas funções peso nas Figs. 10(a) e 10(b) nota-se que retirando-se 3 funções *s* e 2 *p* existe ainda uma grande semelhança entre elas. A diferença fica por conta da região do caroço onde as funções peso são quase nulas. Na segunda reotimização com o *mesh* reduzido obteve-se um ajuste variacional melhor das primitivas e abriu-se a possibilidade de se estabelecer correlações entre os parâmetros de discretização e a saturação da energia total como no caso das funções

gaussianas¹⁵.

1.2.7 ANÁLISE DA FUNÇÃO PESO EM AMBIENTE MOLECULAR

Tratamento semelhante foi feito para as moléculas de CN e N₂ nos respectivos estados fundamentais. O conjunto de funções de base para os cálculos moleculares usados no programa ALCHEMY II³⁵ foi obtido através da otimização dos parâmetros de discretização para os átomos individuais de C(³P) e N(⁴S). A Tabela VI apresenta os resultados de energia obtidos para os sistemas moleculares nas geometrias experimentais de equilíbrio.

As funções peso correspondentes aos orbitais atômicos *s* e *p* dos átomos C e N e *s*(1σ,C) do CN, *s*(1σ_g,N) do N₂, *s*(2σ,C) do CN, *s*(2σ_g,N) do N₂, *p*(1π,C) do CN e *p*(1π_u,N) do N₂ são apresentados na Fig. 11. Embora nos sistemas atômicos as funções peso dos orbitais do C e N sejam muito semelhantes [Figs. 11(a), 11(b) e 11(c)], é interessante verificar as alterações que ocorrem com as funções peso em ambientes moleculares distintos. Pelas Figs. 11(d), 11(e) e 11(f), observa-se as contribuições dos orbitais atômicos *s* do C e N nos orbitais moleculares 1σ e 2σ do CN e 1σ_g e 2σ_g do N₂. Enquanto a função peso do orbital 1σ apresenta uma formação com uma amplitude maior, o equivalente desenho da função peso do orbital 1σ_g do N₂ é mais acentuado. A contribuição dos orbitais *s* do N parece ser menos efetiva na formação do correspondente orbital molecular em CN do que no N₂. No caso das funções peso com a participação dos orbitais *p*, observa-se comportamento contrário. O desenho da função peso do orbital 1π_u é mais agudo que o observado para 1π, que mostra uma forma mais suave. Nota-se uma participação mais efetiva dos orbitais *p* do N no orbital molecular 1π_u do N₂. Com estes resultados pode-se dizer que é possível ter uma boa representação de sistemas moleculares a partir da descrição obtida em sistemas atômicos. Objetiva-se para o futuro estender o tratamento atômico, utilizando-se bases STO, para sistemas moleculares, ajustando-se diretamente os parâmetros de discretização nestes sistemas.

1.2.8 RELAÇÕES EMPÍRICAS

Como foi apresentado na Ref. [5], existem algumas correlações interessantes que podem ser obtidas com bases GTO no MCG. Por exemplo, a correlação entre ln(ΔE_N) e N permite determinar o número aproximado de funções necessárias para se alcançar o grau de precisão desejada em energia.

Analisando-se o átomo de Be observou-se também um comportamento análogo para as STO. Para um conjunto *α* expresso por $\alpha_i = \Omega_o \cdot \Delta\Omega^{(i-1)}$ verifica-se que

$$\ln(\Delta E_N) = a \cdot N + b \quad (9),$$

onde $\Delta E_N = E_N - E_{(N+1)}$ representa a diferença entre a energia calculada com N STO e aquela com N + 1 STO. Os valores de ln(ΔE_N) em função de N são dados na Tabela VII, onde pode-se verificar também a constância dos parâmetros Ω_o e $\Delta\Omega$. Para se ter uma visão mais clara do comportamento linear da relação dada pela Eq. (9), basta observar a Fig. 12. O caráter linear para

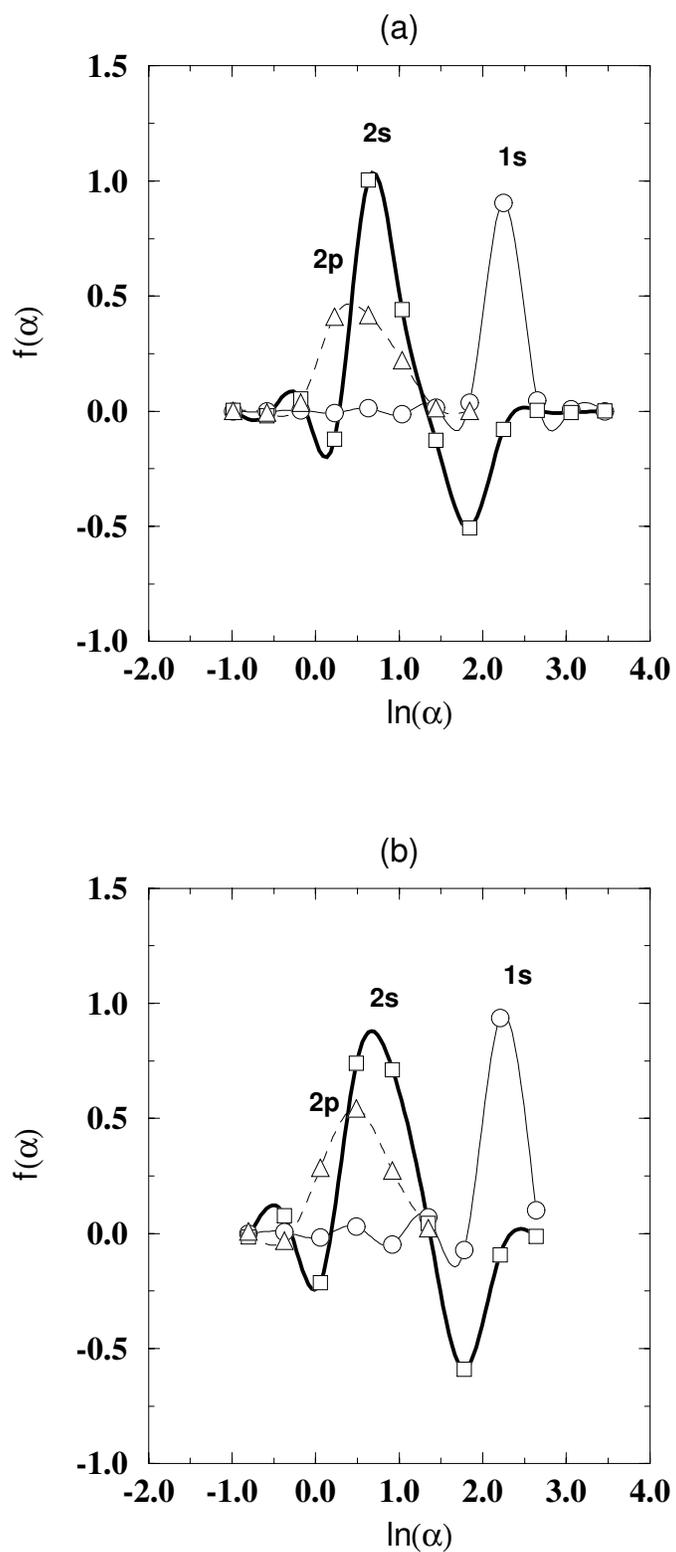


Figura 10. Função peso dos orbitais atômicos do Ne usando-se conjuntos de funções de base exponenciais otimizados: (a) 12s8p e (b) 9s6p.

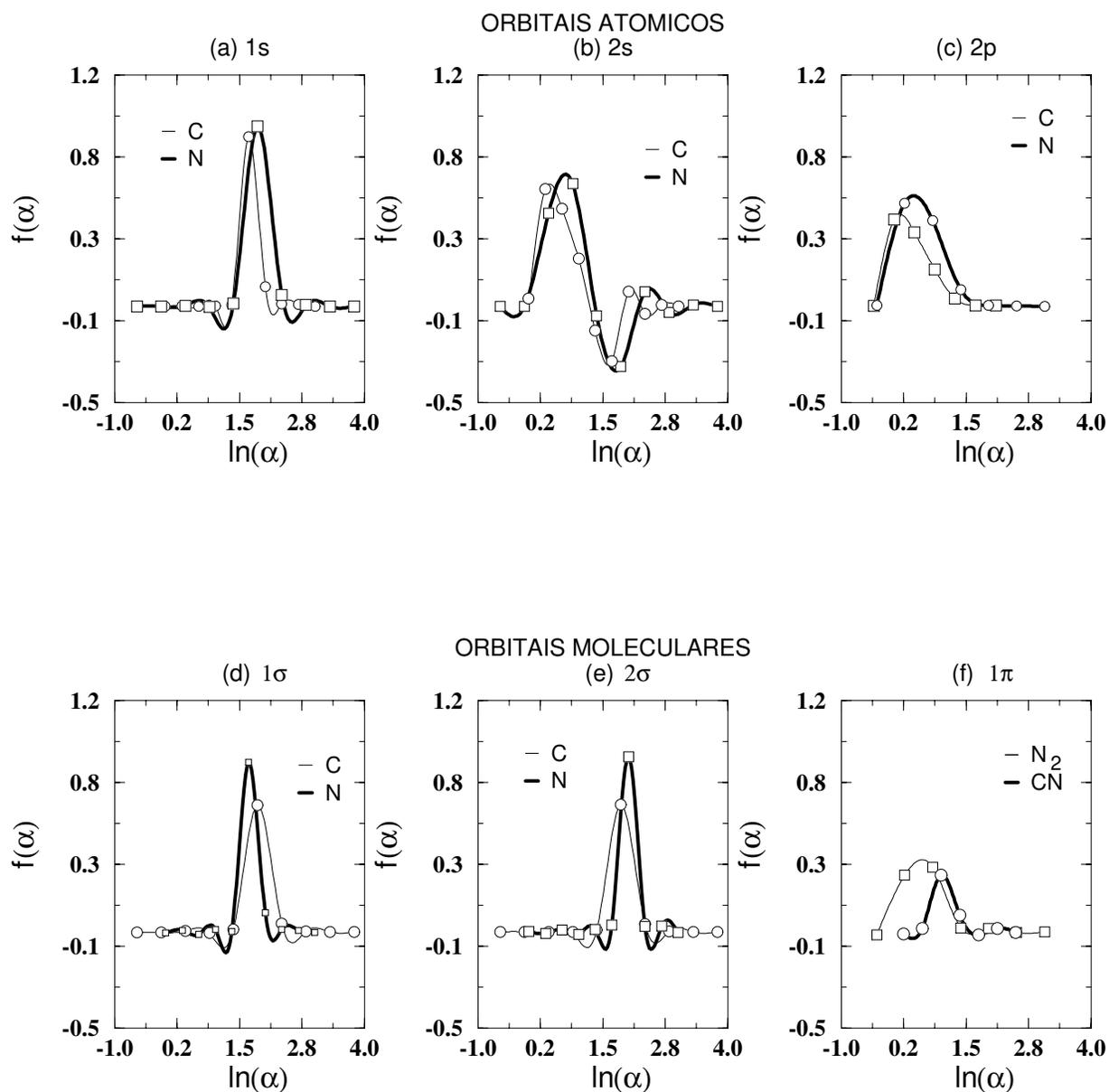


Figura 11. Desenhos das funções peso dos orbitais atômicos (a) 1s, (b) 2s e (c) 2p de C e N e orbitais moleculares (d) $s(1\sigma, C)$ do CN e $s(1\sigma_g, N)$ do N_2 , (e) $s(2\sigma, C)$ do CN, $s(2\sigma_g, N)$ do N_2 e (f) $p(1\pi, C)$ do CN e $p(1\pi_u, N)$ do N_2 , utilizando-se conjuntos de base 10s7p otimizados nos átomos.

Tabela VI - Energias total (em u.a.) para CN (R = 2,212 u.a.) e N₂ (R = 2,067 u.a.) obtidas usando-se conjuntos de base exponenciais otimizados 10s7p para os átomos.

Molécula	E (DIO)	E ^a
CN	-92,21928	-92,22072
N ₂	-108,97949	-108,98634

^aresultado usando-se conjunto de base 5s4p2d otimizado, obtido junto ao manual do programa ALCHEMY II³⁵.

este caso apresenta um coeficiente de correlação em torno de 0,9990. Na Tabela VIII tem-se resultados para outros sistemas atômicos.

Outra relação empírica observada para séries isoeletrônicas, utilizando-se a representação geométrica e bases STO é dada por:

$$\Omega_o = a' \cdot Z + b' \quad (10),$$

onde Z é a carga nuclear. A quase constância de $\Delta\Omega$ (Tabela IX) mostra que apenas uma translação do *mesh* definido para qualquer desses sistemas pode representar adequadamente um outro membro da família isoeletrônica.

Assim, conhecendo-se a' e b' pode-se definir um *mesh* tentativa para posterior otimização com o SIMPLEX, o que reduz significativamente o tempo computacional para otimização do *mesh*, se comparado a um mesmo cálculo com valores iniciais arbitrários de Ω_o e $\Delta\Omega$. Na Tabela

Tabela VII - Parâmetros para a relação empírica - Eq. (9), para o átomo de Be.

N	Ω_o	$\Delta\Omega$	ΔE_N
4	7,8462	0,4564	
5	7,8288	0,4583	0,00002779
6	7,8000	0,4604	0,00001449
7	7,8108	0,4604	0,00000575
8	7,7737	0,4620	0,00000316
9	7,7753	0,4619	0,00000118
10	7,7698	0,4622	0,00000043
11	7,7670	0,4622	0,00000018
12	7,7670	0,4622	0,00000007

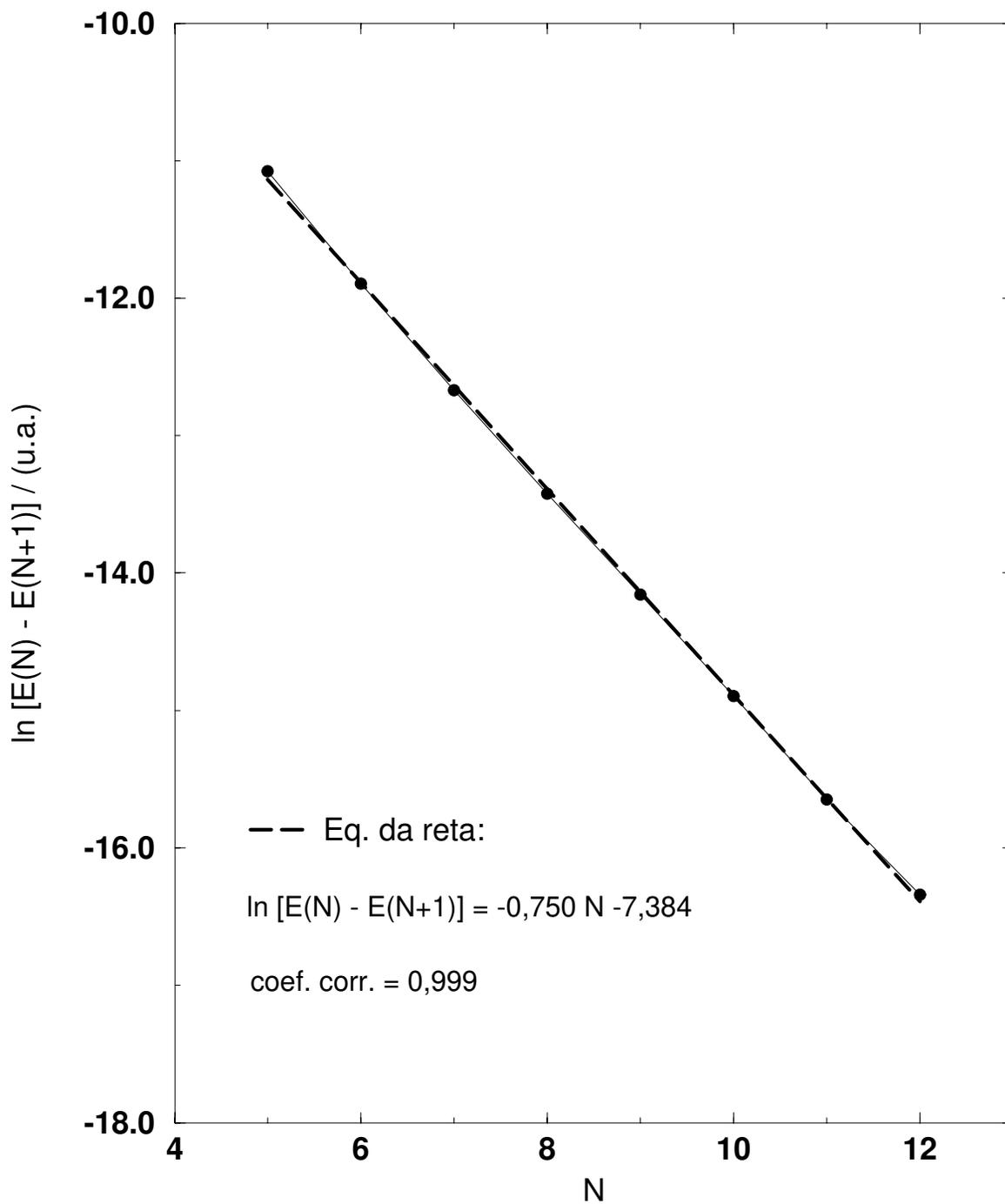


Figura 12. Variação da energia total do átomo de Be em função do número de funções de base.

Tabela VIII - Parâmetros para a relação empírica - Eq. (9), para alguns sistemas atômicos.

Sistemas	a	b	r ²
He	-1,1859	-9,0951	0,9908
He ⁻	-2,1817	2,1679	0,9999
Li ⁺	-0,7663	-12,0647	0,9875
Li	-1,1094	-4,4783	0,9958
Li ⁻	-1,3667	-1,7690	0,9997
Be ⁺	-0,8336	-6,2319	0,9959

Tabela IX - Energia total do estado fundamental (em u.a.) e *mesh* otimizado pela seqüência geométrica, para sistemas com 2 elétrons e 10 funções de base STO *s*.

Sistema	E calc.	$\Omega_o^{(s)}$	$\Delta\Omega^{(s)}$
He	-2,8616799	4,8273	0,8361
Li ⁺	-7,2364149	7,4531	0,8379
Be ⁺²	-13,6111289	9,7648	0,8303
B ⁺³	-21,9862339	12,2960	0,8456
C ⁺⁴	-32,3611837	14,4543	0,8509
N ⁺⁵	-44,7361633	17,1279	0,8509
O ⁺⁶	-59,1111189	19,5196	0,8301
F ⁺⁷	-75,4860879	21,8547	0,8423
Ne ⁺⁸	-93,8610761	24,5212	0,8313
Na ⁺⁹	-114,2360490	26,8196	0,8307
Mg ⁺¹⁰	-136,6111010	29,7454	0,8415
Al ⁺¹¹	-160,9859980	31,7197	0,8298
Si ⁺¹²	-187,3610180	35,3916	0,8425
P ⁺¹³	-215,7359590	36,4669	0,8306
S ⁺¹⁴	-246,1109440	38,9290	0,8313
Cl ⁺¹⁵	-278,4859150	41,8745	0,8303
Ar ⁺¹⁶	-312,8609000	43,9720	0,8313

X observa-se alguns resultados de a' e b' , bem como os respectivos coeficientes de correlação.

Tabela X - Equações de reta entre a carga nuclear e Ω_o , para sistemas isoeletrônicos de 2, 3 e 4 elétrons, empregando-se 10 funções s e representação geométrica.

Sistema	a'	b'	r^2
$2e^-$	2,4581	-0,0666	0,9998
$3e^-$	2,6653	-0,0721	0,9990
$4e^-$	2,6649	-0,0674	0,9988

1.2.9 LIMITE HARTREE-FOCK

A menor energia que um sistema eletrônico pode atingir dentro da aproximação Hartree-Fock é denominado de limite HF-SCF. Recentemente, Mohallem⁴¹ sugeriu um procedimento baseado no MCG para que o limite Hartree-Fock seja atingido. O procedimento foi testado para o átomo de He e envolve os seguintes passos:

- (1) escolhe-se um conjunto saturado e fixo de N bases STO, que por antecipação é sabido ser praticamente completo (o número de STO é mantido a partir daí constante);
- (2) resolve-se a Equação de Fredholm do segundo tipo [representação contínua da Eq. (6)]

$$\int S(\alpha, \beta) u_n(\beta) d\beta = \lambda_n u_n(\alpha) \quad (11),$$

onde λ_n e $u_n(\alpha)$ são os autovalores e autovetores da matriz de recobrimento (S). Assim, analisa-se qual o menor autovalor (denominado de fator de corte ou λ_c) que deve ser usado para eliminar um certo número de vetores ortonormais do conjunto saturado de N STO e que sejam menores que λ_c . Por exemplo, se $N = 4$, tem-se no cálculo $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ e λ_4 como os autovalores de S . Faz-se $\lambda_c > \lambda_2$ ficando-se apenas um vetor ortonormal (λ_1), embora possua 4 STO; assumindo-se $\lambda_3 < \lambda_c > \lambda_2$, existirão dois vetores (λ_1 e λ_2) e assim por diante. O hamiltoniano (ou fock) é diagonalizado na base ortonormal, cujos λ_i sejam maiores que λ_c ;

- (3) procura-se então diminuir mais λ_c de modo a incluir um vetor eliminado em (2) de cada vez (observa-se que o número de STO não muda, só o de vetores ortonormais que diagonalizarão a matriz de Fock). A energia vai abaixar até que os novos vetores incluídos não tenham mais nenhuma importância dentro da precisão requerida. Isso gera um patamar na curva Energia x Número de vetores (ou λ_c);
- (4) continuando-se com o item (3), a energia sai do patamar, pois começa a haver deterioração do seu valor já que os novos vetores incluídos geram dependência linear. O resultado deste procedimento pode ser visto na Fig. 1 da Ref. [41].

O procedimento utilizado neste trabalho apresenta algumas modificações comparado ao proposto acima. São elas:

- (1) define-se um *mesh* saturado de STO (para átomos leves acima de 10 funções, com $\Delta\Omega$ pequeno $\approx 0,25$) utilizando-se fatores de convergência da ordem de precisão requerida. Estes fatores de tolerância estão presentes no cálculo das integrais de repulsão eletrônica, na convergência SCF, no método SIMPLEX e em λ_c ;
- (2) com este *mesh* busca-se o conjunto de parâmetros de discretização ótimo, empregando-se o SIMPLEX e considerando-se os fatores de corte assumidos em (1). Uma diferença fundamental entre as modificações propostas neste trabalho e o método sugerido por Mohallem⁴¹, está no fato de não se retirar nenhum vetor ortonormal do conjunto de base. Assim, a matriz de Fock é diagonalizada na mesma dimensão que este conjunto de base ortonormal, uma vez que todos os λ_i são menores que λ_c ;
- (3) adiciona-se uma primitiva no *mesh* otimizado em (2) e com este conjunto maior busca-se novamente o conjunto de parâmetros de discretização ótimo;
- (4) procede-se como em (3) até que não se observe variação na energia, dentro da precisão requerida para λ_c .

Traçando-se um gráfico da diferença entre a energia calculada e o limite HF contra o número de funções de base primitivas para o átomo de He (Fig. 13), observa-se um patamar a partir de um certo valor de N. Diferentemente ao resultado de Mohallem⁴¹ onde observou-se erros numéricos para $N_c \geq 18$, estendeu-se este patamar para este átomo, até 25 funções de base, sem que fosse observado deterioração no valor da energia total (problemas causados por ruídos numéricos que geram dependência linear, foram observados a partir de $N_c = 28$). Comparar a Fig.13 com a Fig. 1 da Ref. [41].

Outro aspecto interessante que este método de discretização permite, é mostrado pela Tabela XI. Com 11 funções de base e $\lambda_c = 1,0 \times 10^{-14}$ obtém-se o mesmo resultado para 13 funções de base e $\lambda_c = 1,0 \times 10^{-12}$. Isto mostra que pode-se obter uma energia total cada vez menor para o sistema com um número menor de funções de base, bastando-se para isto diminuir os fatores de corte. A Fig. 14 mostra que quanto maior o número de funções de base, mais localizado torna-se o caráter da função peso e que para um mesmo fator de corte, no caso $\lambda_c = 1,0 \times 10^{-12}$, a adição de mais funções de base não altera significativamente a energia total do átomo de He. Nota-se que a totalidade das bases adicionadas (a partir de 13 funções) possuem coeficientes praticamente nulos, pois com este fator de corte a menor energia do sistema já foi alcançada.

Na Tabela XII tem-se resultados do limite HF calculado para outros sistemas eletrônicos (He, Be, Ne, Mg e Ar), juntamente com os respectivos parâmetros de discretização.

1.2.10 FUNÇÃO DE SLATER E FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO RADIAL

A função de base para STO é comumente expressa em termos de coordenadas polares (r , θ , ϕ). Separando-a em componentes radial e angular, tem-se

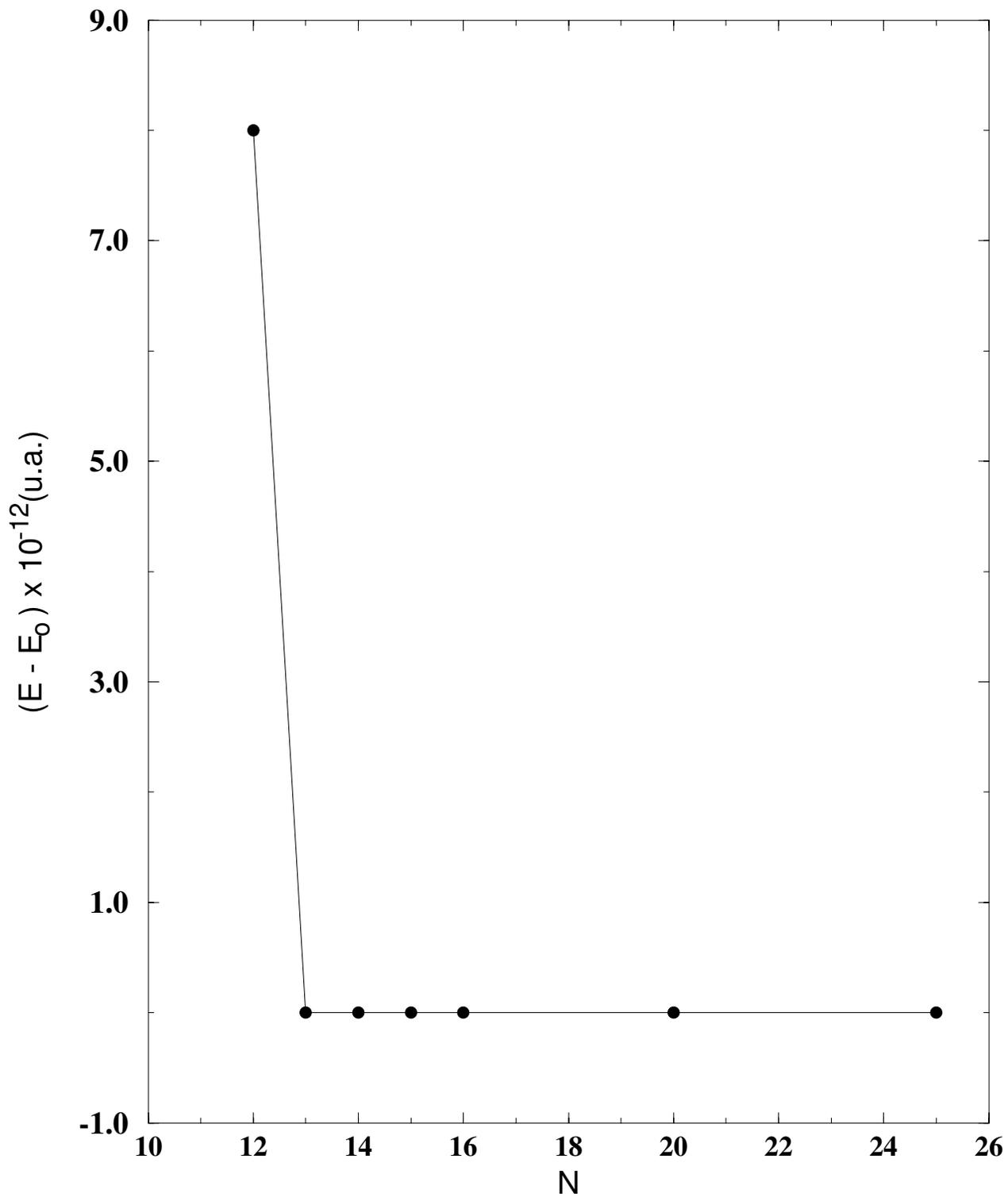


Figura 13. Diferença entre as energias calculadas e E_0 do átomo de He *versus* o número de funções de base, com $\lambda_c = 1,0 \times 10^{-12}$.

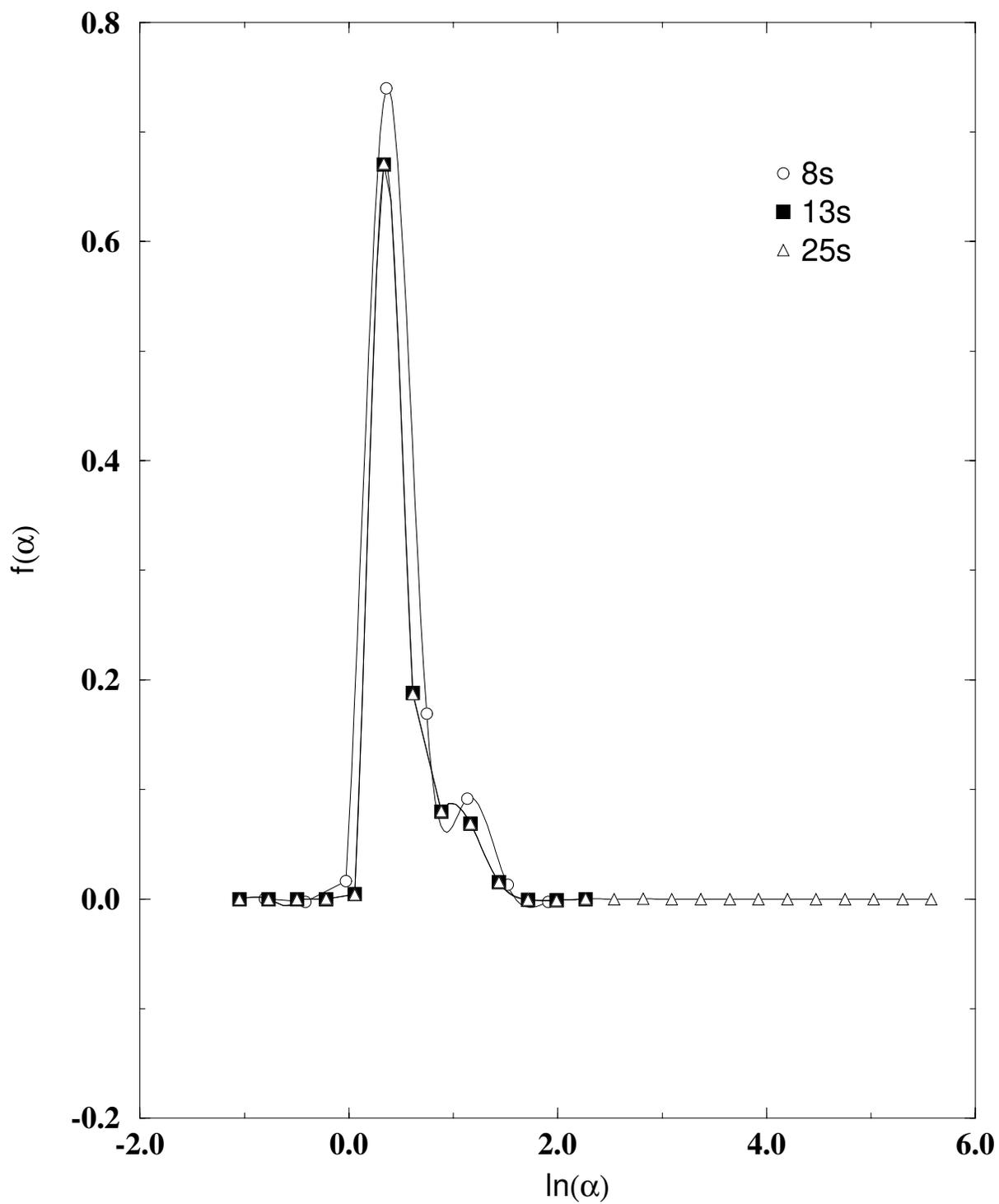


Figura 14. Funções peso do orbital s do He com 8, 13 e 25 funções STO.

Tabela XI - Energias total (em u.a.) e parâmetros de discretização para o He a diferentes λ_c .

Nº de funções	Ω_o	$\Delta\Omega$	β^a	E^b
8	-0,8073	0,3876	12	-2,861679995329
8	-0,3285	0,3377	14	-2,86167999552299
10	-1,0139	0,3423	12	-2,861679995588
10	-1,0094	0,3410	14	-2,86167999558847
11	-0,4314	0,2463	12	-2,861679995608
11	-0,8211	0,2898	14	-2,86167999561219
13	-1,0470	0,2760	12	-2,861679995612
25	-1,0470	0,2760	12	-2,861679995612

^a β é o número em $\lambda_c = 1,0 \times 10^{-\beta}$

^b valor da literatura⁴¹ = -2,861679995612 u.a.

Tabela XII - Energias do limite HF (em u.a.) e os parâmetros de discretização utilizando-se a técnica DIO e bases STO, com $\lambda_c = 1,0 \times 10^{-12}$ e resultados da literatura.

Sistema	Base	Ω_o	$\Delta\Omega$	E calc.	E lit. ⁴²
He	13s	-1,0470	0,2760	-2,861679995612	-2,861679995612
Be	14s	-0,8096	0,2694	-14,573023168311	-14,573023167
Ne	28s 16p	-0,9932 0,9625	-0,2955 0,2957	-128,547098109279	-128,5470968
Mg	29s 17p	-0,9299 0,9680	-0,2705 0,3002	-199,614636424445	
Ar	29s 17p	-1,0080 0,9777	-0,2838 0,2913	-526,817512798706	

$$\phi(\alpha, r, \theta, \phi) = R(\alpha, r) \cdot Y(\theta, \phi) \quad (12)$$

para orbitais s , a parte angular normalizada é igual a 1. Assim a função de Slater passa a ser expressa apenas em termos da parte radial. A função de distribuição correspondente é igual a $4\pi r^2 |R(r)|^2$.

Tomando-se o átomo de argônio com exemplo, otimizou-se um conjunto de funções de base do tipo 5(1s)3(2s)2(3s)4(2p)3(3p). Os parâmetros otimizados estão na Tabela XIII e os desenhos das funções peso, radiais e de distribuição (apenas dos orbitais s das duas últimas) podem ser vistos na Fig. 15. Nota-se por estes gráficos o caráter altamente localizado destas funções, principalmente, como já fora mencionado, para o orbital 1s. Comumente utiliza-se funções gaussianas para reproduzir o comportamento das funções de Slater. Isto é feito através do ajuste de mínimos quadrados. Observou-se que utilizando-se um *mesh* denso de funções GTO para o átomo de He obteve-se as mesmas representações para as funções gaussianas e de distribuição radial ao obtido para o orbital 1s com STO e semelhantes àqueles para o Ar (Fig. 15), sendo então bastante adequada estas representações. Observando-se ainda a Fig. 15 nota-se uma alguma similaridade entre o comportamento das funções peso e das funções de distribuição radial. A partir desta similaridade, pretende-se no futuro, estabelecer parâmetros de corte relacionando-se a distância radial (r) com o expoente da função de base (α), através, por exemplo de seus máximos.

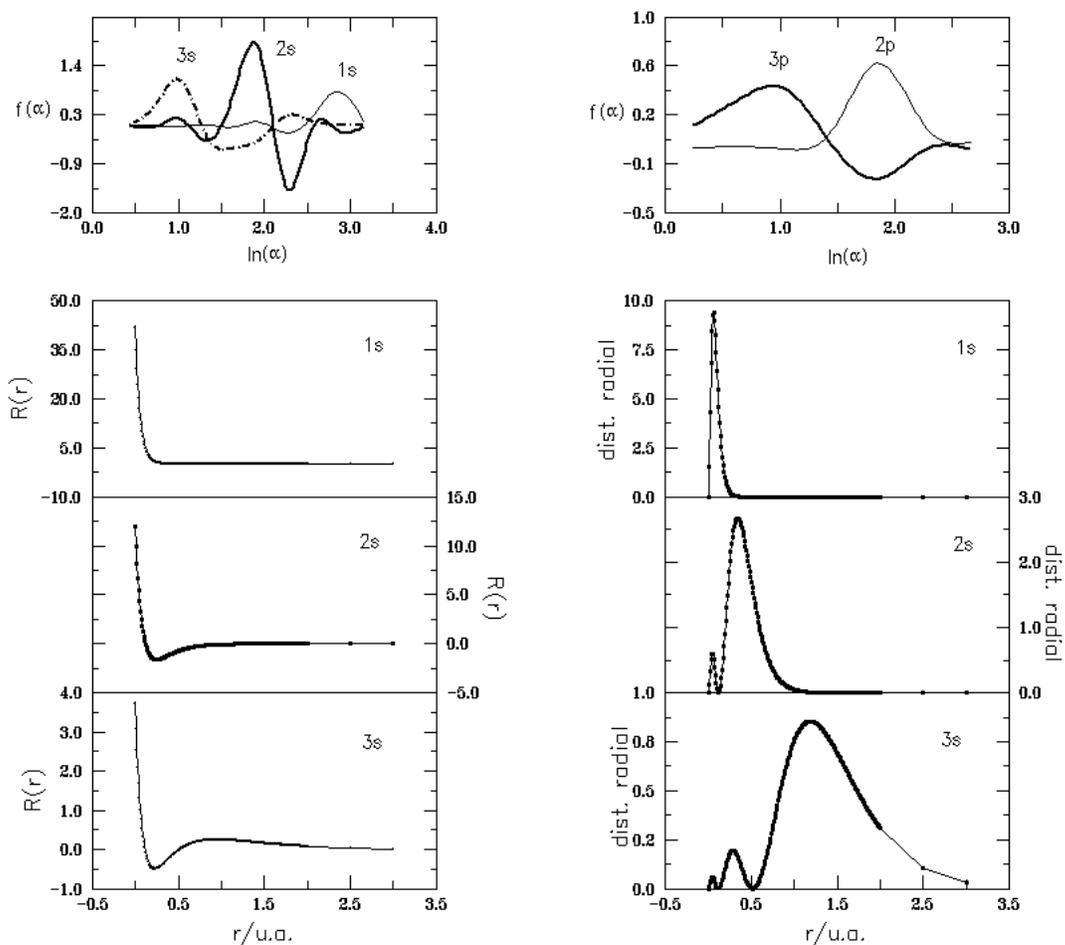


Figura 15. Desenhos das funções peso dos orbitais atômicos do Argônio e funções de Slater e de distribuição radial dos orbitais s usando-se conjunto de base $5(1s)3(2s)2(3s)4(2p)3(3p)$, empregando-se o método DIO e representação geométrica.

Tabela XIII - Energia total (em u.a.) e parâmetros de discretização para Ar, usando-se base STO e representação geométrica para α .

Parâmetros	$\alpha_i = \Omega_o \cdot \Delta\Omega^{(i-1)}$
	5(1s)3(2s)2(3s)4(2p)3(3p)
$\Omega_o^{(s)}$	23,5406
$\Delta\Omega^{(s)}$	0,7383
$\Omega_o^{(p)}$	14,2493
$\Delta\Omega^{(p)}$	0,7521
Energia	-526,81738428
-V/T	-2,000004

1.2.11 NORMA DA FUNÇÃO PESO

Até agora analisou-se apenas características visuais da função peso, observando-se as propriedades de contornos suaves, comportamento regular e tendência a zero nas extremidades. Porém, a propriedade fundamental que define a existência da função peso, é dada matematicamente através de sua norma, que define o comportamento da função peso. Observando-se a Eq. (5), vê-se que para um conjunto discreto de N pontos, a norma deve ser finita, isto implica que o numerador (C_n^2) deve decrescer mais rapidamente que o denominador (o autovalor da matriz de recobrimento, λ_n). Neste espaço de discretização a função peso é bem definida, regular e não uma distribuição aleatória. Na Tabela XIV observa-se a convergência e o caráter finito da norma do orbital 1s para o átomo de Ar. Vê-se que C_n^2 diminui mais rápido que o correspondente autovalor, λ_n . E na Tabela XV os valores das normas de todos seus orbitais.

Tabela XIV - Coeficientes de expansão da base, autovalores da matriz de recobrimento e norma da função peso de 1s para Ar.

Nº de primitivas	C_n^2	λ_c	Norma da f. p.
1	$6,68 \times 10^{-1}$	5,10	$1,3098 \times 10^{-1}$
2	$1,74 \times 10^{-35}$	3,68	$1,3098 \times 10^{-1}$
3	$1,04 \times 10^{-36}$	3,68	$1,3098 \times 10^{-1}$
4	$1,48 \times 10^{-38}$	3,68	$1,3098 \times 10^{-1}$
5	$2,47 \times 10^{-1}$	3,09	$2,1099 \times 10^{-1}$
6	$4,71 \times 10^{-35}$	2,30	$2,1099 \times 10^{-1}$
7	$4,37 \times 10^{-36}$	2,30	$2,1099 \times 10^{-1}$
8	$4,08 \times 10^{-38}$	2,30	$2,1099 \times 10^{-1}$
9	$6,08 \times 10^{-2}$	1,32	$2,5679 \times 10^{-1}$
10	$1,49 \times 10^{-34}$	$7,15 \times 10^{-1}$	$2,5679 \times 10^{-1}$
11	$3,75 \times 10^{-35}$	$7,15 \times 10^{-1}$	$2,5679 \times 10^{-1}$
12	$1,58 \times 10^{-36}$	$7,15 \times 10^{-1}$	$2,5679 \times 10^{-1}$
13	$2,18 \times 10^{-2}$	$3,65 \times 10^{-1}$	$3,1664 \times 10^{-1}$
14	$8,27 \times 10^{-36}$	$2,46 \times 10^{-1}$	$3,1664 \times 10^{-1}$
15	$1,51 \times 10^{-35}$	$2,46 \times 10^{-1}$	$3,1664 \times 10^{-1}$
16	$7,39 \times 10^{-34}$	$2,46 \times 10^{-1}$	$3,1664 \times 10^{-1}$
17	$6,11 \times 10^{-6}$	$8,65 \times 10^{-2}$	$3,1664 \times 10^{-1}$
18	$3,72 \times 10^{-33}$	$4,10 \times 10^{-2}$	$3,1664 \times 10^{-1}$
19	$1,60 \times 10^{-34}$	$4,10 \times 10^{-2}$	$3,1664 \times 10^{-1}$
20	$6,01 \times 10^{-37}$	$4,10 \times 10^{-2}$	$3,1664 \times 10^{-1}$
21	$6,26 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-2}$	$3,5275 \times 10^{-1}$
22	$1,85 \times 10^{-33}$	$8,49 \times 10^{-3}$	$3,5275 \times 10^{-1}$
23	$3,12 \times 10^{-35}$	$8,49 \times 10^{-3}$	$3,5275 \times 10^{-1}$
24	$3,69 \times 10^{-35}$	$8,49 \times 10^{-3}$	$3,5275 \times 10^{-1}$
25	$4,47 \times 10^{-4}$	$3,62 \times 10^{-3}$	$4,7624 \times 10^{-1}$
26	$8,07 \times 10^{-33}$	$6,52 \times 10^{-4}$	$4,7624 \times 10^{-1}$
27	$1,02 \times 10^{-33}$	$6,52 \times 10^{-4}$	$4,7624 \times 10^{-1}$
28	$7,22 \times 10^{-37}$	$6,52 \times 10^{-4}$	$4,7624 \times 10^{-1}$
29	$3,58 \times 10^{-5}$	$2,49 \times 10^{-4}$	$6,2028 \times 10^{-1}$
30	$2,37 \times 10^{-6}$	$2,90 \times 10^{-5}$	$7,0185 \times 10^{-1}$
31	$4,96 \times 10^{-9}$	$7,46 \times 10^{-7}$	$7,0850 \times 10^{-1}$

Tabela XV - Normas da função peso dos orbitais atômicos do Ar, obtida com conjunto de base otimizado 5(1s)3(2s)2(3s)4(2p)3(3p).

Orbital	Norma da f. p.
1s	0,7085
2s	5,6230
2p	0,5229
3s	1,8031
3p	0,5257

1.3 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos observou-se a viabilidade da representação da função geradora por orbitais de Slater (STO), obtendo-se funções peso bem descritas, com comportamentos regulares e norma convergente, embora para átomos pesados fosse necessário a obtenção de conjuntos de coordenadas geradoras com uma flexibilidade maior, afim de evitar-se problemas de dependência linear. Verificou-se a similaridade entre as diferentes representações que têm surgido na literatura, para a coordenada geradora; fez-se uma análise da divisão do espaço da coordenada geradora em diferentes funções geradoras para obter-se a descrição correta da função peso para átomos pesados e formulou-se uma receita para atingir o limite Hartree-Fock para sistemas atômicos. Estudou-se ainda os efeitos que a função peso sofre em diferentes situações, como: em sistemas iônicos, num mesmo período da tabela periódica, numa série isoeletrônica, a influência da carga atômica, diferenças quanto ao tipo de função geradora e o comportamento em ambiente molecular. Como observado para funções geradoras do tipo GTO, também para STO encontrou-se relações empíricas com boas correlações entre os parâmetros de discretização e entre a energia total e o número de funções de base.

1.4 REFERÊNCIAS

- ip [1] Lowe, J. P., "Quantum Chemistry", Academic Press, New York, 1978, p. 309 e 310.
- [2] Szabo, A., "Modern Quantum Chemistry", Macmillan Publishing., Inc. New York, 1982, Cap. IV to VI.
- [3] Tostes, J. G. R. e Pisa, A. F. R. T., *Phys. Rev. A* **28** (1983) 538.
- [4] Mohallem, J. R. e Trsic M., *Z. Phys. A - Atoms e Nuclei*, **322** (1985) 538.
- [5] Mohallem, J. R., Dreizler, R. M. e Trsic *Int. J. Quantum Chem. - Symp.*, **20** (1986) 45.
- [6] Mohallem, J. R., *Z. Phys. D*, **3** (1986) 339.
- [7] Costa, H. F. M., Mohallem, J. R. e Trsic M., *Mol. Phys.*, **62** (1987) 91.
- [8] Costa, H. F. M., Mohallem, J. R. e Trsic M., *Química Nova*, **11** (1989) 41.
- [9] Silva, A. B. F., Costa, H. F. M., e Trsic M., *Mol. Phys.*, **68** (1989) 433.
- [10] Costa, H. F. M., Silva, A. B. F, Simas, A. M., Aquino, A. J. A. e Trsic M., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **210** (1990) 63.
- [11] Costa, H. F. M., Silva, A. B. F, Simas, A. M., e Trsic M., *Chem. Phys.*, **154** (1991) 379.
- [12] Celeste, R., Costa, H. F. M., Silva, e Trsic M., *Chem. Phys. Letters*, **183** (1991) 71.
- [13] Costa, H. F. M., Silva, Simas, A. M., Smith, V. H. e Trsic M., *Chem. Phys. Letters*, **183** (1992) 195.
- [14] Silva, A. B. F, Simas, e Trsic M., *Mol. Phys.*, **78** (1993) 1301.
- [15] Custodio, R., Giordan, M., Morgon, N. H. e Goddard, J. D., *Int. J. Quantum Chem.*, **42** (1992) 411.
- [16] Custodio, R., Goddard, J. D., Giordan, M. e Morgon, N. H., *Can. J. Chem.*, **70** (1992) 580.
- [17] Custodio, R. e Goddard, J. D., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **277** (1992) 263.
- [18] Vianna, R. O., Custodio, R., Chachan, H. e Mohallem, J. R., *Int. J. Quantum Chem. - Symp.*, **26** (1992) 311.
- [19] Custodio, R. e Goddard, J. D., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (em impressão).
- [20] Custodio, R. e Goddard, J. D., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **281** (1993) 75.
- [21] Hill, D. L. e Wheeler, J. A., *Phys. Rev.*, **89** (1959) 1102.
- [22] Griffin, J. J. e Wheeler, J. A., *Phys. Rev.*, **108** (1957) 311.
- [23] Somorjai, R. L. , *Chem. Phys. Letters*, **2** (1968) 399.
- [24] Ruedenberg, K., Raffenetti, R. C. e Barbo, R.D., em "Energy Structure and Reactivity", Proceeding of the 1972 Boulder Conference on Theoretical Chmeistry, p. 164, New York, Wiley 1973.
- [25] Schmidt, M. W. e Ruedenberg, K., *J. Chem. Phys.*, **71** (1979) 3951.
- [26] Feller, D. F. e Ruedenberg, K., *Theoret. Chim. Acta*, **52** (1979) 231.
- [27] Simas, A. M., Thakkar, A. J. e Smith, Jr., V. H., *Int. J. Quantum Chem.*, **21** (1981) 419 e **24** (1983) 527.

- [28] Yasui, J. e Saika, A. *J. Chem. Phys.*, **76** (1982) 468.
- [29] Budzímsky, J., *Int. J. Quantum Chem.*, **27** (1985) 853.
- [30] Maslen, E. N. e Trefry, M. G., *Int. J. Quantum Chem.*, **37** (1990) 51.
- [31] Rico, J. F., Lopez, R., Paniagua, M. e Ramirez, G., *Comp. Phys. Commun.*, **64** (1991) 329.
- [32] Chattopadhyay, P., Dreizler, R. M., Trsic M e Fink, M. *Z. Physik A* **285** (1978) 7.
- [33] Nelder, J. A. e Mead, R., *Computer J.*, **7** (1965) 308.
- [34] ATOMSCF, an atomic hartree-fock program - department 48b/ 428 dsd, IBM - Kingston, USA - Scientific engineering computations Nov 10, 1989
- [35] ALCHEMY II - IBM Corporation, May. 1993.
- [36] GAUSSIAN 92, Revision C, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, e J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
- [37] Bunge, C.F., Barrientos, J. A. e Bunge, A. V., *Atomic Data e Nuclear Data Tables*, **53** (1993) 113-162.
- [38] Bunge, C. F., Barrientos, J. A., Bunge, A. V. e Cogordan, J. A., *Phys. Rev. A* **46** (1992) 3691-3696.
- [39] Ref. [2] pág. 173.
- [40] Clementi, E. e Roetti, C., *At. Data Nuclear Data Tables*, **14** (1974) 177.
- [41] Mohallem, J. R., *Chem. Phys. Letters*, **195** (1992) 457.
- [42] Davis, C. L., Hans-Jørgen Aa., J. e Hendrik, J. M., *J. Chem. Phys.*, **80** (1984) 840.

Capítulo 2

ESTUDO TÉORICO DE ÍONS ISOMÉRICOS $C_6H_4Br^-$

Nelson H. Morgon e Rogério Custodio

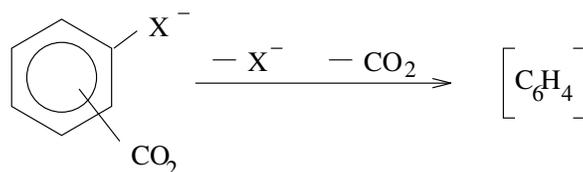
Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
13081-970 - Campinas, São Paulo, Brasil - CP 6154.

José M. Riveros

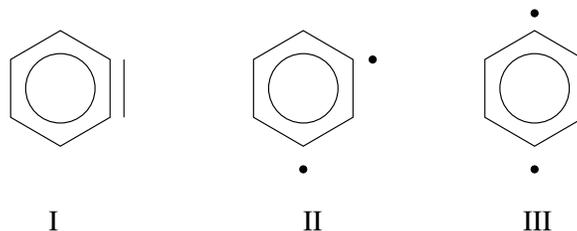
Instituto de Química
Universidade de São Paulo (USP)
01498-970 - São Paulo, Brasil - CP 2078.

2.1 INTRODUÇÃO

Compostos dehidrobenzenos (também denominados de benzinos) podem ser obtidos de uma maneira simples através da decomposição térmica de ácidos benzóico *orto*-substituídos, como mostra o esquema abaixo¹:



Três diferentes estruturas podem ser obtidas para estes sistemas: 1,2-, 1,3- e 1,4-dehidrobenzeno ou *orto*-benzino (I), *meta*-benzino (II) e *para*-benzino (III), respectivamente.

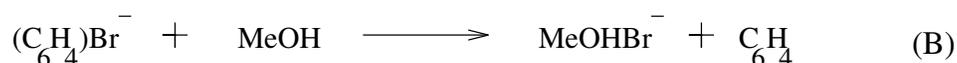


O estudo destes compostos arínicos é de grande interesse em síntese química, em razão da alta reatividade que possuem. Os *o*-benzinos têm sido utilizados como intermediários em síntese orgânica^{2,3} e ligantes comuns em complexos de metais de transição⁴.

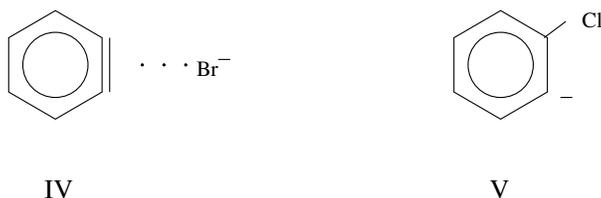
Várias contribuições experimentais recentes têm melhorado consideravelmente o entendimento dos aspectos estruturais dos dehidrobenzenos. A medida da separação single-triplete no *o*-benzino⁵, novos valores para o calor de formação dos dehidrobenzenos⁶, bem como espectros vibracional⁷ e de fotoeletrônico⁸ de *o*-benzino têm estimulado cálculos teóricos *ab initio* de alta qualidade⁹.

A descrição teórica da estrutura molecular dos dehidrobenzenos é altamente singular. Suas características di-radicalares necessitam de uma representação adequada e parecem ser sensivelmente dependentes de correlação eletrônica. Por exemplo, o *o*-benzino apresenta dependência com relação à forma da função de onda do estado fundamental^{9d}. Enquanto que uma descrição SCF simples utilizando-se conjunto de base dupla zeta aponta incorretamente o estado \tilde{a}^3B_2 como sendo o estado fundamental, cálculos introduzindo correlação eletrônica com este mesmo conjunto de base concordam com resultados experimentais obtidos através de espectro eletrônico, que descreve o estado fundamental como \tilde{x}^1A_1 .

Esta singularidade de compostos derivados de benzino foi recentemente observada por Linnert e Riveros¹⁰ em um estudo de reações em fase gasosa com íons $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}^-$, para X = F, Cl, Br e I, utilizando-se espectros de FT-ICR (*Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance*). Enquanto que as evidências experimentais sugerem comportamento aniônico para $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^-$ e $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^-$, as espécies $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Br}^-$ e $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}^-$ apresentam características de complexos haleto *o*-benzino, como mostram as reações A e B entre $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^-$ e $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Br}^-$ com metanol.



Na reação A, em fase gasosa, o $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^-$ agindo como base conjugada, abstrai o próton do metanol, enquanto que o $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Br}^-$ faz a transferência do haleto (reação B). A sugestão apresentada por Linnert e Riveros foi a de que o complexo formado possui o átomo de bromo coordenado perpendicularmente à tripla ligação do *o*-benzino (estrutura **IV**) com a carga residindo no Br, enquanto que para o $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^-$ observa-se a estrutura aniônica (**V**).



Aspectos teóricos relacionados à estabilidade da estrutura **IV** foram sugeridos em função do caráter eletrofílico do íon brometo, que possibilita a doação de carga através do orbital não ocupado de menor energia (LUMO) do *o*-benzino¹⁰. Estas características experimentais são reminescentes do comportamento de α -halocarbânions, onde cálculos *ab initio* confirmam ser estas espécies complexos ânion-carbenos¹¹.

Com o conhecimento dos aspectos descritos anteriormente, procurou-se com este trabalho fazer uma investigação teórica das evidências experimentais, analisando-se a existência e estabilidade de possíveis estruturas para $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Br}^-$. Adequação e correção de conjunto de funções de base na região de valência foram construídos utilizando-se o método da coordenada geradora¹², necessária também na definição da atuação do pseudopotencial. Com estes conjuntos de base, cálculos refinados introduzindo-se correlação eletrônica foram empregados.

2.2 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Todos os cálculos foram efetuados com o programa GAUSSIAN 92¹³. Inicialmente, utilizou-se o conjunto de funções de base padrão 6-31G**¹⁴ para os átomos do anel arínico (H e C), flúor e cloro; e um conjunto de funções de base não contraídas de Dunning¹⁵ do tipo 14s11p5d para o átomo de bromo. Otimizou-se a geometria molecular em nível SCF dos compostos $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}^-$, com X = F, Cl e Br nas formas aniônicas e complexadas para os estados singlete e tripleto. Na geometria de equilíbrio otimizada em nível SCF, calculou-se a energia total introduzindo-se correlação eletrônica através da teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2).

Em uma etapa posterior, diante da necessidade de um refinamento dos cálculos, substituiu-se a base do anel arínico por um conjunto de funções de base de Dunning¹⁶. A estas novas funções dupla zeta adicionou-se funções de polarização *p* sobre os átomos de hidrogênio (31/1) e *d* para os átomos de carbono (721/41/1). Uma vez que o número de funções de base no sistema foi aumentado consideravelmente para o átomo de bromo, empregou-se um pseudopotencial ou

potencial efetivo do caroço, (ECP - *Effective Core Potential*) de Hay-Wadt¹⁷. A seleção das funções do conjunto 14s11p5d a serem utilizadas junto com o ECP e a adição de função difusa para este centro foram feitas através da análise do comportamento da combinação linear dos orbitais atômicos no átomo de Br¹⁸. O conjunto de primitivas resultante passou a ser do tipo 6s5p3d. Com estes novos conjuntos de base fez-se a otimização das geometrias moleculares das estruturas do ânion e complexos nos estados singlete e triplete, do estado de transição em nível MP2 e cálculo de energia e análise de erro causado pela sobreposição da função de base em nível MP4 - com excitações duplas e quádruplas, MP4(DQ) - na geometria de equilíbrio otimizada.

2.3 RESULTADOS

2.3.1 ESTABILIDADE SINGLETE-TRIPLETE PARA HALETOS ARÍNICOS E SEUS ÂNIONS

No estudo feito por Scheiner *et. alli*^{9d} para o *o*-benzino em nível SCF, os cálculos apontaram o estado triplete \tilde{a}^3B_2 como sendo o estado fundamental deste composto, contrariamente ao que indicava o espectro experimental fotoeletrônico. Cálculos mais refinados incluindo correlação eletrônica corrigiram tal discrepância, aproximando os resultados teóricos às observações experimentais. Em analogia a este estudo, fez-se a otimização da geometria molecular para os compostos aniônicos e complexos de haleto *o*-benzino (F, Cl e Br) nos estados singlete e triplete usando-se bases 6-31G^{**} para todos os átomos, exceto para o bromo, onde empregou-se conjuntos de base (14s11p5d). A Tabela I resume as diferenças de energia entre os dois estados eletrônicos calculados para estes sistemas em níveis de cálculo Hartree-Fock (HF) e MP2//HF.

O estado singlete para as espécies aniônicas, em analogia ao estudo feito por Scheiner *et alli*^{9d} para o *o*-benzino, representa o estado fundamental ($\Delta E_{(S-T)} < 0$). O efeito de correlação acentuou ainda mais a estabilidade do estado singlete. No caso da existência dos complexos, o efeito de correlação é mais significativo para este estado e suficiente para a inversão de estabilidade nos compostos contendo F e Cl. Uma análise de energias relativas entre a forma aniônica e o complexo dos diferentes sistemas, enfatiza a tendência de inversão na estabilidade dos estados singletes e triplete à medida que aumenta-se o número atômico do halogênio. Esta menor diferença na energia dos estados singlete e triplete para o brometo de *o*-benzino sugere que deve-se refinar o cálculo, ou melhorando-se o conjunto de funções de base e/ou introduzindo-se correlação eletrônica em um nível superior de teoria, para que seja avaliado se realmente o estado triplete representa o estado fundamental para este sistema. Em todos os casos, a estrutura aniônica é a mais estável no estado fundamental; embora para o complexo contendo Br a diferença seja menos significativa, como mostra a Tabela II.

Análise das cargas de Mulliken na espécie aniônica e no complexo brometo de *o*-benzino revela, no primeiro caso, que a soma das cargas sobre os átomos de C é igual a -1, isto é, a carga do ânion fica distribuída sobre o anel e, praticamente quase toda localizada sobre o Br no caso do complexo. Isto indica que a representação adequada destes sistemas pelo conjunto de base deve considerar estas distribuições eletrônicas e o caráter aniônico do Br. Para minimizar-se

Tabela I - Diferenças de energia entre os estados singlete e triplete, $\Delta E_{(S-T)}$ ^a dos compostos aniônicos (A) e complexados (C), $C_6H_4X^-$, com X = F, Cl e Br^b.

	$\Delta E_{(S-T)}$					
	F		Cl		Br	
	A	C	A	C	A	C
HF	-37,86	24,99	-89,87	94,15	-12,54	104,37
MP2//HF	-65,54	-15,53	-103,90	-14,43	-66,24	12,82

^a $\Delta E_{(S-T)} = E_{\text{singlete}} - E_{\text{triplete}}$ é expressa em kcal/mol.

^bconjunto de base utilizado 6-31G**¹³, exceto para o átomo de bromo onde empregou-se o conjunto de funções de base dupla zeta de Dunning¹⁵.

dificuldades de caráter computacional, optou-se pela restrição do tamanho do conjunto de base para o Br, através da utilização de pseudopotencial.

2.3.2 UMA FUNÇÃO DE BASE PARA O ÁTOMO DE Br COM PSEUDOPOTENCIAL

Com a preocupação de que os cálculos envolvendo pseudopotenciais apresentassem um caráter confiável, empregou-se uma técnica baseada no método da coordenada geradora (MCG) aplicado a sistemas representados por pseudopotenciais^{18,19}.

Um dos métodos *ab initio* mais populares aplicado no estudo de estrutura eletrônica de átomos e moléculas é o método Hartree-Fock-Roothaan (HFR), onde o orbital molecular ψ é representado a partir de uma expansão discreta de orbitais atômicos. Nesta expansão aparecem os coeficientes de mistura, que são determinados variacionalmente de modo a minimizar a energia total do sistema eletrônico. Já no MCG a representação de ψ é feita a partir de uma transformada integral descrita por:

$$\psi(1) = \int \phi(1, \alpha) f(\alpha) d\alpha \quad (1),$$

onde $\phi(1, \alpha)$ e $f(\alpha)$ são funções geradora e peso, respectivamente, definidas no espaço da coordenada geradora α . As funções peso devem ser determinadas variacionalmente para a obtenção da menor energia do sistema, neste caso, elas devem possuir as seguintes características: comportamento contínuo, regular e tender a zero nas extremidades. Na sua forma

discretizada, o método da coordenada geradora considera a combinação linear dos coeficientes de orbitais atômicos como uma representação das funções peso.

A definição da atuação do pseudopotencial através da análise da função peso¹⁸ pode ser obtida através de informações de cálculos SCF atômicos ou moleculares. Com isto é possível estabelecer-se o corte da função peso nas extremidades do espaço dos expoentes das funções de base. Os expoentes têm uma faixa extensa de valores e uma maneira conveniente para visualizar-se as funções peso é expressar os expoentes em uma escala logarítmica, $\Omega = \ln(\alpha)$. Nesta representação, os maiores Ω s representam as primitivas com expoentes maiores; os menores ou Ω s negativos, as primitivas na região de valência. Na Fig. 1 observa-se a representação do comportamento da função peso dos orbitais de valência do átomo de bromo (4s) e da função geradora s no orbital molecular $8\sigma_g$ da molécula de bromo: a) com todos os elétrons no sistema, b) com pseudopotencial substituindo-se os elétrons internos e c) com pseudopotencial e corrigindo-se a base na região de valência. As funções peso para cálculos envolvendo pseudopotencial e todos os elétrons são quase equivalentes na região de valência, tanto para o átomo de Br quanto para a molécula de Br_2 . As funções peso para ambos os cálculos indicam que o conjunto de base na região de valência é deficiente, mas apresenta tendência assintótica correta, convergindo para zero com a diminuição dos expoentes. A Fig. 1 mostra ainda que a função peso calculada com o pseudopotencial não apresenta alterações significativas a partir da direita da linha tracejada verticalmente, ou seja, a partir de um dado valor de expoente [$\ln(\alpha) \approx 3,4$ ($\alpha \approx 30$)]. Ela indica claramente onde o pseudopotencial começa ter efeito sobre a distribuição eletrônica, podendo-se então definir-se nesse ponto o corte na função de base na região interna.

A partir deste ponto de corte, define-se o conjunto de funções de base que representarão a região de valência. A correção nesta região pode ser feita com uma série geométrica usando-se as duas funções gaussianas mais difusas¹⁸

$$\alpha_{i+1}(k) = \frac{\alpha_i^2(k)}{\alpha_{i-1}(k)} \quad (2),$$

onde $\alpha_i(k)$ é o expoente mais baixo de simetria da espécie k , $\alpha_{i-1}(k)$ é o expoente próximo mais baixo e $\alpha_{i+1}(k)$ o expoente da função difusa a ser adicionada ao conjunto de base. A Eq. (2) pode

Tabela II - Diferenças entre as energias das espécies de ânions e complexos, $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}^-$, com $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ e Br , em nível MP2//HF.

	F	Cl	Br
$\frac{\Delta E_{(A-C)}}{E_A} \times 10^{-4}$	0,12	0,10	0,07

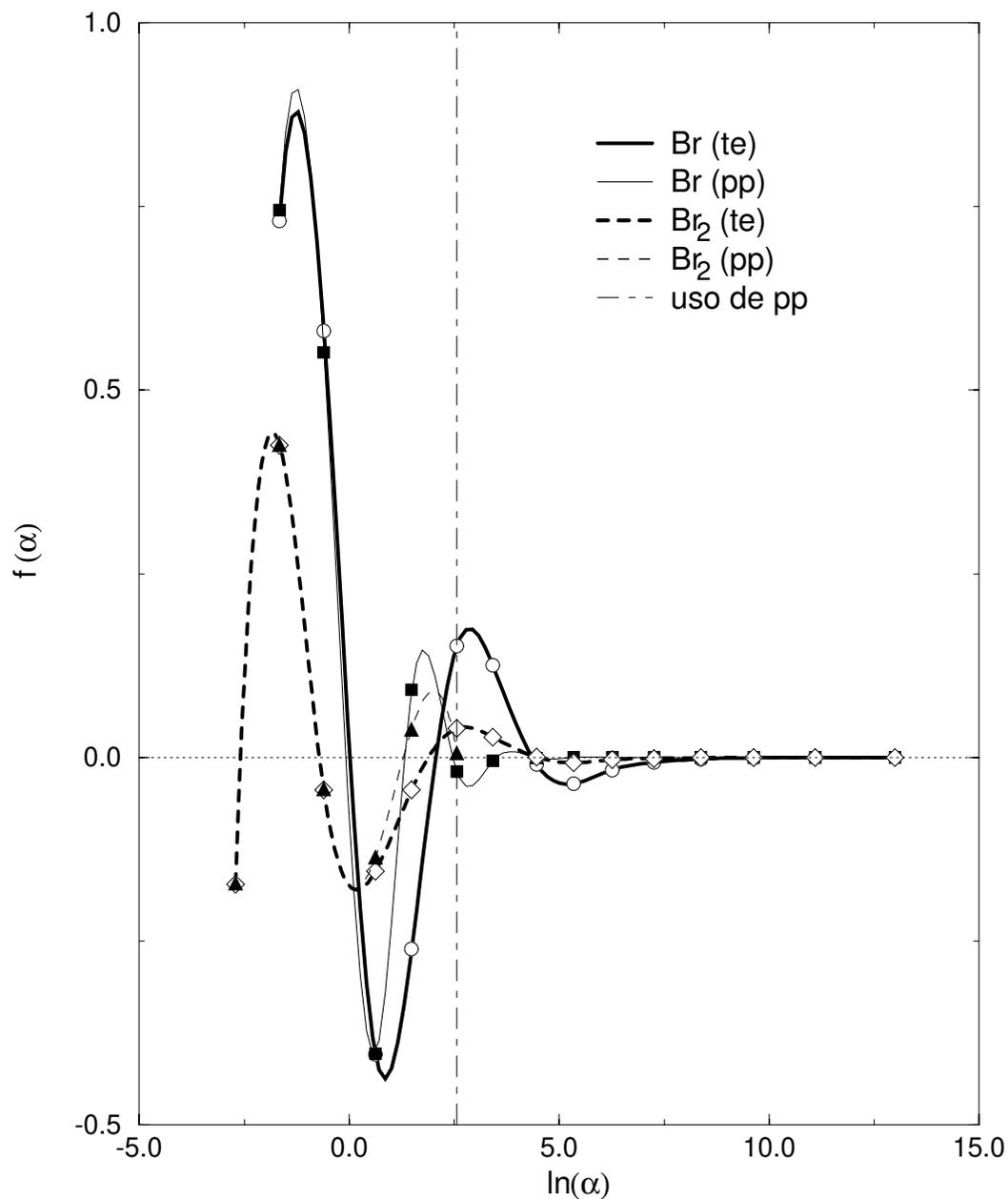


Figura 1. Desenho das funções peso dos orbitais de simetria s mais externos do Br e Br_2 para todos os elétrons (te) e pseudopotencial (pp) usando-se conjunto de funções de base de Dunning.

ser usada para incluir tantas funções adicionais de simetria k quantas sejam necessárias para corrigir-se a tendência da função peso ou para cálculos usando-se todos os elétrons ou pseudopotencial. O número de funções na região de valência a ser incluído dependerá da análise da função peso no ambiente molecular e das propriedades moleculares que se deseja descrever¹⁸.

Para os orbitais p , d , ..., os valores dos expoentes maiores que o valor de corte das funções de base também foram desprezados. Assim, reduziu-se o tamanho da base inicial de 14s11p5d para um conjunto 6s5p3d, já com correção na região de valência. A inclusão da função difusa é importante para uma melhor representação do ânion Br^- .

Na Tabela III são mostrados alguns resultados de propriedades calculadas com os conjuntos de base deste trabalho e da literatura²¹. Os resultados da literatura²¹ foram obtidos a partir do conjunto de base 962(2df). A obtenção deste conjunto é feita através de contração segmentada de Dunning do conjunto de funções de base primitivas 14s11p5d, originando-se o conjunto 6s4p1d. Relaxando-se este conjunto contraído e com nova contração para 9s6p2d e adição de funções difusas d e f , obtém-se o conjunto de base 962(2df). Os resultados deste trabalho apresentados na Tabela III, foram obtidos corrigindo-se, como já descrito, a região de valência do conjunto de primitivas 14s11p5d para 15s11p5d e utilizando-se pseudopotencial e os conjuntos de base 5s5p3d e 6s5p3d. Os resultados da Tabela III permitem concluir que os cálculos utilizando o conjunto de base 6s5p3d com pseudopotencial, mantêm praticamente a mesma descrição do sistema representado por todos os elétrons e utilizando o conjunto de base completo (15s11p5d). Deve-se ressaltar que a descrição correta das propriedades dadas na Tabela III é altamente dependente de funções difusas, como mostram os resultados da literatura. A exclusão deste tipo de funções do conjunto 6s5p3d, deveu-se a limitações computacionais.

Tabela III - Geometria molecular, energia de dissociação e campo elétrico para o $\text{Br}_2(^2\Sigma_g^+)$, empregando-se cálculo com todos os elétrons, com pseudopotencial e resultados da literatura.

Base	R / (Å)	De / (eV)	$\vec{\epsilon}$ / (u.a.)
14s11p5d ^a	2,44	0,73 ^b	0,03
15s11p5d ^c	2,42	0,69	0,03
5s5p3d ^c	2,45	0,69	0,07
6s5p3d ^d	2,44	0,72	0,07
962(2df) ^e	2,30	1,92	-
exp. ^d	2,30	1,97	-

^a cálculo em nível MP4(DQ)//HF, com base de Dunning¹⁵ descontruída.

^b resultado para De com correções de spin-órbita atômica e molecular²².

^c correção da valência com a adição de uma função difusa através da Eq. (1).

^d pseudopotencial aplicado sobre o bromo¹⁷.

^e Ref. [21].

2.3.3 ANÁLISE DA ESTABILIDADE DE ESTRUTURAS DO $\text{Br}^- \cdots o\text{-BENZINO}$

A estabilidade aparente adquirida pelo complexo $\text{Br}^- \cdots o\text{-benzino}$ no estado singlete como indicado na Fig. 2(a), cuja distância de equilíbrio é $r(\text{Br}^- \cdots |||) = 3,72 \text{ \AA}$ ($|||$ é o centro da tripla ligação), sugere ou uma interação muito fraca entre o brometo e o anel, ou que a formação aparente do complexo se dá por um problema na representação inadequada do conjunto de base. Investigando-se os efeitos oriundos de erros de sobreposição da função de base observa-se que existe uma tendência repulsiva entre o Br^- e o benzino, como mostra a Fig. 2(b), não havendo a formação do complexo.

A formação de um complexo $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Br}^-$ passou então a ser analisada através de outras possíveis estruturas, como por exemplo, os isômeros que apresentam o Br^- interagindo com o *o*-benzino, através de uma ligação com o hidrogênio em *orto* ou em *meta* à tripla ligação.

Cálculos em nível MPn, onde $n = 2, 3$ e 4 , nas mesmas condições dos cálculos para o $\text{Br}^- \cdots o\text{-benzino}$ foram efetuados para o $\text{Br}^- \cdots \text{H}(\text{orto})$ e $\text{Br}^- \cdots \text{H}(\text{meta})o\text{-benzino}$, aproximando-se o Br^- colinearmente aos hidrogênios ou em *meta* ou em *orto*. As geometrias dos sistemas foram completamente otimizadas para cada cálculo realizado.

Como pode ser visto na Fig. 3(a), a interação entre o Br^- e o H em *meta* à tripla ligação do *o*-benzino é mais efetiva [$r(\text{Br}^- \cdots \text{H}) = 2,47 \text{ \AA}$ e $E(\text{MP4}(\text{DQ})/\text{MP2}) = -243,2758957$ u.a.] se comparada à do complexo da Fig. 2(a) [$r(\text{Br}^- \cdots |||) = 3,72 \text{ \AA}$ e $E(\text{MP4}(\text{DQ})/\text{MP2}) = -243,2567892$ u.a.]. Análise de BSSE confirma a formação do complexo [Fig. 3(b)] nos diferentes níveis de cálculos MPn. Estudo semelhante feito para o complexo $\text{Br}^- \cdots \text{H}(\text{orto})o\text{-benzino}$ mostra comportamento similar [$r(\text{Br}^- \cdots \text{H}) = 2,47 \text{ \AA}$ e $E(\text{MP4}(\text{DQ})/\text{MP2}) = -243,2751523$ u.a.]

A coexistência dos complexos em *meta* e ânion (as mais estáveis no estado fundamental) sugere que seja efetuada uma análise da interconversão de uma forma em outra, ou seja, que sejam analisadas as barreiras de energia entre as diferentes espécies e verificação do estado de transição correspondente.

Variando-se o ângulo de ligação entre o Br^- , o H(*meta*) e o C a ele ligado de 15 em 15° obteve-se as 12 possíveis estruturas otimizadas em nível SCF mostradas na Fig. 4, que origina a curva de energia ao longo deste ângulo. Através da análise desta curva, pode-se verificar que existe um complexo mais estável que os complexos $\text{Br}^- \cdots \text{H}(\text{orto})$ e $\text{Br}^- \cdots \text{H}(\text{meta})o\text{-benzino}$. Este complexo encontra-se entre as estruturas **(6)** e **(7)** (Fig. 4). Observando-se ainda esta curva pode-se verificar que o estado de transição entre o complexo $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Br}^-$ e o ânion $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}^-$ deve situar-se próximo ao máximo da curva [estrutura **(10)**]. Neste ponto procurou-se o estado de transição tendo-se como ponto de referência a estrutura **(10)**.

Na Fig. 5, observa-se as geometrias moleculares otimizadas em nível MP2 do ânion $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}^-$, do complexo $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Br}^-$ mais estável e dos complexos $\text{Br}^- \cdots \text{H}(\text{orto})$ e $\text{Br}^- \cdots \text{H}(\text{meta})o\text{-benzino}$. A estrutura **II** da Fig. 5 mostra que o complexo adquire maior estabilidade quando possui o Br^- coordenado entre os H em *orto* e *meta* do anel arínico, do que quando ele se encontra sobre o mesmo eixo dos mesmos. Pelos valores das cargas de Mulliken dados na Tabela IV, vê-se que os prótons em *orto* e *meta* são mais positivos, o que torna a interação do brometo com estes H mais efetiva. O caráter difuso da nuvem eletrônica do ânion contribui sensivelmente para isto.

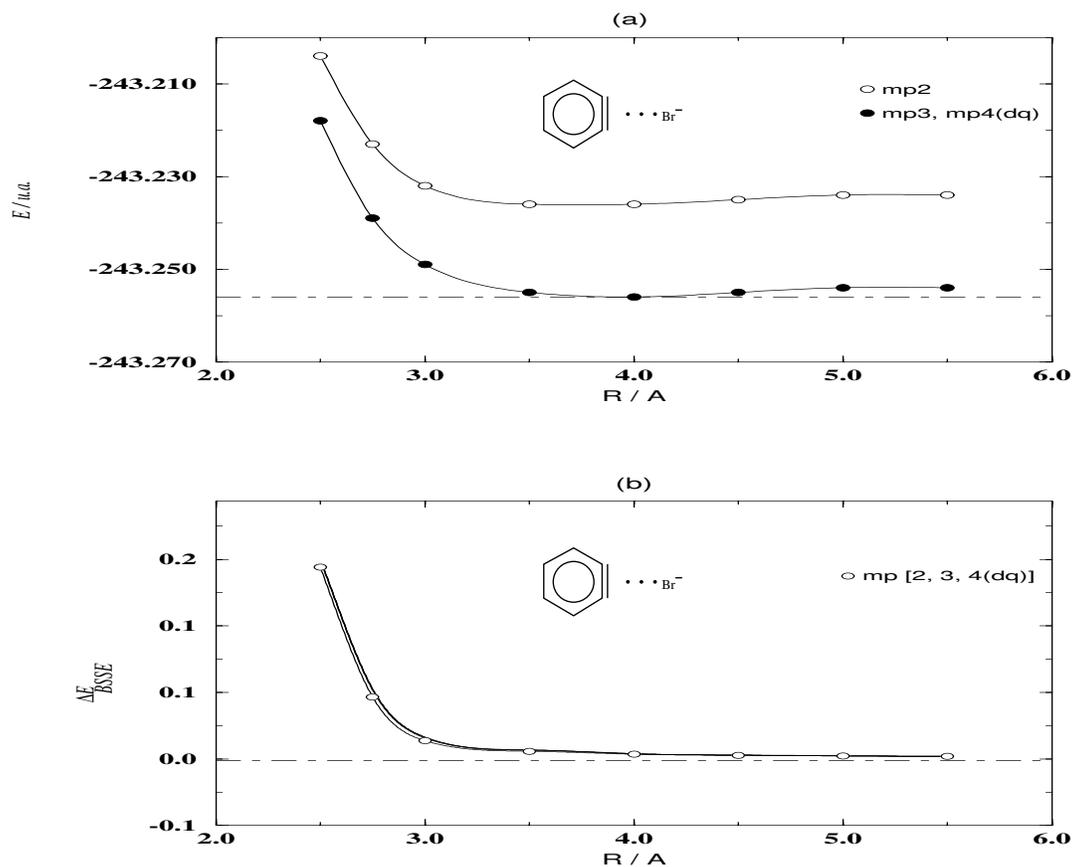


Figura 2. Curvas de estabilidade para o complexo com o Br^- coordenado à tripla ligação do *o*-benzino em diferentes níveis de cálculos: (a) para a energia total e (b) efetuando-se a correção do erro de sobreposição de base, $\Delta E_{BSSE} = [E_{\text{complexo}} - E_{\text{Br}^-}^* - E_{\text{benzino}}^*]$.

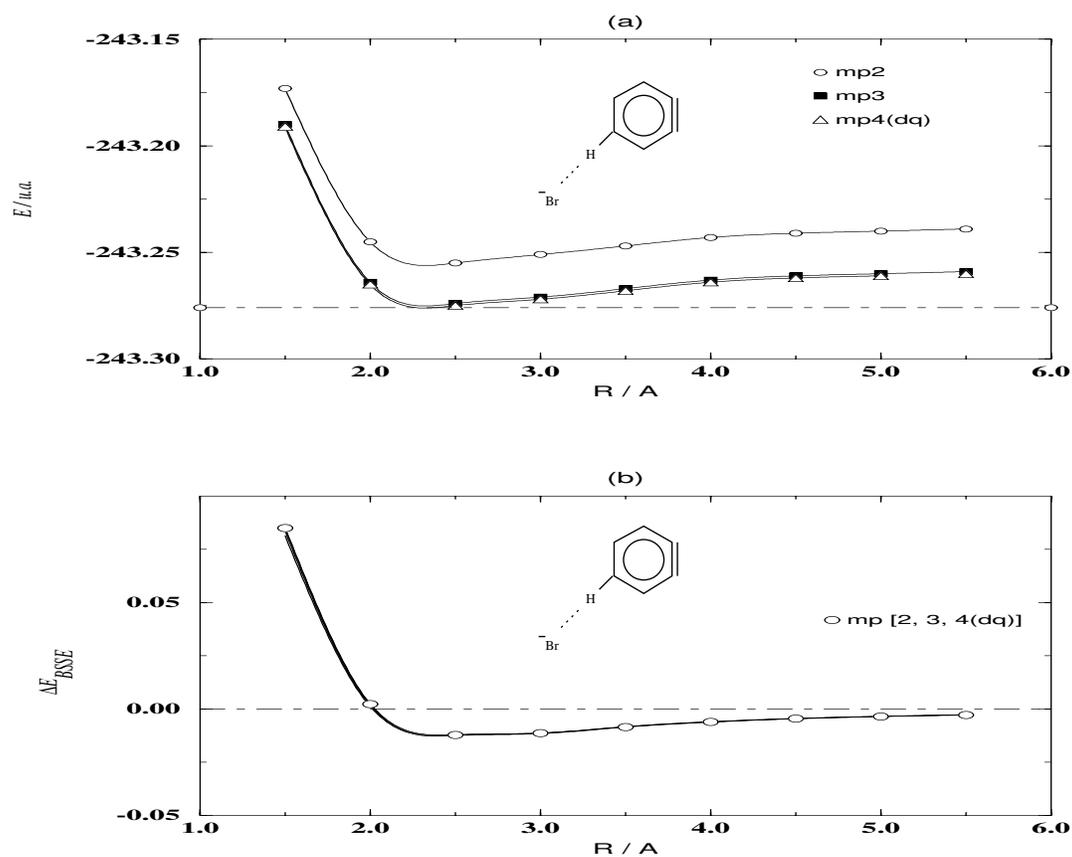


Figura 3. Curvas de estabilidade para o complexo com o Br^- coordenado ao $\text{H}(\text{meta})$ do o -benzino em diferentes níveis de cálculos: (a) para a energia total e (b) efetuando-se a correção do erro de sobreposição de base, $\Delta E_{\text{BSE}} = [E_{\text{complexo}} - E_{\text{Br}^-}^* - E_{\text{benzino}}^*]$.

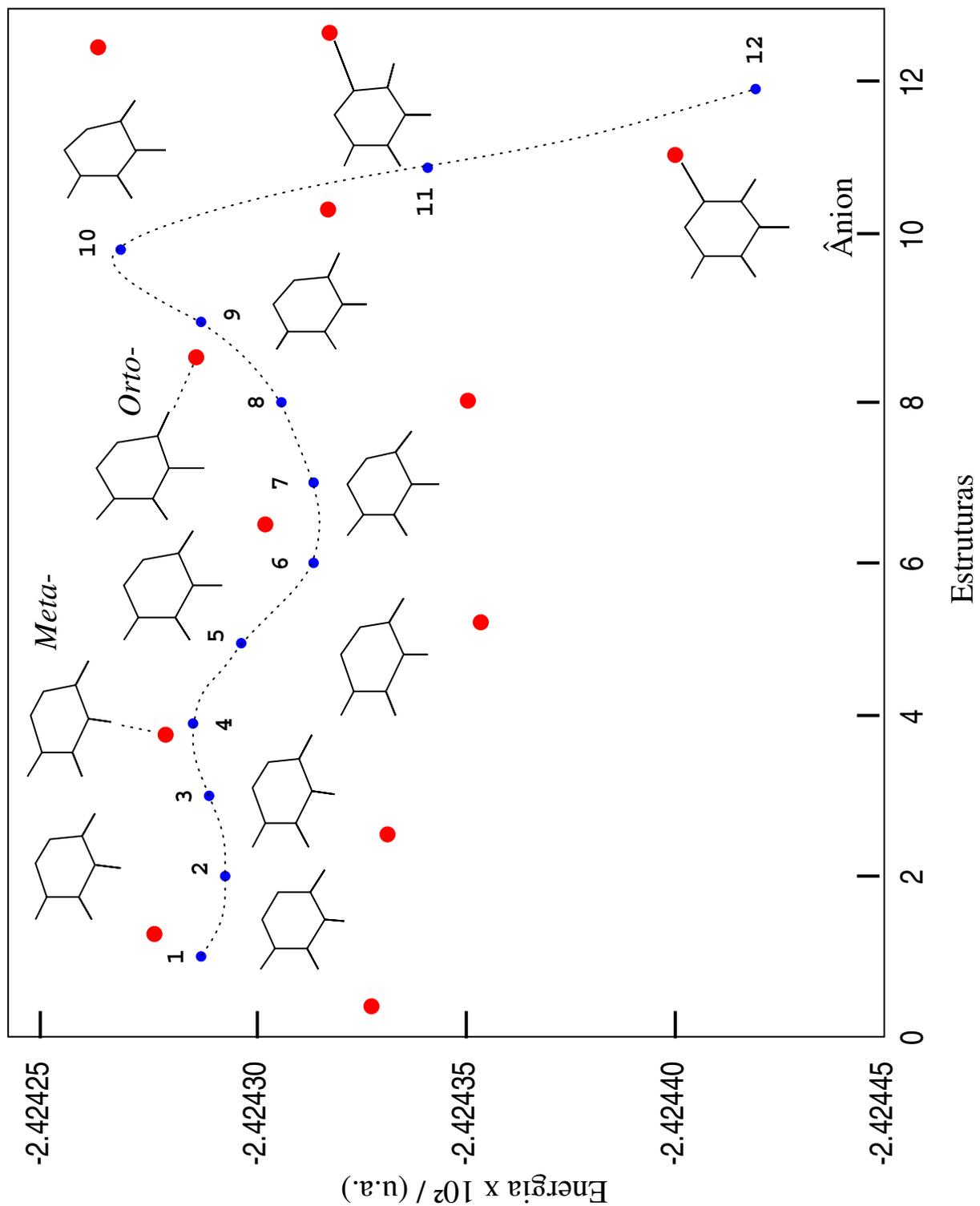


Figura 4. Curva de energia total para as geometrias moleculares otimizadas das estruturas contendo o Br⁻ ao redor do *o*-benzino.

inversão de estabilidade entre o $\text{Br}^- \cdots \text{H}(\text{orto})$ e $\text{Br}^- \cdots \text{H}(\text{meta})$ -*o*-benzino.

As distâncias entre o brometo e os prótons em *orto* e *meta* (2,90 e 2,77 Å, respectivamente) do *o*-benzino mostrados na Tabela V, sugerem que uma análise de BSSE se faz necessária também para o complexo representado pela estrutura **II**. Em nível HF o valor de $\Delta E_{BSSE} = -8,93 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e em nível MP2 $\Delta E_{BSSE} = -9,08 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, indicam realmente a presença de um complexo.

Na Fig. 6 tem-se a barreira de energia entre o ânion e o complexo mais estável e o estado de transição entre eles. A diferença de energia entre este estado de transição e o complexo é aproximadamente $6,30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela V - Energia total (em u.a.) dos estados singlete (S) e triplete (T) dos compostos ânion (A) e complexos^a brometo-*o*-benzino ($\text{Br}^- \cdots \text{o-bz}$), utilizando-se pseudopotencial sobre o Br, em diferentes níveis de cálculos^b.

Compostos ^c	HF//HF	MP2//MP2	MP3//MP2	MP4(DQ)//MP2
Br- <i>o</i> -bz(A-S)	-242,441971	-243,267964	-243,296030	-243,295652
Br- <i>o</i> -bz(A-T)	-242,377723	-243,167110	-243,199319	-243,199516
$\text{Br}^- \cdots \text{o-bz}$ (C-S)	-242,399886	-243,236667	-243,255736	-243,256789
$\text{Br}^- \cdots \text{o-bz}$ (C-T)	-242,420423	-243,194844	-243,228815	-243,227833
$\text{Br}^- \cdots \text{o-bz}$ (O-S)	-242,430681	-243,254636	-243,274382	-243,275152
$\text{Br}^- \cdots \text{o-bz}$ (M-S)	-242,428684	-243,256296	-243,275105	-243,275896
$\text{Br}^- \cdots \text{o-bz}$ (E-S)	-242,431648	-243,257309	-243,276532	-243,277274
$\text{Br}^- \cdots \text{o-bz}$ (E-T)	-242,439105	-243,197140	-243,225122	-243,227376
$\text{Br}^- \cdots \text{o-bz}$ (ET-S)	-242,426739	-243,249799	-	-

^abrometo coordenado à tripla ligação (C), complexos via ponte de hidrogênio em *orto*- (O), em *meta*- (M), forma mais estável (E) e estado de transição (ET).

^bpara os estados tripletes são reportadas as energias PUHF e PMP2-0.

^cmenor distância (em Å) do Br^- ao anel, em nível MP2//MP2:

Br-*o*-bz(A-S): $R(\text{Br}-\text{C}) = 2,023$

$\text{Br}^- \cdots \text{o-bz}$ (E-S): $R(\text{Br}^- \cdots \text{H } \textit{orto-}) = 2,904$ e $R(\text{Br}^- \cdots \text{H } \textit{meta-}) = 2,769$

$\text{Br}^- \cdots \text{o-bz}$ (M-S): $R(\text{Br}^- \cdots \text{H } \textit{meta-}) = 2,467$

$\text{Br}^- \cdots \text{o-bz}$ (O-S): $R(\text{Br}^- \cdots \text{H } \textit{orto-}) = 2,470$

$\text{Br}^- \cdots \text{o-bz}$ (C-S): $R(\text{Br}^- \text{ à tripla ligação}) = 3,721$

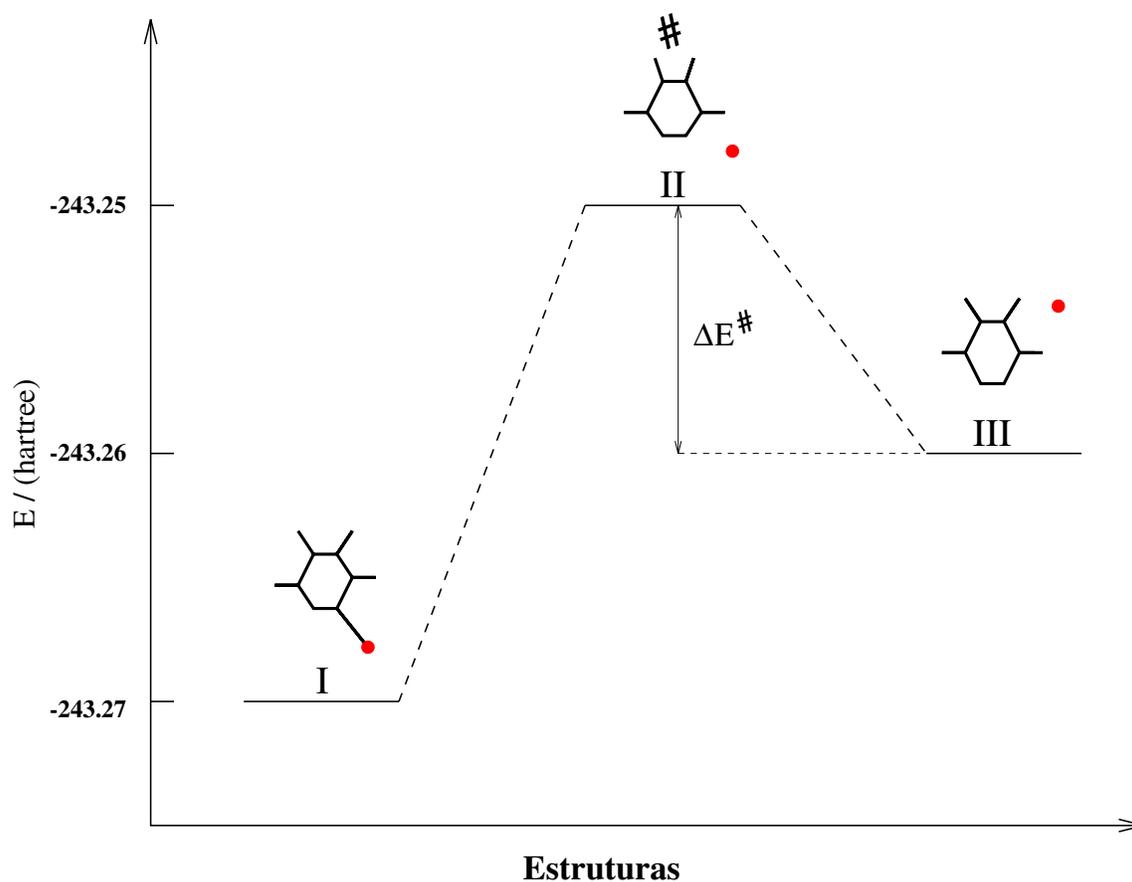


Figura 6. Barreira de energia (MP2//MP2) para o ânion $C_6H_4Br^-$ s (I), a estrutura do estado de transição correspondente (II) e o complexo $(C_6H_4)Br^-$ mais estável (III).

2.4 CONCLUSÕES

Diferentemente da estrutura sugerida por Linnert e Riveros¹⁰, o complexo brometo de *o*-benzino mostrou possuir uma estrutura onde o ânion brometo encontra-se coordenado entre os prótons *orto* e *meta* do anel arínico no estado singlete, estrutura similar àquela calculada para $Br^-(H_2O)^{23}$. Esta interação só é possível graças às densidades de cargas positivas parciais localizadas sobre estes prótons e ao caráter difuso da nuvem eletrônica do brometo. Verifica-se ainda que esta interação é mais efetiva do que aquelas onde o Br^- coordena-se diretamente e sobre o mesmo eixo ao próton em *orto* ou em *meta*.

Neste nível de cálculo, a barreira entre os dois isômeros ($6,30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) está abaixo de energias típicas associadas com complexos formados como intermediários em reações íon-molécula²⁴. Daí, a reação do íon $C_6H_4Br^-$ com substratos dipolares pode fornecer complexos intermediários com energia interna suficiente para explorar a superfície potencial completa dos isômeros. Neste caso, em consequência da reação poder ser determinada por uma densidade de estados muito favorável associada com a reação de transferência do haleto do isômero ligado ao hidrogênio.

Neste estudo procurou-se evitar o uso de bases muito extensas, o que impossibilitaria o tratamento computacional. Deste modo verificou-se que o uso de pseudopotencial sobre o átomo de bromo manteve o mesmo padrão de qualidade dos resultados comparados àqueles onde emprega-se conjuntos de funções de base completos. A análise do comportamento da função peso mostrou ser de grande utilidade não só para a definição da atuação do pseudopotencial, mas também como critério na adição de função difusa.

2.5 REFERÊNCIAS

- [1] Luis, S. V., Gaviña, F., Ferrer, P., Safont, V. S., Torres, M. C., Burguete, M. I., *Tetrahedron*, **45** (1989) 6281.
- [2] Wittig, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **4** (1965) 731.
- [3] Bennett, M. A. e Schwemlein, H. P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 1296.
- [4] Hoffmann, R. W. "Dehydrobenzene e Cycloalkynes", Academic Press, New York, 1967.
- [5] Leopold, D. G., Miller, A. E. S. e Lineberger, W. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 1379.
- [6] (a) Riveros, J. M., Ingmann, S. e Nibbering, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 1053.
(b) Guo, Y. e Grabowski, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 5923.
(c) Wenthold, P. G., Paulino, J. A. e Squires, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 7414.
- [7] Radziszewski, J. G., Hess, Jr., B. A. e Zahradnik, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 52.
- [8] Zhang, X. e Chen, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 3147.
- [9] (a) Random, L., Nobes, R. H., Underwood, D. J. e Li, W-K, *Pure Appl. Chem.*, **58** (1986) 75.
(b) Rigby, K., Hillier, I. H. e Vincent, M. F., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1987) 117.
(c) Hillier, I. H., Vincent, M. A., Guest, M. F. e Von Niessen, W., *Chem. Phys. Letters*, **134** (1987) 403.
(d) Scheiner, A. C., Schaeffer III, H. F. e Liu, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 3118.
(e) Scheiner, A. C. e Schaeffer III, H. F., *Chem. Phys. Letters*, **177** (1991) 471.
(f) Nicolaides, A. e Borden, W. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 11958.
(g) Wirschke, S. G., Nash, J. J. e Squires, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 11968.
- [10] Linnert, H. V. e Riveros, J. M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1** (1993) 48.
- [11] Paulino, J. A. e Squires, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 1845.
- [12] (a) Mohallem, J. R. e Trsic M., *Z. Phys. A - Atoms e Nuclei*, **322** (1985) 538.
(b) Mohallem, J. R., Dreizler, R. M. e Trsic *Int. J. Quantum Chem. - Symp.*, **20** (1986) 45.
(c) Costa, H. F. M., Mohallem, J. R. e Trsic M., *Química Nova*, **11** (1989) 41.
(d) Custodio, R., Giordan, M., Morgon, N. H. e Goddard, J. D., *Int. J. Quantum Chem.*, **42** (1992) 411.
(e) Custodio, R., Goddard, J. D., Giordan, M. e Morgon, N. H., *Can. J. Chem.*, **70** (1992) 580.
- [13] GAUSSIAN 92, Revision C, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, e J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.

- [14] Hehre, W. J., Ditchfield, R. e Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) 2257.
- [15] Dunning, T. H., *J. Chem. Phys.*, **66** (1977) 1382.
- [16] Dunning, T. H. e Hay, P. J. "Methods of Electronic Structure Theory", H. F. Schaefer III, Ed. Plenum Press, N. Y. (1977) 1-27.
- [17] Hay, P. J. e Wadt, W. R., *J. Chem. Phys.*, **82** (1984) 270 e 284.
- [18] Custodio, R. e Goddard, J. D., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **281** (1993) 75.
- [19] Custodio, R., Davis, W. M. e Goddard, J. D. (submetido)
- [20] Binning, R. C. Jr. e Curtiss, L. A., *J. Comp. Chem.*, **11** (1990) 1206.
- [21] Curtiss, L. A. e Binning, R. C. Jr., *Int. J. Quantum Chem.*, **40** (1991) 781.
- [22] MacGrath, M. P. e Random, L., *J. Phys. Chem.*, **94** (1991) 511.
- [23] Hiraoka, K., Mizuse, S. e Yamabe, S., *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 3943.
- [24] Grabowski, J. J., Depuy, C. H. e Bierbaum, V. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 2565.

Capítulo 3

INFLUÊNCIA DE FUNÇÕES DE POLARIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES ATÔMICAS DOS ÁTOMOS H E N EM HCN...HCN

Nelson H. Morgon e Rogério Custodio

Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
13081-970 - Campinas, São Paulo, Brasil - CP 6154.

José Glauco R. Tostes

Departamento de Físico-Química
Universidade Federal Fluminense (UFF)
24210 - Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.

Carl A. Taft

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CBPF
22290 - Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

3.1 INTRODUÇÃO

A hipótese de Seel e Del Re¹ de que a carga atômica de Mulliken no próton da ponte calculada utilizando-se bases 6-31G** em nível de teoria Hartree-Fock, é bem reproduzida ao redor da distância de equilíbrio N...H pela base menor 6-31G*, onde apenas o próton da ponte possui função de polarização foi confirmada para o HCN...HCN². Esta experiência reflete uma tentativa de minimizar o custo computacional, reduzindo-se o tamanho do conjunto de base, mantendo-se no entanto, o nível de precisão para o cálculo de propriedades moleculares tão próximo quanto possível àquele obtido usando-se um conjunto de funções de base maior. Uma vez que o resultado de cálculos teóricos dependem significativamente do tamanho da função de base, torna-se desejável usar conjuntos de base menores que forneçam propriedades moleculares próximas em valores às propriedades obtidas usando-se conjuntos de base maiores. Embora, não necessariamente, o uso de grandes conjuntos de base em um cálculo Hartree-Fock por si só implicará na existência de concordância razoável entre propriedades teóricas calculadas e experimentais. Cálculos precisos necessitam da inclusão de correlação eletrônica e/ou efeitos relativísticos. Considerando-se a disponibilidade computacional usual para pesquisa, é proibitivo usar ao mesmo tempo, conjuntos de base muito grandes e um alto nível de teoria para cálculos de propriedades moleculares. Geralmente, utiliza-se ou um conjunto de base extenso ou um alto nível de teoria. A literatura sugere que resultados razoavelmente aceitáveis podem ser obtidos, mantendo-se um compromisso entre o tamanho do conjunto de base e a sofisticação teórica do cálculo.

Funções de onda exatas ou próxima ao limite Hartree-Fock satisfazem algumas propriedades matemáticas, tais como os teoremas de Hellmann-Feynman³ e virial⁴. Os conjuntos de base convencionais, freqüentemente não satisfazem estas condições. Além disso, existe uma falta de informação a respeito das vantagens e desvantagens do investimento necessário para satisfazer estes teoremas. Em um conjunto de artigos recentes⁵⁻¹⁵, conjuntos de base foram construídos por um método chamado método da coordenada geradora (MCG), o qual procura satisfazer algumas das propriedades encontradas em funções de onda exatas. O método da coordenada geradora considera a combinação linear dos coeficientes de orbitais atômicos como uma representação discretizada de funções contínuas, denominadas funções peso. A análise das funções peso tem fornecido informações sugerindo-se procedimentos diferentes para selecionar, desenhar ou escolher conjuntos de base. As propriedades consideradas simultaneamente para modelar estes conjuntos de base, que fornecem a tendência assintótica correta da função de onda na região de valência, podem ser o critério de mínimo de energia e/ou a melhora das forças de Hellmann-Feynman. As principais vantagens destes métodos desenvolvidos, quando comparados à otimização usual dos expoentes não-lineares das funções de base são: a) os conjuntos de base podem ser facilmente saturados com respeito a algumas propriedades (geralmente, a energia total), b) a inclusão de funções de polarização e/ou difusa não requer otimização de expoentes das funções de base e c) o teorema de Hellmann-Feynman e o comportamento assintótico da função de onda na região de valência podem ser bem descritos. Estes métodos têm fornecido conjuntos de base descontraída confiáveis e precisos, porém relativamente grandes.

Em uma tentativa de minimizar o tamanho destes conjuntos de base, o método da coordenada geradora foi aplicado para melhorar a descrição da região de valência de conjuntos de base convencionais, tais como conjuntos de base de Pople ou Huzinaga-Dunning⁵. As funções gaussianas com grandes expoentes (funções internas) preservaram seus coeficientes de contração originais, mas as funções gaussianas da valência foram modificadas de tal modo que as propriedades moleculares fossem melhoradas. O método, contudo, introduziu modificações apenas nas funções gaussianas presentes no conjunto de base original, não levando-se em conta a inclusão de funções de polarização. Funções de polarização foram introduzidas nos conjuntos de base construídos usando-se o método da coordenada geradora⁷⁻⁹.

O objetivo deste trabalho é estender o método desenvolvido na Ref. [5] incluindo-se funções de polarização. Modificações no conjunto de base 6-31G para C, N e H foram testadas e comparadas com os nossos cálculos para o dímero HCN. Este dímero foi escolhido devido ao grande interesse experimental e teórico na ponte de hidrogênio e a dificuldade real em determinar claramente os conjuntos de base que representem adequadamente a estrutura eletrônica de tais compostos. Em uma segunda etapa, considerando-se a necessidade de manter os conjuntos de base tão pequeno quanto possível, diferentes esquemas de funções de polarização serão testados tendo-se o conjunto de base convencional 6-31G como referência. Será feita uma análise estatística a fim de determinar qual das funções de polarização pode fornecer um nível de precisão comparável à 6-31G modificada. Serão analisadas neste trabalho as propriedades moleculares: campo elétrico, cargas atômicas de Mulliken e de Cioslowsky¹⁶, energia de dissociação e frequência vibracional de estiramento C-H.

3.2 DETALHES COMPUTACIONAIS

3.2.1 PROCEDIMENTO GERAL PARA MELHORAR CONJUNTOS DE BASE

Os conjuntos de base 6-31G para C, N e H foram modificados na região de valência de acordo com o método da coordenada geradora desenvolvido na Ref. [5]. Estes conjuntos de base foram inicialmente ajustados considerando-se somente os átomos e subsequentemente as forças de Hellmann-Feynman foram testadas em moléculas diatômicas homonucleares. Os conjuntos de base resultantes foram então usados para a molécula de interesse e as forças de Hellmann-Feynman e o comportamento assintótico das funções peso analisado. A análise das forças de Hellmann-Feynman e a tendência assintótica da função de onda em grandes moléculas sugerem que o ajuste em moléculas diatômicas é suficiente.

O procedimento básico para mudar os conjuntos de base é o seguinte: a) a região interna do conjunto de base é mantida contraída e a região externa é descontraída (o conjunto de base 6-31G é mudado para 6-1111G); b) cálculos são feitos para átomos individuais e a combinação linear dos coeficientes dos orbitais atômicos das funções gaussianas descontraídas é plotada contra o respectivo logaritmo dos expoentes. O desenho neste gráfico mostra o que é chamado de função peso para os orbitais de valência, isto é, a função de valência passa a ser visualizada como uma função contínua no espaço de expoentes

$$\psi(\mathbf{r}) = \int \phi(\alpha, \mathbf{r})f(\alpha)d\alpha \quad (1),$$

onde $f(\alpha)$ e $\phi(\alpha, \mathbf{r})$ são as funções peso e geradora da coordenada geradora α , respectivamente. As funções peso devem tender a zero nas regiões interna e de valência e c) funções difusas adicionais são incluídas no conjunto de base descontraído, se as funções peso não tenderem a zero. Não existe necessidade de otimização dos expoentes das funções adicionais. Eles podem ser obtidos através da equação⁵

$$\alpha_{i+1}(k) = \frac{\alpha_i^2(k)}{\alpha_{i-1}(k)} \quad (2),$$

onde $\alpha_i(k)$ é o maior expoente de simetria da espécie k , $\alpha_{i-1}(k)$ é o expoente mais próximo de $\alpha_i(k)$ e $\alpha_{i+1}(k)$ o expoente da função difusa a ser adicionada ao conjunto de base. O cálculo atômico é repetido com o conjunto de base aumentado e os novos desenhos das funções peso observados. Quando um comportamento assintótico correto é obtido para todos os orbitais atômicos e nenhuma mudança significativa é observada para a energia total, então os expoentes mais baixo (α_{\min}) e mais alto (α_{\max}) de cada orbital atômico de valência são tomados como a região do espaço de expoentes a ser melhorado. O conjunto de base descontraído original na região de valência é removido e modificado para o conjunto de base geométrico definido por

$$\alpha_i(k) = e^{[\Omega_0^{(k)} + (i-1)\cdot\Delta\Omega^{(k)}]} \quad (i = 1, \dots, n_k) \quad (3),$$

onde n_k é o número de primitivas no *mesh* de simetria k , $\Omega_0^{(k)}$ é o parâmetro inicial deste conjunto e $\Delta\Omega^{(k)}$ a distância entre expoentes no espaço logaritmo. $\Omega_0^{(k)}$ é igual a $\ln(\alpha_{\min})$ e $\Delta\Omega^{(k)}$ pode ser obtido a partir da equação

$$\Delta\Omega^{(k)} = [\Omega_f^{(k)} - \Omega_0^{(k)}]/(n_k - 1) \quad (4)$$

para $\Omega_f^{(k)} = \ln(\alpha_{\max})$. n_k é determinado observando-se a tendência ao critério de mínimo de energia e controlado para fornecer o nível de precisão desejado.

Após a saturação do espaço de expoentes s e p , funções de polarização foram incluídas para as moléculas diatômicas C_2 , N_2 e H_2 no estado fundamental e na geometria teórica de equilíbrio. Conjuntos de 5 (dz^2 , dx^2-y^2 , dxy , dxz e dzy) ou 6 (dzz , dxx , dyy , dxy , dxz e dzy) funções do tipo d podem ser incluídas usando-se os mesmos expoentes das funções do tipo p . Neste trabalho, conjuntos de funções do tipo 6d foram usadas. Isto é comparável à inclusão da derivada do *mesh* p e é uma condição necessária para melhorar as forças de Hellmann-Feynman^{7,9,17,18}. Este procedimento será discutido com mais detalhes abaixo no item (3.2.3.2). A etapa final é manter as funções gaussianas do conjunto de base melhorado não modificado e otimizar a separação entre as gaussianas - $\Delta\Omega^{(k)}$. Esta otimização pode ser feita no respectivo sistema atômico ou em uma molécula e envolve a minimização da energia total com respeito a um simples parâmetro de escalonamento. Os conjuntos de base modificados 6-31G serão representados como conjuntos de base 6-MCG.

3.2.2 ASPECTOS TEÓRICOS

Formalmente, o método descrito acima representa um híbrido entre o MCG e o Hartree-Fock-Roothaan convencional que passamos a descrever em maiores detalhes a seguir.

Em princípio todas as propriedades do estado estacionário de um sistema de muitos elétrons, podem ser derivadas da solução da equação eletrônica independente do tempo de Schrödinger

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (5),$$

onde a função de onda Ψ depende das coordenadas de posição \mathbf{r} dos n elétrons.

Para preservar o caráter anti-simétrico, uma função de onda tentativa para um sistema com $2n$ -elétrons pode ser representada através de um determinante de Slater

$$\Psi_{2n} = |\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\psi_2(3)\bar{\psi}_2(4)\cdots\psi_n(2n-1)\bar{\psi}_n(2n)| \quad (6).$$

Algumas formas podem ser escolhidas para a representação dos orbitais moleculares (OM) ψ . Neste trabalho empregou-se duas representações.

(a) A aproximação de ψ através de uma combinação linear de orbitais atômicos ϕ (equações de Roothaan) para M orbitais moleculares

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^M C_{\mu k} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (7a)$$

(b) e utilização da transformada integral para ψ dada pelo método da coordenada geradora e empregada na descrição do m -ésimo+1 até o $2n$ -ésimo OM.

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \int_0^{\infty} \phi_j(\mathbf{r}, \alpha) \xi_j(\alpha) d\alpha \quad (7b)$$

Diante das dificuldades para a resolução exata da Eq. (5), existem alternativas para resolvê-la utilizando-se métodos aproximados, como por exemplo, o método Hartree-Fock (HF), onde o Hamiltoniano do estado fundamental pode ser substituído por

$$\hat{H}_o = \sum_{n=1}^{2N} \hat{f}(n) \quad (8)$$

sendo $\hat{f}(n)$ o operador de Fock para o n -ésimo elétron.

Assim, o problema do cálculo de orbitais moleculares, resume-se à solução da equação

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (9).$$

Para um conjunto de funções monoelétrônicas, considerando-se as representações dos OM

definidas anteriormente pelas Eqs. (7), tem-se*

$$\psi_i(1) = \sum_{v=1}^M C_{vi} \phi_v(1) + \int_{\beta_0}^{\beta_f} \phi_i(1, \beta) f_i(\beta) d\beta \quad (10),$$

onde β_0 é definido a partir do M-ésimo orbital atômico.

Substituindo-se as Eq. (10) em (9), obtém-se

$$\hat{f}(1) \left[\sum_v C_{vi} \phi_v(1) + \int_{\beta_0}^{\beta_f} \phi_i(1, \beta) f_i(\beta) d\beta \right] = \varepsilon_i \left[\sum_v C_{vi} \phi_v(1) + \int_{\beta_0}^{\beta_f} \phi_i(1, \beta) f_i(\beta) d\beta \right] \quad (11).$$

Expandindo-se o somatório da equação acima para $i=1$, obtém-se

$$\begin{aligned} & \hat{f}(1) \left[C_{11} \phi_1(1) + C_{21} \phi_2(1) + \cdots + C_{M1} \phi_M(1) + \int_{\beta_0}^{\beta_f} \phi_1(1, \beta) f_1(\beta) d\beta \right] \\ & = \varepsilon_1 \left[C_{11} \phi_1(1) + C_{21} \phi_2(1) + \cdots + C_{M1} \phi_M(1) + \int_{\beta_0}^{\beta_f} \phi_1(1, \beta) f_1(\beta) d\beta \right] \end{aligned} \quad (12)$$

Multiplicando-se o lado esquerdo dos dois membros da Eq. (12) pelos respectivos conjugados complexos dos orbitais atômicos $[\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_M$ e $\phi_1(1, \beta)]$ e integrando-se, tem-se

$$C_{11} \int \phi_1^*(1) \hat{f}(1) \phi_1(1) d\mathbf{r}_1 + C_{21} \int \phi_1^*(1) \hat{f}(1) \phi_2(1) d\mathbf{r}_1 + \cdots \quad (13a)$$

$$\cdots + C_{M1} \int \phi_1^*(1) \hat{f}(1) \phi_M(1) d\mathbf{r}_1 + \int \phi_1^*(1) \hat{f}(1) \int_{\beta_0}^{\beta_f} \phi_1(1, \beta) f_1(\beta) d\beta d\mathbf{r}_1$$

$$= \varepsilon_1 \left[C_{11} \int \phi_1^*(1) \phi_1(1) d\mathbf{r}_1 + C_{21} \int \phi_1^*(1) \phi_2(1) d\mathbf{r}_1 + \cdots \right.$$

$$\left. \cdots + C_{M1} \int \phi_1^*(1) \phi_M(1) d\mathbf{r}_1 + \int \phi_1^*(1) \int_{\beta_0}^{\beta_f} \phi_1(1, \beta) f_1(\beta) d\beta d\mathbf{r}_1 \right]$$

$$C_{11} \int \phi_2^*(1) \hat{f}(1) \phi_1(1) d\mathbf{r}_1 + C_{21} \int \phi_2^*(1) \hat{f}(1) \phi_2(1) d\mathbf{r}_1 + \cdots \quad (13b)$$

*por conveniência trocou-se os rótulos: μ para v e α para β .

$$\begin{aligned}
 & \cdots + C_{M1} \int \phi_1^*(1) \hat{f}(1) \phi_M(1) d\mathbf{r}_1 + \int \phi_2^*(1) \hat{f}(1) \int_{\beta_0}^{\beta_f} \phi_1(1, \beta) f_1(\beta) d\beta d\mathbf{r}_1 \\
 & = \varepsilon_1 [C_{11} \int \phi_2^*(1) \phi_1(1) d\mathbf{r}_1 + C_{21} \int \phi_2^*(1) \phi_2(1) d\mathbf{r}_1 + \cdots \\
 & \quad \cdots + C_{M1} \int \phi_2^*(1) \phi_M(1) d\mathbf{r}_1 + \int \phi_2^*(1) \int_{\beta_0}^{\beta_f} \phi_1(1, \beta) f_1(\beta) d\beta d\mathbf{r}_1] \\
 & \quad \dots \\
 & C_{11} \int_{\alpha_0}^{\alpha_f} \phi_1(1, \alpha) \hat{f}(1) \phi_1(1) d\alpha + C_{21} \int_{\alpha_0}^{\alpha_f} \phi_1(1, \alpha) \hat{f}(1) \phi_2(1) d\alpha + \cdots \quad (13c) \\
 & \quad \cdots + C_{M1} \int_{\alpha_0}^{\alpha_f} \phi_1(1, \alpha) \hat{f}(1) \phi_M(1) d\alpha + \int_{\alpha_0}^{\alpha_f} \phi_1(1, \alpha) \hat{f}(1) \int_{\beta_0}^{\beta_f} \phi_i(1, \beta) f_1(\beta) d\beta d\alpha \\
 & = \varepsilon_1 [C_{11} \int_{\alpha_0}^{\alpha_f} \phi_1(1, \alpha) \phi_1(1) d\alpha + C_{21} \int_{\alpha_0}^{\alpha_f} \phi_1(1, \alpha) \phi_2(1) d\alpha + \cdots \\
 & \quad \cdots + C_{M1} \int_{\alpha_0}^{\alpha_f} \phi_1(1, \alpha) \phi_M(1) d\alpha + \int_{\alpha_0}^{\alpha_f} \phi_1(1, \alpha) \int_{\beta_0}^{\beta_f} \phi_1(1, \beta) f_1(\beta) d\beta d\alpha]
 \end{aligned}$$

Genericamente, os termos da equação acima podem ser rotulados e expressos como:

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1) \hat{f}(1) \phi_\nu(1) d\mathbf{r}_1 \quad (14a)$$

$$F_{\mu\beta} = \int \phi_\mu^*(1) \hat{f}(1) \phi(1, \beta) d\mathbf{r}_1 \quad (14b)$$

$$F_{\alpha\nu} = \int \phi(1, \alpha) \hat{f}(1) \phi_\nu(1) d\mathbf{r}_1 \quad (14c)$$

$$F_{\alpha\beta} = \int \phi(1, \alpha) \hat{f}(1) \phi(1, \beta) d\mathbf{r}_1 \quad (14d)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) d\mathbf{r}_1 \quad (14e)$$

$$S_{\mu\beta} = \int \phi_\mu^*(1) \phi(1, \beta) d\mathbf{r}_1 \quad (14f)$$

$$S_{\alpha v} = \int \phi(1, \alpha) \phi_v(1) d\mathbf{r}_1 \quad (14g)$$

$$S_{\alpha\beta} = \int \phi(1, \alpha) \phi(1, \beta) d\mathbf{r}_1 \quad (14h).$$

Assim, substituindo-se as representações dadas pelas Eqs. (14) nas Eqs. (13), tem-se

$$C_{11}F_{11} + C_{21}F_{21} + \cdots + C_{M1}F_{M1} + \int_{\beta_0}^{\beta_f} F_{1\beta} f_1(\beta) d\beta = \quad (15a)$$

$$= \varepsilon_1 [C_{11}S_{11} + C_{21}S_{21} + \cdots + C_{M1}S_{M1} + \int_{\beta_0}^{\beta_f} S_{1\beta} f_1(\beta) d\beta]$$

$$C_{11}F_{21} + C_{21}F_{22} + \cdots + C_{M1}F_{2M} + \int_{\beta_0}^{\beta_f} F_{2\beta} f_1(\beta) d\beta = \quad (15b)$$

$$= \varepsilon_1 [C_{11}S_{21} + C_{21}S_{22} + \cdots + C_{M1}S_{2M} + \int_{\beta_0}^{\beta_f} S_{2\beta} f_1(\beta) d\beta]$$

...

$$C_{11}F_{M1} + C_{21}F_{M2} + \cdots + C_{M1}F_{MM} + \int_{\beta_0}^{\beta_f} F_{M\beta} f_1(\beta) d\beta = \quad (15c)$$

$$= \varepsilon_1 [C_{11}S_{M1} + C_{21}S_{M2} + \cdots + C_{M1}S_{MM} + \int_{\beta_0}^{\beta_f} S_{M\beta} f_1(\beta) d\beta]$$

$$C_{11}F_{\alpha 1} + C_{21}F_{\alpha 2} + \cdots + C_{M1}F_{\alpha M} + \int_{\beta_0}^{\beta_f} F_{\alpha\beta} f_1(\beta) d\beta \quad (15d)$$

$$= \varepsilon_1 [C_{11}S_{\alpha 1} + C_{21}S_{\alpha 2} + \cdots + C_{M1}S_{\alpha M} + \int_{\beta_0}^{\beta_f} S_{\alpha\beta} f_1(\beta) d\beta]$$

Matricialmente, as Eqs. (15) podem se representadas por:

$$\mathbf{FC}_1 = \varepsilon_1 \mathbf{SC}_1 \quad (16)$$

ou

$$\begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots & F_{1M} & F_{1\beta} d\beta \\ F_{21} & F_{22} & \dots & F_{2M} & F_{2\beta} d\beta \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ F_{M1} & F_{M2} & \dots & F_{MM} & F_{M\beta} d\beta \\ F_{\alpha 1} & F_{\alpha 2} & \dots & F_{\alpha M} & F_{\alpha\beta} d\beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{11} \\ C_{21} \\ \vdots \\ C_{M1} \\ \int_1 f(\beta) \end{bmatrix} = \varepsilon_1 \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1M} & S_{1\beta} d\beta \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2M} & S_{2\beta} d\beta \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ S_{M1} & S_{M2} & \dots & S_{MM} & S_{M\beta} d\beta \\ S_{\alpha 1} & S_{\alpha 2} & \dots & S_{\alpha M} & S_{\alpha\beta} d\beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{11} \\ C_{21} \\ \vdots \\ C_{M1} \\ \int_1 f(\beta) \end{bmatrix}$$

Genericamente, pode-se ter também as seguintes separações:

- equações HFR:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu k} = \varepsilon_k \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu k} \tag{17a}$$

- equações GHW-HF (para $j > k$):

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_j S(\alpha, \beta)] f_j(\beta) d\beta = 0 \tag{17b}$$

- equações "HFR-GHW":

$$\sum_{\nu} F_{\nu\alpha} C_{\nu k} = \varepsilon_1 \sum_{\nu} S_{\nu\alpha} C_{\nu k} \tag{17c}$$

- equações "GHW-HFR":

$$\int [F_{\mu\beta} - \varepsilon_j S_{\mu\beta}] f_j(\beta) d\beta = 0 \tag{17d}$$

Esquemáticamente, a matriz de Fock global pode ser representada em blocos, como mostra a Fig. 1.

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} \mathbf{F}_{\text{HFR}} & \mathbf{F}_{\text{HFR-GHW}} \\ \mathbf{F}_{\text{GHW-HFR}} & \mathbf{F}_{\text{GHW}} \end{bmatrix}$$

Figura 1. Separação da matriz de Fock global, representada pelos métodos HFR, MCG e misto.

Existem dificuldades de natureza matemática para a resolução analítica das expressões integrais que aparecem no método GHW. Para contornar estas dificuldades, utiliza-se técnicas de integração numérica^{6,8}. Após efetuar-se a discretização das equações integrais, a matriz de Fock resultante assemelha-se à matriz de Fock convencional.

A Tabela I mostra os conjuntos de base para C, N e H desenhados a partir de 6-31G e compara algumas propriedades calculadas com estes conjuntos de base modificados (6-MCG) com a base original 6-31G*. As bases na Tabela I mostram as funções descontraídas mais externas. A parte mais interna dos conjuntos de base para C e N são as 6 gaussianas contraídas originais do conjunto 6-31G. Comprimentos de ligação calculados com os conjuntos de base 6-MCG são consideravelmente próximos aos resultados de 6-31G*. A Tabela I mostra que as energias totais foram significativamente modificadas para os átomos pesados. A energia total do N foi melhorada em 23,8 kcal/mol em relação ao resultado com 6-31G* e para o C em 6,1 kcal/mol. H foi melhorado em apenas $\approx 0,8$ kcal/mol em relação ao mesmo conjunto de base de referência. As mudanças mais significativas foram observadas na magnitude dos campos elétricos sobre cada núcleo. O campo elétrico no H é 63,5 vezes menor do que aquele obtido com o conjunto de base 6-31G*. Para C e N uma melhora da ordem de 15 e 9 vezes respectivamente foi observada.

3.2.3 OUTRAS FUNÇÕES DE POLARIZAÇÃO

Em artigos anteriores^{1,2,19}, a importância de funções de polarização foi enfatizada em cálculos envolvendo ligações de hidrogênio. Em uma tentativa de testar a sensibilidade do conjunto de base 6-31G com funções de polarização, três classes distintas de conjuntos de base foram investigadas:

Tabela I - Conjunto de base descontráida padrão (6-MCG) para H, C e N e algumas propriedades moleculares calculadas em nível de teoria Hartree-Fock para $H_2(^1\Sigma_g^+)$, $C_2(^1\Sigma_g^+)$ e $N_2(^1\Sigma_u^+)$ na geometria de equilíbrio e satisfazendo-se o teorema de Hellmann-Feynman. As funções internas para C e N são as mesmas do conjunto de base original 6-31G e não estão representadas aqui. Dados em unidades atômicas.

Simetria	$\alpha(H)$	Simetria	$\alpha(C)$	Simetria	$\alpha(N)$
sp	22,2963	sp	11,5831	sp	37,1873
spd	3,4638	spd	5,0226	spd	12,4401
sp	0,7848	spd	2,1779	spd	4,1352
sp	0,1977	spd	0,9444	spd	1,3789
s	0,0406	spd	0,4095	spd	0,4598
		sp	0,1776	sp	0,1533
		sp	0,0523	sp	0,0159

Propriedade	$H_2(^1\Sigma_g^+)$	$C_2(^1\Sigma_g^+)$	$N_2(^1\Sigma_u^+)$
R_e (6-MCG)	1,3869	2,3423	2,0134
R_e (6-31G*)	1,3844	2,3520	2,0373
E_t (6-MCG) ^a	-1,132584	-75,393062	-108,981106
E_t (6-31G*) ^a	-1,131336	-75,378641	-108,943194
ϵ (6-MCG) ^b	$2,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$8,61 \times 10^{-3}$
ϵ (6-31G*) ^b	$1,27 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$8,15 \times 10^{-2}$

^a E_t = Energia total.

^b ϵ = Campo elétrico.

3.2.3.1 CONJUNTOS DE BASE DE POPLÉ

I	-	6-31G
II	-	6-31G*
III	-	6-31G**
IV	-	6-31G*[H]
V	-	6-31G*[C]
VI	-	6-31G*[N]

I - III são aos três conjuntos de base tradicionais de Pople²⁰. De IV a VI somente um tipo de átomo recebeu as funções de polarização. Por exemplo, o símbolo [H] no conjunto de base IV significa que somente os dois prótons de HCN...HCN receberam as funções de polarização. As funções de polarização definidas para estes conjuntos de base são as funções de Pople originais.

3.2.3.2 FUNÇÕES DE POLARIZAÇÃO DO TIPO HELLMANN-FEYNMAN

A primeira derivada de uma função gaussiana $g(l,m,n)$ em relação à coordenada nuclear pode ser representada em termos de uma soma de funções gaussianas normalizadas com "números quânticos" modificados para cima ou para baixo por um inteiro e mantendo-se os mesmos expoentes da gaussiana original $g(l,m,n)$. A derivada de $g(l,m,n)$ com respeito à componente x é representada como:

$$g'(l, m, n) = a \cdot g(l + 1, m, n) + b \cdot g(l - 1, m, n) \quad (18),$$

onde a e b são coeficientes de normalização.

Considerando-se um conjunto de base, como aqueles representados no item anterior, se a primeira, segunda e derivadas de ordem superiores das gaussianas são adicionadas aos conjuntos de base originais, o teorema de Hellmann-Feynman é satisfeito^{17,18}. Neste trabalho, somente a derivada dos orbitais atômicos responsáveis por "erros" significativos na função de onda foram considerados^{17,18}. Este erro foi analisado observando a magnitude das forças de Hellmann-Feynman ou o campo elétrico sobre cada núcleo em um sistema molecular. Roos e Sadlej²¹ têm usado elementos da primeira derivada - Eq. (18), que não estão presentes no conjunto de base inicial, isto é, o termo $g(l+1,m,n)$. Contudo, os conjuntos de base 6-31G e 6-MCG têm as funções de valência s e p com o mesmo expoente. O uso do mesmo expoente para s , p , d , ... pode ser interpretado, considerando a Eq. (1), como a inclusão de derivadas superiores do *mesh* s . As derivadas superiores do *mesh* s fornecem funções de base puras p , d , f , etc. Em outras palavras, uma função p pode ser vista como a primeira derivada do *mesh* s , uma função d a segunda derivada do mesmo *mesh* e assim por diante. É neste sentido que a "função de polarização de Hellmann-Feynman" tem sido usada com o conjunto de base 6-31G. As polarizações usadas com o conjunto de base 6-31G foram definidas com respeito ao conjunto de base contraída como sugerido por Nakatsuji *et alli.*^{17,18}. Deste modo, os seguintes conjuntos de funções de polarização foram definidos

VII	-	6-31G* [<i>core</i> N]
VIII	-	6-31G* [<i>core</i> N + dN]
IX	-	6-31G* [pH + dN]
X	-	6-31G* [pH + dC + dN]

"*core* N" indica a introdução de uma função de polarização no *core* eletrônico do átomo de nitrogênio. Esta função é obtida a partir da derivada espacial do orbital atômico mais interno do átomo de nitrogênio. dC e dN são símbolos para a derivada do orbital de valência *p* mais interno para os dois átomos de C e para os dois átomos de N do dímero investigado. As funções de polarização de Hellmann-Feynman resultantes são apenas do tipo *d* nos átomos pesados. pH representa a derivada do orbital de valência *s* para ambos os átomos de hidrogênio, que resulta em funções de polarização do tipo *p*. A escolha dos orbitais de valência *p* mais internos foi feita considerando-se os maiores erros nas forças eletrostáticas de Hellmann-Feynman^{17,18}.

3.2.3.3 CONJUNTOS DE BASE COM FUNÇÕES DE POLARIZAÇÃO MISTURADAS

XI	-	6-31G* [<i>core</i> N + N]
XII	-	6-31G* [H + <i>core</i> N + dN]
XIII	-	6-31G* [Hb + (<i>core</i> N + dN)b]
XIV	-	6-31G* [H + <i>core</i> + dC + <i>core</i> N + dN]

[H] e [N] representam as funções de polarização de Pople empregadas com os conjuntos de base do item (1) acima. [*core* C] indica a introdução de uma função de polarização de Hellmann-Feynman no *core* eletrônico de cada átomo de carbono. A letra b seguindo quaisquer dos símbolos anteriores indica que somente o hidrogênio e o nitrogênio da ponte são polarizados.

Um sumário dos conjuntos de base e respectivos símbolos usados neste trabalho é apresentado na Tabela II. Todos os cálculos foram feitos utilizando-se o programa GAUSSIAN/92²²

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A importância das funções peso foi enfatizada anteriormente e usada para modelar o conjunto de base 6-MCG. É interessante neste ponto verificar o comportamento da função peso para o HCN e HCN...HCN e avaliar as mudanças nas funções peso quando a ligação hidrogênio é formada. A Fig. 2 mostra, como um exemplo, a função peso *s* para o hidrogênio no orbital molecular 4σ de HCN e as funções peso dos orbitais moleculares 8σ e 10σ referentes à ponte de hidrogênio no dímero HCN...HCN. Estes orbitais moleculares têm a maior contribuição da função *s* para o hidrogênio em ambos sistemas. As funções peso para estes orbitais moleculares apresentam contornos suaves para o dímero e o monômero na geometria de equilíbrio e tendem a zero nas extremidades dos orbitais moleculares. Existe uma mudança significativa nas funções

Tabela II - Conjuntos de bases usadas neste trabalho.

Conjunto de Base Padrão	
6-MCG	H(11111/1111/1), C e N (61111111/1111111/1111)/SCF

Conjuntos de Bases de Pople	
I	6-31G
II	6-31G*
III	6-31G**
IV	6-31G* [H]
V	6-31G* [C]
VI	6-31G* [N]

Funções de Polarização do Tipo Hellmann-Feynman	
VII	6-31G* [<i>core</i> N]
VIII	6-31G* [<i>core</i> N + dN]
IX	6-31G* [pH + dN]
X	6-31G* [pH + dC + dN]

Conjuntos de Base com Funções de Polarização Misturadas	
XI	6-31G* [<i>core</i> N + N]
XII	6-31G* [H + <i>core</i> N + dN]
XIII	6-31G* [Hb + (<i>core</i> N + dN)b]
XIV	6-31G* [Hb + <i>core</i> C + <i>core</i> N + dN]

peso da ponte de hidrogênio quando o dímero é formado (Fig. 2). O máximo de cada função peso é similar, mas uma mudança significativa na amplitude pode ser observada. A ponte de hidrogênio é obviamente afetada pela presença dos núcleos de nitrogênio. Um comportamento assintótico correto das funções peso para C e N foi também observado para quase todos os orbitais moleculares em HCN e HCN...HCN. Testes mostraram que melhorias adicionais dos conjuntos de base referentes ao comportamento assintótico da função peso não afeta significativamente as propriedades moleculares em nível de teoria Hartree-Fock.

Um aspecto importante a ser enfatizado é que o método usado para desenhar estes conjuntos de base é uma mistura do método da coordenada geradora (MCG) e das equações convencionais de Hartree-Fock-Roothaan (HFR). Em outras palavras, o método da coordenada geradora puro usa completamente as funções de bases descontraídas ou conjuntos de base que satisfazem a Eq. (1). A Fig. 2 mostra que mesmo usando-se parcialmente um conjunto de base convencional descontraído, a combinação linear dos coeficientes dos orbitais atômicos ainda preserva o aspecto regular observado pelas funções peso e conseqüentemente podem ser usadas para modelar, melhorar e corrigir funções de base.

Comprimentos de ligação (Tabela III), campos elétricos nos núcleos (Tabela IV), cargas atômicas de Mulliken e de Cioslowsky (Tabelas V e VI respectivamente), energias de dissociação (Tabela VII), frequências vibracionais de estiramento C-H (Tabela VII) e as mudanças nas frequências vibracionais de estiramento C-H em relação ao monômero HCN (Tabela VII) foram calculadas em nível Hartree-Fock com os conjuntos de base dados na Tabela II. Discrepâncias significativas entre todas estas propriedades foram observadas quando comparam-se os cálculos usando-se o conjunto de base 6-MCG e os quatorze conjuntos de base (I-XIV) discutidos anteriormente, como exemplo, pode-se verificar os campos elétricos sobre os núcleos (Tabela IV) calculados na geometria teórica de equilíbrio. As forças de Hellmann-Feynman (ou os campos elétricos) agindo em cada núcleo deveria ser zero nesta geometria. As geometrias foram completamente otimizadas considerando o mínimo do gradiente de energia com respeito às coordenadas nucleares. As forças devem ser idênticas ao gradiente quando o teorema de Hellmann-Feynman é satisfeito. A discrepância entre as forças eletrostáticas e o gradiente é uma indicação de que erros ocorrem nas forças de Hellmann-Feynman. A Tabela IV mostra que as componentes do campo elétrico próximas a zero são aquelas calculadas com o conjunto de base 6-MCG.

Contudo, o grande número de dados sugere que um critério estatístico deveria ser adotado para identificar o melhor esquema de polarização com relação ao cálculo 6-MCG. O critério mais simples para determinar o melhor conjunto de base relativo à base 6-MCG é a distância Euclidiana²³, definida por:

$$d_{ij} = \left[\sum_{k=1}^N (x_{ik} - x_{jk})^2 \right]^{1/2} \quad (19),$$

onde N é o número de variáveis e x_{jk} as k-ésimas propriedades calculadas com 6-MCG em nível de teoria SCF. A Fig. 3 mostra a distância Euclidiana para as propriedades das Tabelas III a VII usando os 14 diferentes conjuntos de funções de base. Quanto maior a proximidade da distância Euclidiana de zero, maior é a similaridade entre as propriedades calculadas com os conjuntos de

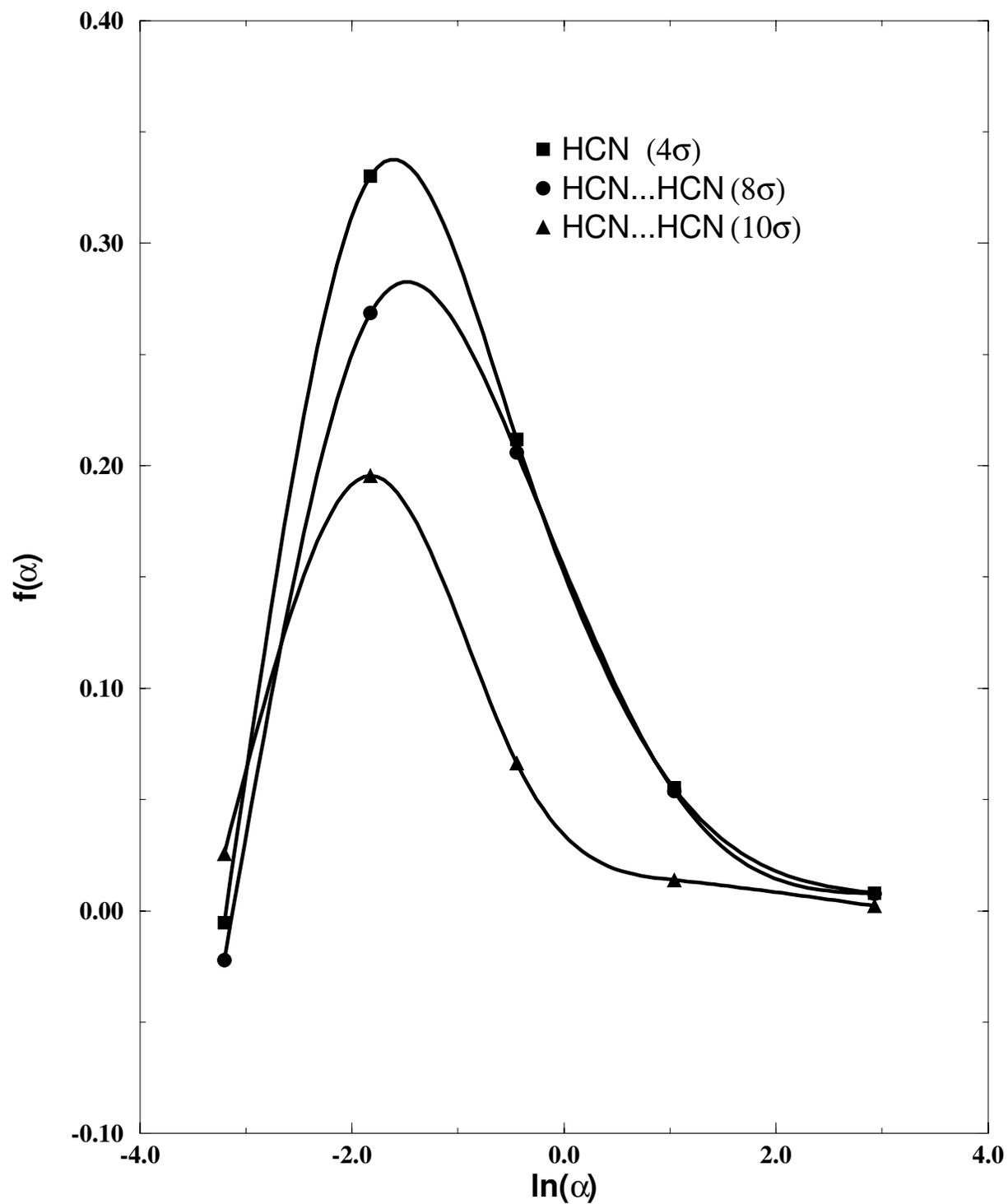


Figura 2. Funções peso Hartree-Fock para a ponte de hidrogênio dos orbitais moleculares 4σ do HCN e funções peso s do orbital molecular 8σ e 10σ de HCN...HCN obtidas com uma base 6-MCG na geometria de equilíbrio.

Tabela III - Geometrias otimizadas em nível SCF e calculadas com diferentes conjuntos de base apresentados na Tabela II para HCN...HCN. Dados em Å.

Cálculos com Conjunto de Base Padrão	
6-MCG	H1(1,0585) C1(1,1226) N1..(2,3414)..H2(1,0622) C2(1,1245) N2
Conjuntos de Bases de Pople	
I	H1(1,0536) C1(1,1420) N1..(2,2335)..H2(1,0590) C2(1,1451) N2
II	H1(1,0598) C1(1,1313) N1..(2,3076)..H2(1,0634) C2(1,1332) N2
III	H1(1,0598) C1(1,1315) N1..(2,2999)..H2(1,0638) C2(1,1335) N2
IV	H1(1,0528) C1(1,1420) N1..(2,2217)..H2(1,0581) C2(1,1452) N2
V	H1(1,0612) C1(1,1320) N1..(2,2259)..H2(1,0662) C2(1,1348) N2
VI	H1(1,0552) C1(1,1329) N1..(2,3270)..H2(1,0590) C2(1,1347) N2
Funções de Polarização do Tipo Hellmann-Feynman	
VII	H1(1,0536) C1(1,1414) N1..(2,2333)..H2(1,0590) C2(1,1445) N2
VIII	H1(1,0553) C1(1,1344) N1..(2,3282)..H2(1,0595) C2(1,1365) N2
IX	H1(1,0560) C1(1,1348) N1..(2,2739)..H2(1,0602) C2(1,1367) N2
X	H1(1,0599) C1(1,1291) N1..(2,2613)..H2(1,0644) C2(1,1310) N2
Conjuntos de Base com Funções de Polarização Misturadas	
XI	H1(1,0552) C1(1,1324) N1..(2,3260)..H2(1,0590) C2(1,1342) N2
XII	H1(1,0543) C1(1,1323) N1..(2,3169)..H2(1,0581) C2(1,1341) N2
XIII	H1(1,0534) C1(1,1420) N1..(2,2339)..H2(1,0593) C2(1,1330) N2
XIV	H1(1,0582) C1(1,1280) N1..(2,3073)..H2(1,0622) C2(1,1302) N2

Tabela IV - Campos elétricos calculados usando-se conjuntos de base da Tabela II para HCN...HCN. Dados em unidades atômicas.

	H1	C1	N1	H2	C2	N2
Cálculos com Conjunto de Base Padrão						
6-MCG	-0,0019	0,0044	0,0076	-0,0018	0,0039	0,0078
Conjuntos de Bases de Pople						
I	-0,0702	-0,0451	0,1981	-0,0705	-0,0511	0,2063
II	-0,0413	0,0267	0,0767	-0,0424	0,0221	0,0793
III	-0,0105	0,0251	0,0751	-0,0101	0,0207	0,0773
IV	-0,0107	-0,0567	0,1975	-0,0103	-0,0623	0,2060
V	-0,0468	0,0165	0,1519	-0,0483	0,0113	0,1608
VI	-0,0721	0,0050	0,0877	-0,0724	0,0001	0,0910
Funções de Polarização do Tipo Hellmann-Feynman						
VII	-0,0702	-0,0455	0,1188	-0,0705	-0,0515	0,1220
VIII	-0,0711	-0,0120	0,0032	-0,0700	-0,0182	0,0028
IX	-0,0706	-0,0148	0,0605	-0,0685	-0,0206	0,0608
X	-0,0614	0,0335	0,0523	-0,0614	0,0301	0,0488
Conjuntos de Base com Funções de Polarização Misturadas						
XI	-0,0721	0,0046	0,0303	-0,0724	-0,0004	0,0306
XII	-0,0104	-0,0082	0,0304	-0,0101	-0,0127	0,0306
XIII	-0,0704	-0,0450	0,1981	-0,0099	-0,0149	0,0074
XIV	-0,0090	0,0040	0,0032	-0,0087	0,0039	0,0033

Tabela V - População atômica de Mulliken calculada usando-se conjuntos de base da Tabela II para HCN...HCN na geometria teórica de equilíbrio.

	H1	C1	N1	H2	C2	N2
Cálculos com Conjunto de Base Padrão						
6-MCG	1,0153	5,6675	7,2747	0,9793	5,7627	7,3005
Conjuntos de Bases de Pople						
I	0,6497	6,0280	7,2970	0,6122	6,0600	7,3531
II	0,6702	5,9137	7,3972	0,6405	5,9379	7,4405
III	0,7128	5,8606	7,4070	0,7064	5,8708	7,4425
IV	0,7227	5,9726	7,2773	0,7277	5,9832	7,3165
V	0,6643	6,1911	7,1169	0,6366	6,2125	7,1786
VI	0,6551	5,7464	7,5806	0,6226	5,7951	7,6002
Funções de Polarização do Tipo Hellmann-Feynman						
VII	0,6496	6,0254	7,3003	0,6111	6,0587	7,3548
VIII	0,6198	6,0869	7,2714	0,5405	5,9815	7,4999
IX	0,5603	6,0766	7,3329	1,3997	5,1415	7,4890
X	0,5950	5,9945	7,3601	1,2064	5,5276	7,3164
Conjuntos de Base com Funções de Polarização Misturadas						
XI	0,6549	5,7448	7,5829	0,6216	5,7949	7,6009
XII	0,7291	5,6868	7,5649	0,7344	5,7184	7,5664
XIII	0,6496	6,0298	7,2933	0,7317	5,7145	7,5811
XIV	0,6175	5,8698	7,4875	0,5764	6,0229	7,4259

Tabela VI - População atômica de Cioslowsky calculada usando-se conjuntos de base da Tabela II para HCN...HCN na geometria teórica de equilíbrio.

	H1	C1	N1	H2	C2	N2
Cálculos com Conjunto de Base Padrão						
6-MCG	0,7176	5,9745	7,3282	0,6510	6,0082	7,3205
Conjuntos de Bases de Pople						
I	0,6734	6,0505	7,3055	0,5832	6,0878	7,2996
II	0,7233	5,9710	7,3304	0,6506	6,0016	7,3231
III	0,7174	5,9795	7,3275	0,6465	6,0067	7,3223
IV	0,6776	6,0428	7,3083	0,5904	6,0778	7,3031
V	0,7124	5,9647	7,3517	0,6238	6,0052	7,3422
VI	0,7011	6,0280	7,2945	0,6306	6,0565	7,2891
Funções de Polarização Tipo Hellmann-Feynman						
VII	0,6738	6,0462	7,3095	0,5832	6,0840	7,3033
VIII	0,7102	6,0052	7,3026	0,6469	6,0305	7,3045
IX	0,7259	5,9848	7,3089	0,6543	6,0307	7,2954
X	0,7237	5,9781	7,3218	0,6415	6,0305	7,3043
Conjuntos de Base com Funções de Polarização Misturadas						
XI	0,7010	6,0234	7,3016	0,6223	6,0550	7,2968
XII	0,7042	6,0186	7,3002	0,6369	6,0443	7,2958
XIII	0,6737	6,0508	7,3026	0,6225	6,0462	7,3043
XIV	0,7206	5,9689	7,3320	0,6509	5,9987	7,3290

Tabela VII - Energia de dissociação (D_e , kcal/mol), frequência vibracional de estiramento C-H (ν , cm^{-1}) para $\text{HCN}\cdots\text{HCN}$ e mudança na frequência vibracional de estiramento C-H com relação ao monômero HCN ($\delta\nu$, cm^{-1}) calculadas em nível de teoria Hartree-Fock usando-se conjuntos de base da Tabela II.

	D_e	ν	$\delta\nu^a$
Cálculos com Conjunto de Base Padrão			
6-MCG	4,20	3538	60,0
Conjuntos de Bases de Pople			
I	5,51	3615	83,9
II	4,66	3625	55,8
III	4,73	3590	62,7
IV	5,63	3628	88,0
V	5,81	3585	76,1
VI	4,39	3628	56,9
Funções de Polarização do Tipo Hellmann-Feynman			
VII	5,52	3615	84,0
VIII	4,54	3615	60,8
IX	5,05	3600	67,8
X	5,27	3541	73,0
Conjuntos de Base com Funções de Polarização Misturadas			
XI	4,42	3579	107,3
XII	4,50	3644	58,6
XIII	6,29	3625	77,3
XIV	4,65	3598	61,6

$$^a \delta\nu = |\nu_{\text{HCN}\cdots\text{HCN}} - \nu_{\text{HCN}}|$$

base 6-31G polarizados e 6-MCG. Na Fig. 3 são dadas as distâncias Euclidianas para as propriedades moleculares das quais algumas tendências interessantes podem ser observadas. Os primeiros seis conjuntos de base, para descreverem adequadamente as propriedades moleculares, necessitam que funções de polarização sejam incluídas em todos os átomos do dímero. O conjunto de base I (6-31G) produz um grande desvio para todas as propriedades com respeito a 6-MCG. O conjunto de base 6-31G* produz distâncias Euclidianas muito similares ao conjunto 6-31G**. A razoável descrição das cargas atômicas de Mulliken foi obtida com a inclusão de apenas polarização no átomo de H da ponte. A Fig. 3 mostra que restringindo-se as funções de polarização ao átomo de hidrogênio obtém-se cargas de Mulliken que estão próximas aos conjuntos de base 6-31G** e 6-MCG. Contudo, comparando-se a distância Euclidiana para outras propriedades mostrou-se que a simples polarização da ponte de hidrogênio é extremamente inadequada para outras propriedades moleculares.

O conjunto de base IV fornece uma das maiores distâncias Euclidianas para todas as propriedades. Conjuntos de base VII e XIII não são também bons esquemas para incluir funções de polarização. As distâncias Euclidianas são em muitos casos, maiores para os cálculos usando-se estes conjuntos de base. O conjunto de base VII tenta melhorar as forças de Hellmann-Feynman incluindo-se funções de polarização nos orbitais do *core* do N e o conjunto de base XIII usa uma mistura de funções de polarização, mas concentrada somente no H e N da ponte.

A Fig. 3 sugere que os conjuntos de base de Pople, II e III, o conjunto de base do tipo Hellmann-Feynman VIII e os conjuntos de base misturados XII e XIV são as melhores bases, no sentido que elas têm as menores distâncias Euclidianas com relação ao conjunto de base de referência 6-MCG. Contudo, nota-se que algumas destas propriedades são fortemente dependentes da ligação hidrogênio, enquanto outras, de todos os átomos do dímero. Observa-se que a distância Euclidiana para a energia de dissociação e a mudança da frequência de estiramento, D_e e $\delta\nu$, respectivamente, estão relacionadas de uma maneira simples à ligação hidrogênio no dímero e fornecem sistematicamente melhores resultados quando certos conjuntos de base são usados para os cálculos. As distâncias Euclidianas para propriedades tais como campo elétrico, cargas atômicas e comprimentos de ligação, por outro lado, envolvem todos os átomos do dímero, não somente os átomos da ponte. Existe um aspecto comum geral para todas as propriedades na Fig. 3 exatamente para os mesmos conjuntos de base indicados na análise das propriedades relacionadas exclusivamente com a ligação hidrogênio. Análise da Fig. 3 para propriedades relacionadas exclusivamente com a ligação hidrogênio e propriedades observadas para todos os átomos sugerem que a melhora dos conjuntos de base possibilita um melhor estudo da ligação hidrogênio (propriedades moleculares D_e e $\delta\nu$) e é também efetiva para o estudo de outras propriedades, tais como campos elétricos, cargas atômicas e comprimentos de ligação.

3.4 CONCLUSÕES

O método desenvolvido na Ref. [5] para melhorar conjuntos de base convencionais foi generalizado para incluir funções de polarização. Os conjuntos de base 6-31G para C, N e H foram modificados, gerando-se o conjunto de base denominado por 6-MCG. Embora o conjunto de base 6-31G fosse escolhido como um modelo, o método pode ser usado em quaisquer outros conjuntos de base gaussianas convencionais. Um importante aspecto é que o uso de conjuntos de

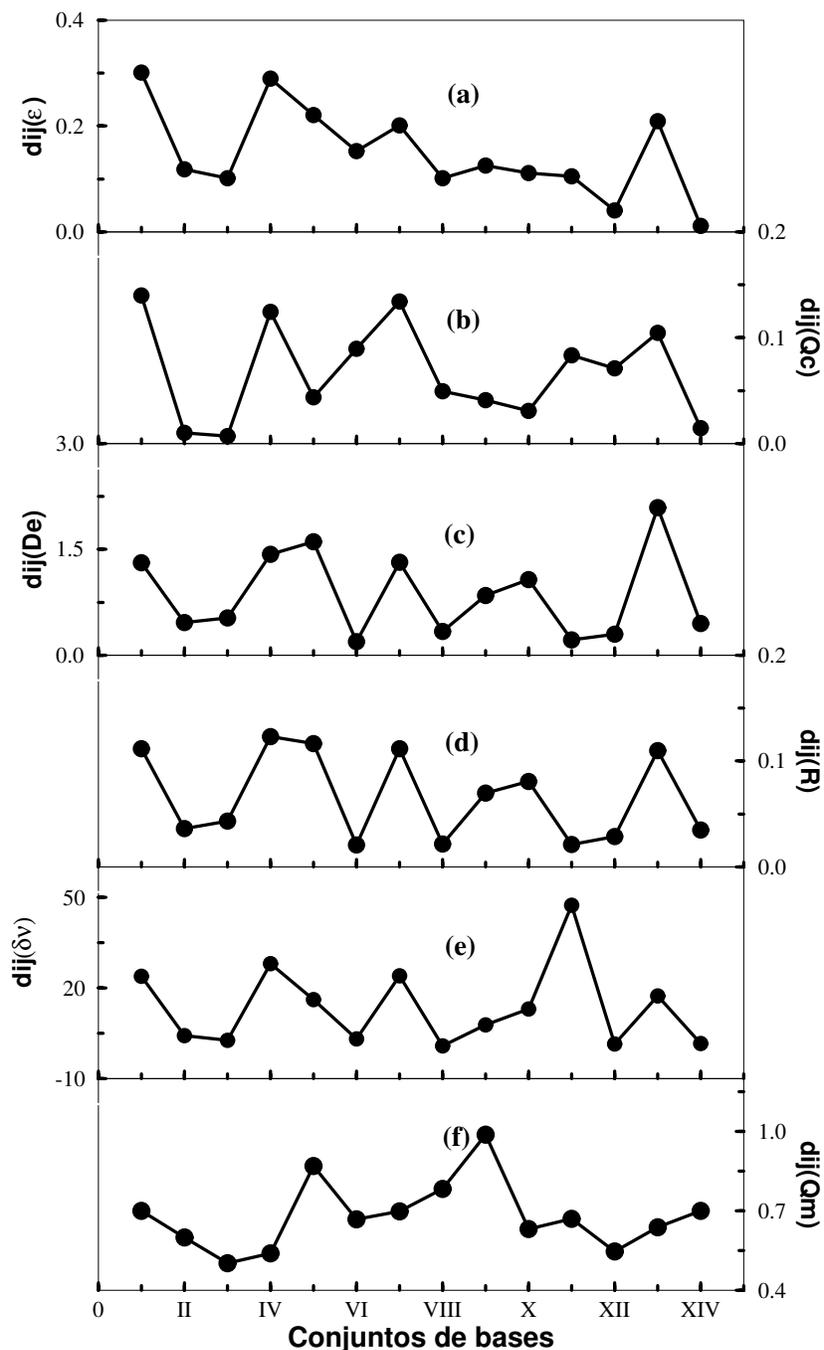


Figura 3. Distâncias Euclidianas (d_{ij}) para: (a) campos elétricos (ϵ , u.a.), (b) cargas atômicas de Cioslowsky (Q_c), (c) energias de dissociação (D_e , kcal/mol), (d) comprimentos de ligação (R , Å), (e) mudanças nas frequências vibracionais de estiramento C-H para HCN...HCN com relação ao monômero ($\delta\nu$, cm^{-1}) e (f) cargas de Mulliken (Q_m), calculadas para os 14 conjuntos de funções base em relação ao conjunto de base 6-MCG em nível de teoria Hartree-Fock.

base parcialmente descontraidos, preservam a natureza contínua da combinação linear de coeficientes dos orbitais atômicos usando-se o método chamado de método da coordenada geradora. O método empregado para incluir funções de polarização é consideravelmente simples e melhora as forças de Hellmann-Feynman. Contudo, os conjuntos de base resultantes são relativamente grandes.

Afim de minimizar o custo computacional, um conjunto de diferentes tipos de funções de polarização de *core* e valência foi investigado no estudo das seguintes propriedades do dímero HCN...HCN: geometria de equilíbrio, campo elétrico, cargas atômicas de Mulliken e de Cioslowsky, energia de dissociação e mudança da frequência vibracional de estiramento C-H. Três conjuntos de funções de polarização derivados do conjunto de base original 6-31G foram usados com o conjunto de base original 6-31G a nível de teoria SCF para o dímero HCN. A concordância entre as propriedades calculadas com o conjunto de base 6-31G polarizado e as bases padrões 6-MCG foi analisada usando-se para isto a distância estatística Euclidiana simples. Comparação das distâncias Euclidianas para propriedades moleculares (campo elétrico, carga de Cioslowsky, comprimento de ligação, mudança na frequência vibracional de estiramento C-H e energia de dissociação) sugerem que os conjuntos de base de Pople, II e III, o conjunto de base tipo Hellmann-Feynman VIII e os conjuntos de base mistos XII e XIV são as melhores bases no sentido de que eles têm a menor distância Euclidiana em relação ao conjunto de base 6-MCG. Estes resultados enfatizam a importância de funções de polarização sobre os átomos pesados para os cálculos simultâneos das propriedades acima. Tendências envolvendo ligações hidrogênicos do dímero foram também observadas, as quais sugerem que a melhora dos conjuntos de base que descrevem bem as ligações hidrogênicos também descreverão outras propriedades moleculares. Distâncias Euclidianas para cargas de Mulliken têm mostrado uma tendência diferente. Se somente cargas de Mulliken são consideradas a polarização nos átomos hidrogênicos é suficiente.

3.5 REFERÊNCIAS

- [1] Seel, M., Del Re, G., *Int. J. Quantum Chem.*, **30** (1986) 563.
- [2] Tostes, J. G. R., Taft, C. A., Lester Jr., W. A. e Ramos, M. N., *Int. J. Quantum Chem.*, **34** (1988) 85.
- [3] Deb, B. M. (Ed.), "The Force Concept in Chemistry", Van Nostrand Reinhardt e Co., NY, (1981).
- [4] Löwdin, P. O., *J. Mol. Spectrosc.*, **3** (1959) 46.
- [5] Custodio, R. e Goddard, J. D., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **281** (1993) 75.
- [6] Custodio, R., Goddard, J. D., Giordan, M. e Morgon, N. H., *Can. J. Chem.*, **70** (1992) 580.
- [7] Custodio, R. e Goddard, J. D., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **277** (1992) 263.
- [8] Custodio, R., Giordan, M., Morgon, N. H. e Goddard, J. D., *Int. J. Quantum Chem.*, **42** (1992) 411.
- [9] Vianna, R. O., Custodio, R., Chachan, H. e Mohallem, J. R., *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **26** (1992) 311.
- [10] Costa, H. F. M., Silva, A. B. F, Simas, A. M., Aquino, A. J. A. e Trsic M., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **210** (1990) 63.
- [11] Silva, A. B. F, Costa, H. F. M., e Trsic M., *Mol. Phys.*, **68** (1989) 433.
- [12] Mohallem, J. R., Dreizler, R. M. e Trsic M., *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **20** (1986) 45.
- [13] Mohallem, J. R., *Z. Phys. D*, **3** (1986) 339.
- [14] Chattopadhyay, P., Dreizler, R. M. Trsic M. e Fink, M., *Z. Phys. A*, **285** (1986) 7.
- [15] Costa, H. F. M., Silva, Simas, A. M., Smith, V. H. e Trsic M., *Chem. Phys. Letters*, **183** (1992) 195.
- [16] Cioslowsky, J., *J. Amer. Chem. Soc.* 8333.
- [17] Nakatsuji, N., Hada, M. e Yonezawa, T., *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 3109.
- [18] Nakatsuji, N., Hada, M. e Yonezawa, T., *Chem. Phys. Letters*, **95** (1983) 573.
- [19] Del Bene, J. E., *Int. J. Quantum Chem.*, **26** (1992) 527.
- [20] Hehre, W. J., Dichfield, R. e Pople, J.A., *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) 2257.
- [21] Roos, B. O. e Sadlej, A. J., *Chem. Phys.*, **94** (1985) 43.
- [22] GAUSSIAN 92, Revision C, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, e J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
- [23] Sharaf, M. A., Illman, D. L. e Kowalsky, B.' "Chemometrics", John Wiley & Sons, New York, (1986) p. 179.

Capítulo 4

ESTUDO DA GEOMETRIA MOLECULAR DO CaF_2

Nelson H. Morgon e Rogério Custodio

Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
13081-970 - Campinas, São Paulo, Brasil - CP 6154.

4.1 INTRODUÇÃO

A estrutura do CaF_2 ainda é na literatura¹⁻⁴ foco de intensa discussão, despertando considerável interesse. Em nível experimental, ao longo dos tempos, têm surgido diferentes resultados para técnicas de obtenção de medidas distintas. Por exemplo, para medidas através de deflexão de quadrupolo elétrico em fase gasosa a alta temperatura e espectro de IR, observa-se que CaF_2 é angular. Já investigações por difração de elétrons indicam a forma linear como a mais estável^{1,2}. Teoricamente, um dos modelos mais populares para prever a geometria de moléculas, o modelo VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*)⁵ sugere que moléculas do tipo AB_2 com 16 elétrons na camada de valência (p. ex. CaF_2 , $\text{Ca} = [\text{Ar}]4s^2$ e $\text{F} = [\text{He}]2s^2 2p^5$) possuem estruturas lineares. Deste modo, tentativas têm sido feitas com o objetivo de estabelecer-se a estrutura correta deste e outros di-haletos correlatos.

CaF_2 é um sistema altamente singular, não só pelo exposto acima, mas também pelo fato de não se comportar como um sistema completamente iônico, possuindo contribuição de ligação com caráter covalente⁴. Tem sido verificado, em nível de cálculos teóricos¹⁻⁴, a necessidade de considerar-se alguns aspectos, afim de ter-se uma descrição mais realista da estrutura deste sistema. Sua estrutura, como tem sido observado na literatura possui uma forte dependência de funções de polarização. Neste caso, estas funções tendem a favorecer a geometria angular. Outros fatores também são relevantes para a descrição correta da geometria molecular do CaF_2 , como os efeitos de correlação eletrônica e relativístico.

Este trabalho tem por objetivo construir um conjunto de funções de base de boa qualidade, que possibilite a introdução de correlação eletrônica, e que permita o estudo de aspectos da geometria de equilíbrio do CaF_2 . Para isto, será utilizado o método da coordenada geradora (MCG)⁶ e procurando-se ainda corrigir o erro da função de base através do teorema de Hellmann-Feynman⁷. MCG é um método que possibilita de um modo simples e sistemático a construção e/ou ajuste de conjuntos de funções de base. A descrição de um orbital molecular pode ser feita através da transformada integral

$$\psi_i(1) = \int \phi_i(1, \alpha) f_i(\alpha) d\alpha, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1),$$

onde α é a coordenada geradora, que define o espaço de integração apropriado de $\psi_i(1)$; $\phi_i(1, \alpha)$ são funções denominadas funções geradoras (que podem ser do tipo: GTO, STO, etc) e $f_i(\alpha)$ são funções peso, que devem ser determinadas de modo a minimizar a energia total do sistema possuindo como características básicas: contornos suaves, contínuos, comportamento regular e tender a zero nas extremidades. A existência da função peso é condição necessária para que a Eq. (1) seja solução do conjunto de equações integrais que definem o método variacional da coordenada geradora, as equações de Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHW-HF)^{6h}

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2),$$

onde F e S são respectivamente os núcleos (*kernels*) de Fock e de recobrimento. A resolução analítica desta equação apresenta problemas de ordem prática, assim utilizam-se técnicas numéricas no tratamento de sua solução.

4.2 MÉTODOS

Utilizando-se um conjunto de base 16s10p sobre cada átomo, cujos parâmetros obtidos pelo método de discretização integral otimizado^{6a,6b} são mostrados na Tabela I, otimizou-se completamente as geometrias moleculares de Ca₂, F₂ e CaF₂, empregando-se o programa Gaussian/92⁸. Com as geometrias otimizadas destes sistemas fez-se a correção do erro na função de onda em relação ao teorema de Hellmann-Feynman para os conjuntos de funções de base 16s10p.

A força f_A agindo sobre um núcleo A é escrita como:

$$f_A = -\frac{\partial E}{\partial R_A} - \sum_r \frac{\partial E}{\partial q_r} \frac{\partial q_r}{\partial R_A} \quad (3),$$

onde q_r é a coordenada do centro do orbital r e R_A a coordenada nuclear. O primeiro termo no lado direito da Eq. (3) está relacionado à força de Hellmann-Feynman, $\frac{\partial E}{\partial R_A} = \langle \psi | \partial H / \partial R_A | \psi \rangle$ ⁹. O segundo termo, mais especificamente $\frac{\partial E}{\partial q_r}$, tem sido denominado como termo de erro, uma vez que ele aparece da falha de uma função de onda aproximada em satisfazer o teorema de Hellmann-Feynman^{7a}. Este segundo termo é zero: a) para funções de onda exatas ou próximas ao limite Hartree-Fock, b) se os centros das funções de onda são ajustados variacionalmente^{6a} e c) incluindo as derivadas de todas as primitivas no conjunto de base com respeito ao seu centro.

Assim, para corrigir o erro na função de onda seguiu-se o procedimento abaixo para Ca₂ e F₂:

- (a) definem-se as coordenadas dos núcleos e coloca-se também um núcleo fantasma, ou seja, um núcleo sem gaussianas a uma distância de 0,001 u.a. de um dos dois núcleos da molécula;

Tabela I - Parâmetros de discretização otimizados para os átomos de Ca e F.

Parâmetros	Ca	F ^a
$\Omega_o^{(s)}$	-3,1946	-1,4827
$\Delta\Omega^{(s)}$	0,9931	0,8815
$\Omega_o^{(p)}$	-1,2875	-2,0593
$\Delta\Omega^{(p)}$	0,9146	0,8931

^aparâmetros obtidos na Tabela I da Ref. [6b].

- (b) coloca-se a primeira primitiva sobre o núcleo fantasma e calcula-se a energia total;
- (c) repete-se o mesmo procedimento em (a) e (b) usando-se agora uma distância de -0,001 u.a. para o núcleo fantasma;
- (d) coloca-se a primeira gaussiana no seu núcleo de origem e repete-se os procedimentos (a), (b) e (c) para a segunda gaussiana;
- (e) repete-se (a)-(d) para todas as outras gaussianas de um único átomo. Como o sistema diatômico tem orbitais p equivalentes, faz-se o cálculo do erro para a função p paralela ao eixo da ligação e para apenas uma das funções p perpendiculares ao eixo. Constrói-se uma tabela de energias totais para cada primitiva em uma distância de 0,001 u.a. e -0,001 u.a. de um dos dois núcleos (em relação ao centro de um dos núcleos) e
- (f) calcula-se o erro para cada primitiva fazendo-se: $[E(0,001)-E(-0,001)]/0,002$.

Após a análise do erro de cada primitiva na função de onda, incluiu-se funções de polarização p e d para aquelas primitivas com erros de Hellmann-Feynman maiores que 0,005 u.a. Adicionou-se funções de base s , p e d nas extremidades das respectivas funções peso que apresentaram deficiência de convergência.

4.3 RESULTADOS

Os conjuntos de base resultantes, após as correções nos erros de Hellmann-Feynman e na tendência assintótica das funções peso dos orbitais atômicos dos átomos de Ca e F, são 17s13p8d para o Ca e 17s11p7d para o F (Tabela II). A região de valência foi corrigida analisando-se o comportamento da função peso e adicionando-se funções difusas, satisfazendo-se a seguinte relação^{6c}:

$$\alpha_{i+1}(k) = \frac{\alpha_i^2(k)}{\alpha_{i-1}(k)} \quad (4),$$

onde $\alpha_i(k)$ é o expoente mais baixo de simetria da espécie k , $\alpha_{i-1}(k)$ é o expoente próximo mais baixo e $\alpha_{i+1}(k)$ o expoente da função difusa a ser adicionada ao conjunto de base. As funções de base do tipo d possuem os mesmos expoentes das funções p ¹⁰.

Os conjuntos de funções de base primitivas obtidos, mostraram-se muito extensos, o que em princípio impossibilitaria a inclusão de correlação eletrônica, usando-se os recursos computacionais disponíveis. Assim, resolveu-se reduzi-los, utilizando-se o esquema de contração de Almlöf¹¹, através da geração, para os átomos individuais, dos correspondentes orbitais naturais em nível CISD. Os conjuntos de funções de base contraídos resultantes, empregando-se corte de $1,0 \times 10^{-4}$ para os autovalores, são para o Ca (7s6p5d) e para o F (5s4p2d) e estão nas Tabelas III e IV, respectivamente.

Otimizando-se a geometria molecular para o CaF_2 em nível Hartree-Fock, com estes novos conjuntos contraídos, obteve-se os resultados da geometria e energias dados na Tabela V. Observando-se estes resultados, percebe-se que a geometria molecular obtida para o CaF_2 é praticamente linear e muito próxima ao melhor resultado da literatura¹. Fazendo-se uma análise da variação da energia total deste sistema em relação aos parâmetros geométricos [Fig. 1(a) para

Tabela II - Conjuntos de funções de base primitivas Ca(17s13p8d) e F(17s11p7d).

s	p	d
Ca		
0,0151812	0,1103719	0,1103719
0,0409829	0,2759598	0,2759598
0,1106371	0,6899749	0,6899749
0,2986748	1,7251258	1,7251258
0,8062995	4,3132900	4,3132859
2,1766783	10,7843930	10,7843930
5,8761395	26,9639287	26,9639287
15,8631689	67,4171880	67,4171880
42,8240560	168,5613873	
115,6074037	421,4495168	
312,0926191	1053,7389259	
842,5221899	2634,6351806	
2274,4646841	6587,3076949	
6140,1226714		
16575,8152605		
44747,9091631		
120801,0190148		
F		
0,0940245	0,0522142	0,1275432
0,2270239	0,1275432	0,3115486
0,5481535	0,3115486	0,7610167
1,3235268	0,7610167	1,8589280
3,1956803	1,8589280	4,5407854
7,7160301	4,5407854	11,0917324
18,6304996	11,0917324	27,0936667
44,9836909	27,0936667	
108,6139660	66,1814360	
262,2504597	161,6607494	
633,2086572	394,8871390	
1528,8941878		
3691,5437132		
8913,3015842		
21521,3339741		
51963,6648273		
125467,2440624		

Tabela III - Conjunto de funções de base 17s13p8d para o Ca, contraído através de orbitais naturais, com corte de $1,0 \times 10^{-4}$ nos autovalores, para 7s6p5d.

Expoente	Coefic.						
	s						
0,0152	0,0001	0,0001	0,0123	0,0809	0,2406	0,5524	-1,5525
0,0410	0,0006	0,0092	0,1513	0,7786	-0,4946	-0,9785	3,4693
0,1106	0,0003	-0,0010	0,0517	0,3781	-0,5544	0,0721	-3,6656
0,2987	0,0003	0,0128	0,3000	-0,4137	2,1696	1,9032	1,8637
0,8063	0,0006	0,0018	0,8051	-0,4781	-1,1127	-2,9045	0,5704
2,1767	0,0244	0,2240	-0,1366	0,0617	-1,1665	1,7274	-2,3746
5,8761	0,0918	0,7467	-0,4988	0,2300	0,9417	0,8068	2,8186
15,8632	0,0648	0,1818	-0,0718	0,0303	0,3169	-1,7534	-1,6659
42,8241	0,3296	-0,2780	0,0884	-0,0368	-0,1401	0,3023	-0,0123
115,6074	0,4037	-0,2204	0,0637	-0,0264	-0,1339	0,2856	0,2635
312,0926	0,2009	-0,0939	0,0247	-0,0101	-0,0444	0,1170	0,1217
842,5222	0,0724	-0,0314	0,0082	-0,0034	-0,0165	0,0368	0,0410
2274,4647	0,0226	-0,0097	0,0025	-0,0010	-0,0042	0,0101	0,0089
6140,1227	0,0066	-0,0028	0,0007	-0,0003	-0,0014	0,0029	0,0030
16575,8153	0,0021	-0,0009	0,0002	-0,0001	-0,0004	0,0009	0,0008
44747,9092	0,0004	-0,0002	0,0000	-0,0000	-0,0001	0,0002	0,0002
120801,0190	0,0003	-0,0001	0,0000	-0,0000	-0,0001	0,0001	0,0001
p							
0,1104	-0,0000	-0,0044	0,0307	0,1747	-0,2873	0,1353	
0,2760	0,0035	-0,0737	0,0074	-0,1625	0,4989	-0,3212	
0,6900	0,0054	-0,1713	-0,0052	-0,0773	-0,2199	0,3735	
1,7251	-0,0113	-0,0977	-0,0208	0,1423	-0,3095	-0,2331	
4,3133	-0,1234	0,0273	0,0027	0,0297	0,4489	-0,0070	
10,7844	-0,1675	0,0470	0,0048	-0,0311	0,0250	0,1439	
26,9639	-0,0929	0,0240	0,0037	-0,0405	-0,2181	-0,0646	
67,4172	-0,0322	0,0081	0,0011	-0,0112	-0,0652	-0,0379	
168,5614	-0,0083	0,0020	0,0003	-0,0032	-0,0190	-0,0123	
421,4495	-0,0019	0,0005	0,0001	-0,0006	-0,0039	-0,0031	
1053,7389	-0,0004	0,0001	0,0000	-0,0002	-0,0009	-0,0005	
2634,6352	-0,0001	0,0000	0,0000	-0,0000	-0,0001	-0,0001	
6587,3077	-0,0000	0,0000	0,0000	-0,0000	-0,0001	-0,0000	
d							
0,1104	-0,0079	-0,1880	0,0063	0,0063	0,0161		
0,2760	-0,0265	-0,1231	0,0023	0,0023	-0,0074		
0,6900	-0,1995	-0,1309	-0,0014	-0,0014	-0,0182		
1,7251	-0,1835	0,1257	-0,0043	-0,0043	0,0181		
4,3133	-0,0290	0,1116	0,0016	0,0016	0,0047		
10,7844	-0,0122	0,1905	0,0048	0,0048	-0,0066		
26,9639	-0,0034	0,0910	0,0024	0,0024	-0,0040		
67,4172	-0,0007	0,0146	0,0004	0,0004	-0,0008		

Tabela IV - Conjunto de funções de base 17s11p7d para o F, contraído através de orbitais naturais, com corte de $1,0 \times 10^{-4}$ nos autovalores, para 5s4p2d.

Expoente	Coefic.				
	s				
0,0940	-0,0001	-0,0278	-0,7768	-1,2148	-1,0472
0,2270	0,0009	-0,2137	-0,3676	1,7008	2,5395
0,5482	-0,0001	-0,4614	1,1339	0,5108	-1,7475
1,3235	0,0033	-0,4045	0,3077	-1,6443	-0,7158
3,1957	0,0470	-0,0539	-0,2436	0,1114	1,6161
7,7160	0,2991	0,1587	-0,1579	0,1777	0,1251
18,6305	0,3961	0,1306	-0,0873	0,2798	-0,5723
44,9837	0,2418	0,0644	-0,0326	0,1114	-0,3355
108,6140	0,1067	0,0259	-0,0122	0,0344	-0,0694
262,2505	0,0398	0,0093	-0,0038	0,0096	-0,0245
633,2087	0,0140	0,0032	-0,0014	0,0035	-0,0053
1528,8942	0,0047	0,0011	-0,0004	0,0010	-0,0027
3691,5437	0,0016	0,0004	-0,0002	0,0004	-0,0005
8913,3016	0,0005	0,0001	-0,0001	0,0001	-0,0003
21521,3340	0,0002	0,0001	-0,0000	0,0000	-0,0000
51963,6648	0,0000	0,0000	-0,0000	0,0000	-0,0001
125467,2441	0,0000	0,0000	-0,0000	0,0000	-0,0001

p				
0,0522	-0,0231	0,0902	-0,0626	0,0392
0,1275	-0,0570	0,2316	-0,3663	-0,4665
0,3115	-0,0972	0,2770	-0,0399	0,3269
0,7610	-0,1181	-0,0447	0,6991	0,5397
1,8589	-0,1035	-0,2920	-0,0897	-0,8739
4,5408	-0,0572	-0,1546	-0,3681	0,0892
11,0917	-0,0208	-0,0485	-0,1040	0,3316
27,0937	-0,0060	-0,0151	-0,0547	0,2159
66,1814	-0,0016	-0,0038	-0,0130	0,0856
161,6607	-0,0003	-0,0008	-0,0030	0,0119
394,8871	-0,0001	-0,0003	-0,0006	0,0033

d	
0,1275	-0,0004 0,0050
0,3115	-0,0020 0,0205
0,7610	-0,0048 0,0139
1,8589	-0,0041 -0,0244
4,5408	-0,0011 -0,0127
11,0917	-0,0002 -0,0019

Tabela V - Geometria molecular (R em Å e ângulo em graus) e energia total (em u.a.) para o CaF_2 , utilizando-se conjuntos de bases 7s6p5d para Ca e 5s4p2d para F, contraídas através de orbitais naturais e resultados da literatura.

	Cálculo	Bases	E	R	θ
Este trabalho	HF//HF	Ca(7s6p5d) F(5s4p2d)	-875,88022	2,03	173,6
	MP2//HF	Ca(7s6p5d) F(5s4p2d)	-876,35057		
Ref. [1]	HF//HF	Ca(43321/421/11) F(421/31/11)	-874,90833	2,00	153,4
	MP2//HF	Ca(43321/421/11) F(421/31/11)	-875,54265	1,99	145,3
Ref. [1]	HF//HF	Ca(16s13p5d) F(10s6p2d)	-875,87332	2,03	174,5
	MP2//MP2	Ca(16s13p5d) F(10s6p2d)	-876,95126	2,03	180,0
Ref. [1]	HF//HF	Ca(14s13p6d1f) F(11s7p3d)	-875,88019	2,03	174,0

R e Fig. 1(b) para θ], nota-se que para o ângulo de ligação é pequena a variação entre a energia do sistema angular na posição de equilíbrio ($\theta = 173,6^\circ$) e a energia do sistema linear (cerca de $6,0 \times 10^{-4}$ kcal/mol), como mostra a Fig. 1(b). Esta diferença de energia é muito pequena, o que impede de estabelecer-se qual a geometria correta. Outros efeitos podem ser relevantes neste caso. Na Tabela V observa-se que o resultado da literatura para as bases Ca(16s13p5d) e F(10s6p2d) em nível Hartree-Fock, mostra o mesmo comportamento e apenas após a introdução de correlação eletrônica por MP2 é que o sistema adquire a forma linear.

Os resultados obtidos com este conjunto de base otimizando-se a geometria em nível Hartree-Fock, mostraram-se superiores aos encontrados na literatura neste mesmo nível de cálculo, como mostra a Tabela V. Assim, para estender o cálculo em níveis superiores de teoria introduzindo-se correlação eletrônica, os conjuntos de base contraídas Ca(7s6p5d) e F(5s4p2d) ainda mostraram-se extensos. Para reduzi-los, mas mantendo-se o mesmo padrão de qualidade de bases estendidas, empregou-se o pseudopotencial ECP (*Effective Core Potential*) de Hay-Wadt¹² nos conjuntos de funções de base primitivas Ca(17s13p8d) e F(17s11p7d). A seleção das funções a serem utilizadas junto com o ECP foi feita através da análise do comportamento das funções peso dos orbitais atômicos mais externos de simetria *s* para os átomos de Ca e F. Os orbitais do tipo *p* e *d* que possuem valores de expoentes maiores que o do

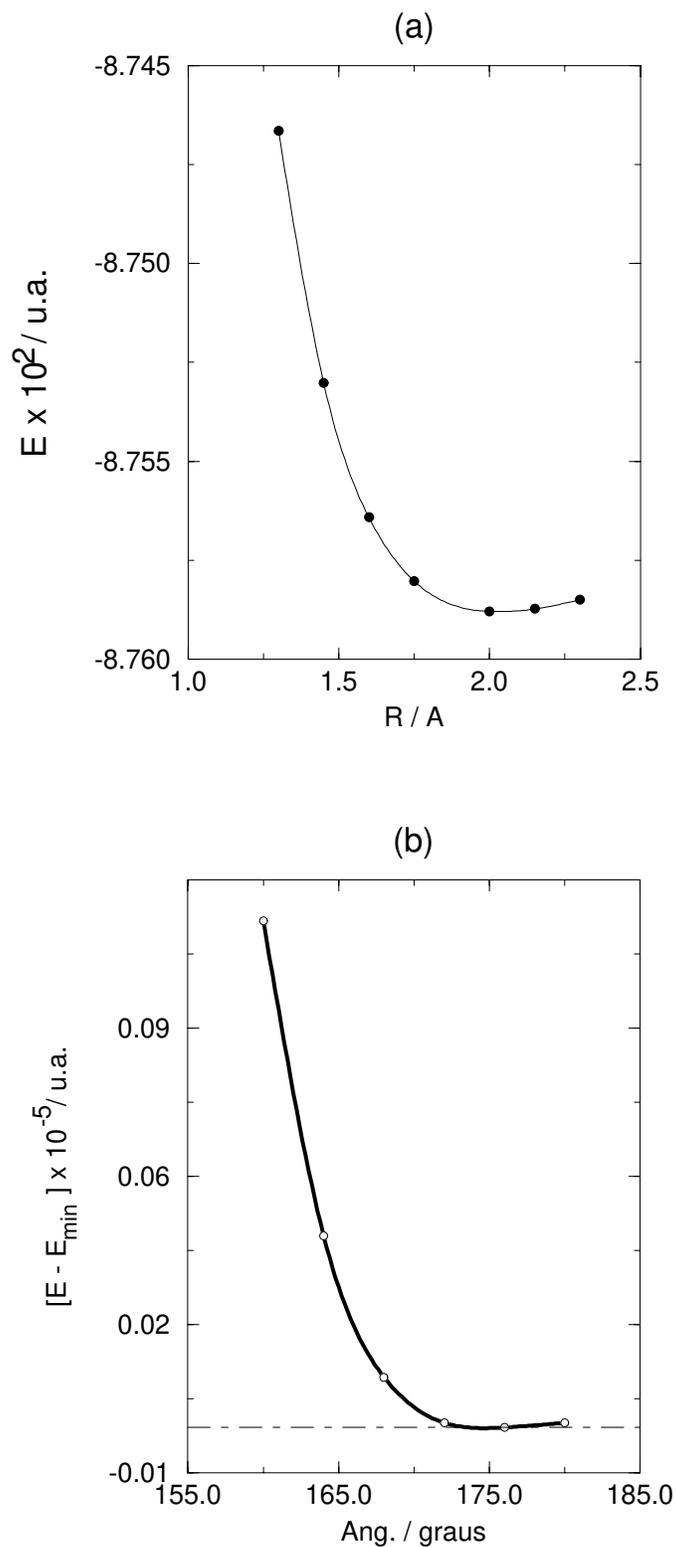


Figura 1. Variação da energia total de CaF_2 em função do ângulo de ligação, usando-se bases 7s6p5d para Ca e 5s4p2d para F.

corte estabelecido para s não são considerados.

No caso do átomo de F observa-se pela Fig. 2 que as funções peso dos orbitais mais externos s e p possuem o comportamento característico e estão principalmente bem descritas na região de valência. Isto é verificado tanto para os sistemas com todos os elétrons quanto com pseudopotencial. Esta descrição da região de valência pelas funções peso dos orbitais s e p é praticamente a mesma, independente do número de elétrons. Pela Fig.2 nota-se ainda a linha de corte (vertical) onde o pseudopotencial começa a atuar e percebe-se ser o mesmo ponto para as funções peso s e p . O conjunto de base resultante para o F utilizando-se pseudopotencial tornou-se do tipo $7s8p7d$.

As observações feitas para o átomo de F através da Fig. 2, podem ser estendidas para o átomo de Ca. Para este átomo fez-se ainda um estudo adicional, referente ao tipo de pseudopotencial utilizado. Como pode-se observar pela Fig. 3, afim de comparação, estudou-se dois tipos de pseudopotencial com 2 elétrons na camada de valência ($4s^2$): ECP de Hay-Wadt¹² e CEP (*Compact Effective Potential*) de Stevens, Bach e Krauss¹³ (SBK) e como pode ser observado não se encontra diferenças significativas na função peso utilizando-se qualquer dos dois pseudopotenciais.

O átomo de Ca possui 2 elétrons na camada de valência e a representação dada pelo pseudopotencial de $2e^-$ sobre o Ca mostrou-se inadequada, em função do ambiente altamente eletronegativo em que ele se encontra (ligado a dois F). Assim, o uso de pseudopotencial quasi-relativístico de 10 elétrons (ECP)² tornou-se necessário. Deve-se salientar que embora efeitos relativísticos sejam importantes em átomos com número atômico maior que 35, o pseudopotencial utilizado para o Ca inclui algum efeito desta natureza.

A Fig. 3 apresenta os desenhos das funções peso do orbital atômico mais externo ($4s$) em sistemas com todos os elétrons e com pseudopotencial de 2 (HW e SBK) e 10 elétrons. As posições para a definição do uso destes pseudopotenciais estão também representadas. Deste modo os conjuntos de base resultantes para o átomo de Ca usando-se pseudopotenciais com 2 e $10e^-$ ficaram do tipo $6s6p5d$ e $10s8p8d$, respectivamente. Em um teste feito para a molécula diatômica CaF com os dois tipos de pseudopotencial, verifica-se a importância de se manter 10 elétrons na camada de valência. Pela Tabela VI nota-se que o pseudopotencial com $2e^-$ reproduz erroneamente a geometria molecular deste sistema. O caráter altamente eletronegativo do F faz com que haja um encurtamento significativo no comprimento de ligação.

Observa-se pela Fig. 4 o desenho das funções peso para os orbitais de simetria s mais externos para o átomo de Ca (com todos os elétrons) e para a molécula de CaF com todos os elétrons e com pseudopotenciais de 2 e $10e^-$. Observa-se que na região de valência a função peso é bem descrita, além de perceber-se que a função peso do sistema com pseudopotencial de $10e^-$ assemelha-se mais à do sistema com todos os elétrons e o ponto de corte (linha traço-ponto mais grossa) é bastante adequado para o sistema molecular.

Dependendo de como se faz a descrição da base no sistema em questão obtém-se geometrias totalmente diferentes. A representação dada pelo conjunto completo de funções de base contraídas aponta geometria angular ($\theta = 173,6^\circ$) e $R = 2,03\text{Å}$. A inclusão de pseudopotencial sobre F e Ca fornece os resultados apresentados na Tabela VII. A análise deste

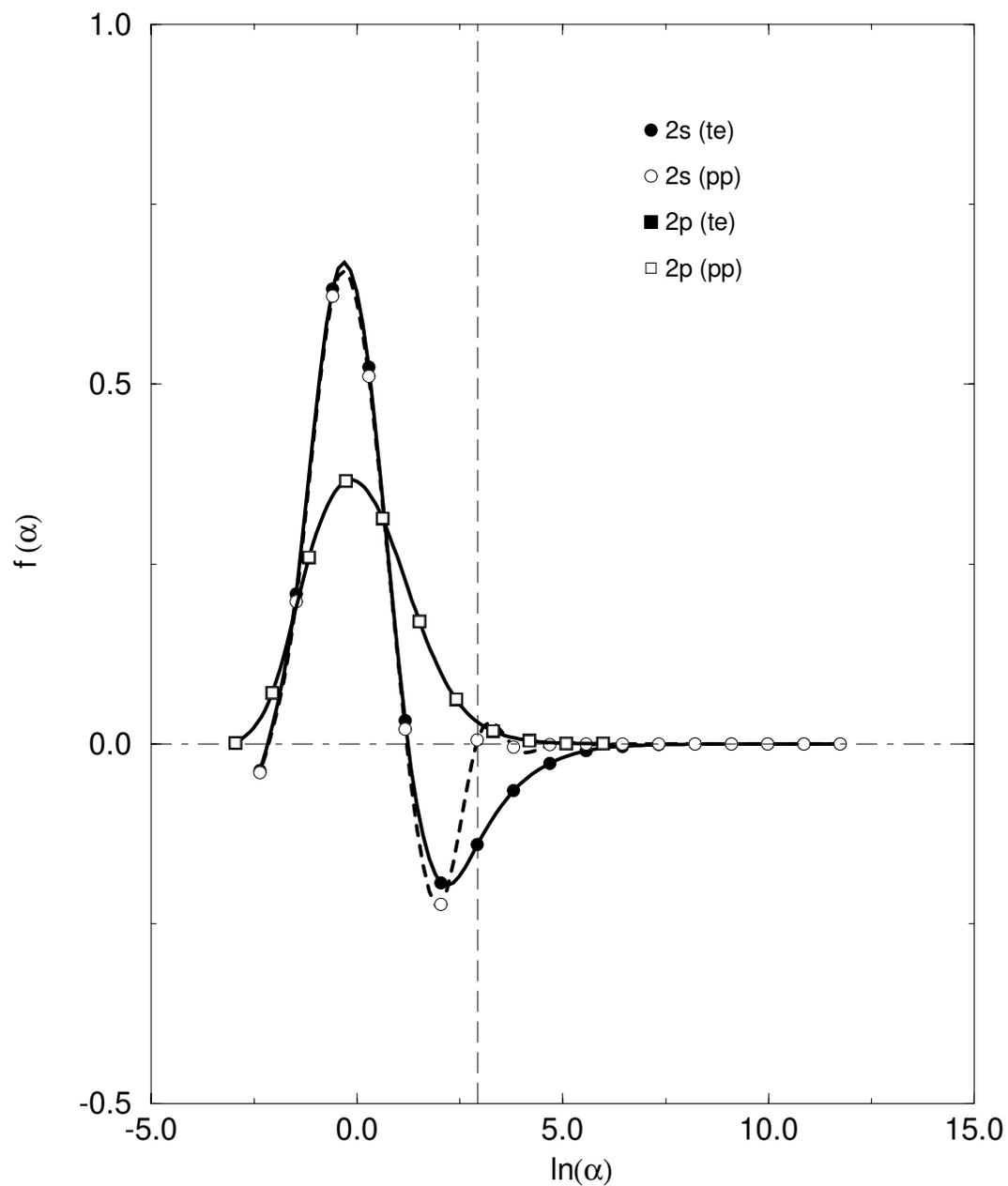


Figura 2. Funções peso dos orbitais do átomo de F em sistemas com todos os elétrons (te) e com pseudopotencial (pp).

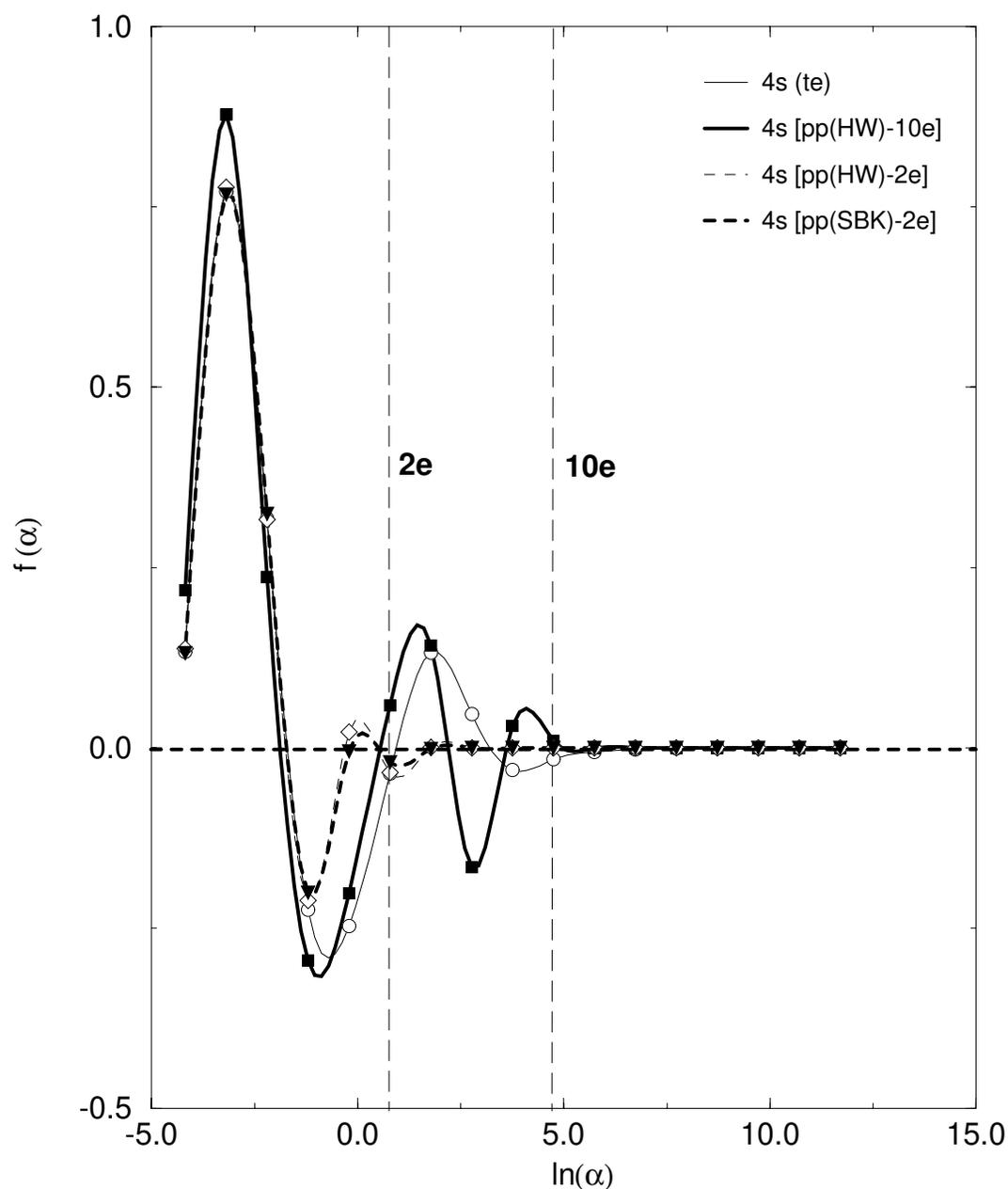


Figura 3. Funções peso dos orbitais do átomo de Ca em sistemas com todos os elétrons (te) e com pseudopotenciais (pp) de 2 e 10 elétrons.

Tabela VI - Comprimento de ligação (em Å) para o CaF em cálculos com todos os elétrons e pp com 2 e 10 elétrons na camada de valência.

Cálculo	R
te	1,98
pp (2e-v)	1,37
pp (10e-v)	1,96

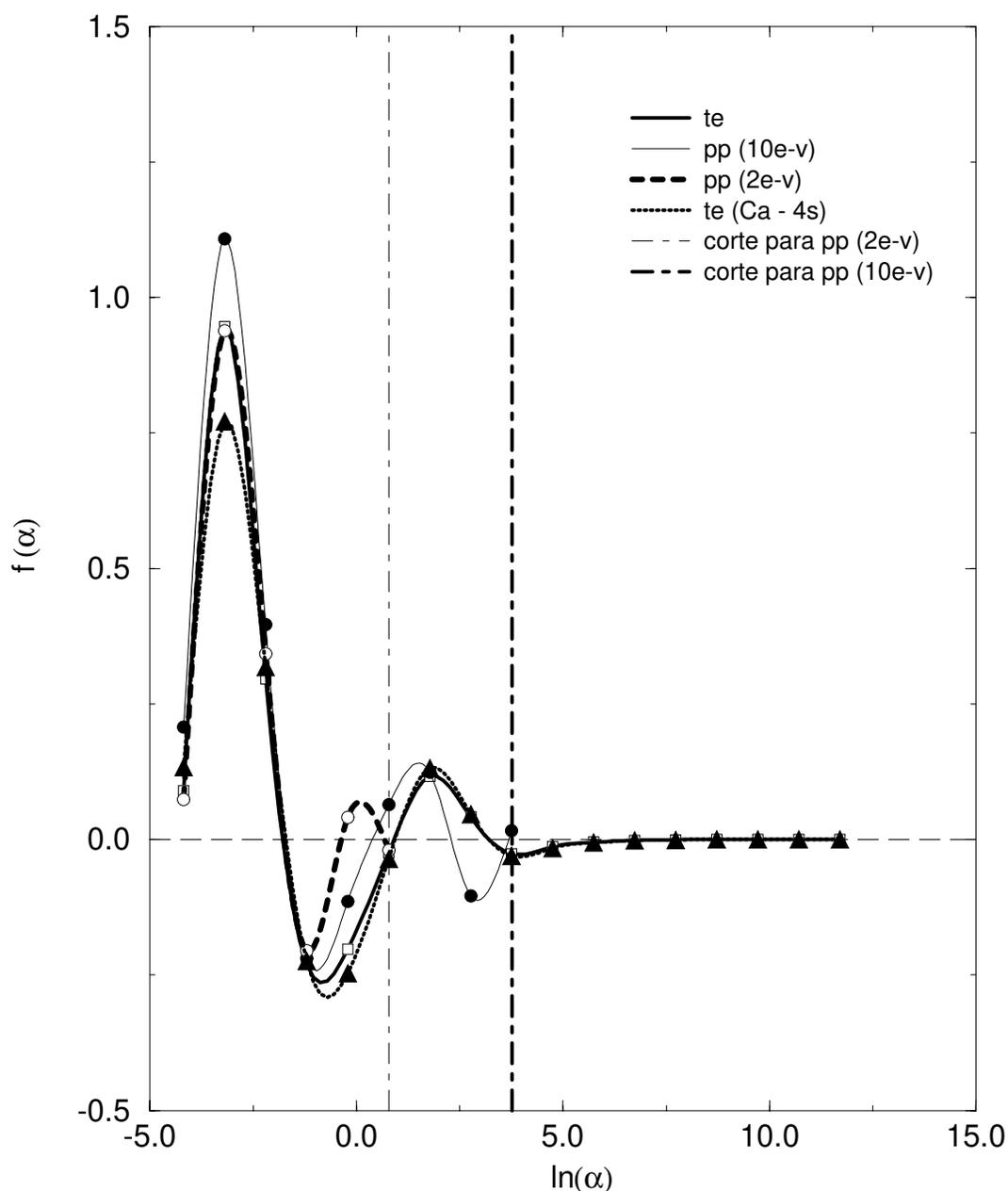


Figura 4. Funções peso dos orbitais do átomo de Ca em sistemas com todos os elétrons (te) e com pseudopotenciais (pp) de 2 e 10 elétrons, para Ca[17s13p8d], Ca[(2e⁻)6s4p4d]-F[7s8p7d] e Ca[(10e⁻)10s8p8d]-F[7s8p7d].

conjunto de resultados permite fazer algumas considerações a respeito da geometria do CaF₂ e os fatores que de algum modo influenciam-na. A presença de funções *d* com o uso de pseudopotencial sobre os dois átomos favorece a formação angular da molécula e reproduz bem o comprimento de ligação tanto experimental quanto os de cálculos mais refinados, dados na literatura¹. Ao retirar-se este tipo de função do átomo de Ca, a molécula torna-se linear, mas *R* tende a aumentar. Para evitar que isto ocorra, há a necessidade de adicionar-se correlação eletrônica (resultado com MP2). Neste caso, sem a presença de funções *d*, consegue-se

estabelecer a geometria linear com o valor correto de R. Com o conjunto completo de funções sobre o átomo de Ca e com funções *d* e pseudopotencial sobre o F, obtém-se valor correto para o comprimento de ligação e geometria angular, embora a diferença de energia com a forma linear seja praticamente nula. Mantendo-se as mesmas condições, mas sem a presença de funções *d* sobre o F, o sistema corrige esta pequena distorção e passa à forma linear com um pequeno aumento do comprimento de ligação.

Tabela VII - Geometria molecular do CaF₂ usando diferentes conjuntos de base e pseudopotenciais.

Cálculo	Base	PP	R / Å	θ / graus	ΔE^a / kcal x mol ⁻¹
HF	Ca(10s8p8d) F(7s8p7d)	Ca(10e-v) F(7e-v)	2,00	132,7	-3,12
HF	Ca(10s8p) F(7s8p7d)	Ca(10e-v) F(7e-v)	2,14	180,0	-
MP2	Ca(10s8p) F(7s8p7d)	Ca(10e-v) F(7e-v)	2,00	180,0	-
HF	Ca(17s13p8d) F(7s8p7d)	F(7e-v)	2,03	165,9	-0,04
HF	Ca(17s13p8d) F(7s8p)	F(7e-v)	2,08	180,0	-

$$^a \Delta E = E_{\min} - E_{180^\circ}$$

4.4 CONCLUSÕES

Dois aspectos foram investigados neste trabalho: a) a influência da correlação eletrônica e b) das funções d na descrição correta da geometria da molécula CaF_2 utilizando conjuntos de funções de base modeladas pelo método da coordenada geradora aliada ao teorema de Hellmann-Feynman. O espaço definido pelas funções d possui tendência a favorecer a forma angular desta molécula, de acordo com o observado na literatura.

Verificou-se que uma análise criteriosa do comportamento das funções de base é uma ferramenta extremamente útil para minimizar deficiências no método Hatree-Fock e assim obter uma melhor descrição das estruturas eletrônicas de átomos e moléculas. Deste modo, o método da coordenada geradora associado ao teorema de Hellmann-Feynman podem ser empregados na construção e correção de bases, afim de obter conjuntos de boa qualidade.

Para evitar bases muito extensas que impossibilitam o tratamento computacional, mas mantendo-se o mesmo padrão de qualidade de bases estendidas, o uso de pseudopotencial foi aplicado à molécula de CaF_2 . Além da necessidade de uma representação adequada do espaço de funções d e da inclusão de correlação eletrônica, verifica-se a necessidade de utilizar-se não apenas um pseudopotencial que mantivesse somente dois elétrons de valência do Ca, mas sim de 10 elétrons de valência. Isto se deve provavelmente ao caráter altamente iônico do CaF_2 e ineficiência dos pseudopotenciais em representar corretamente as interações entre átomos envolvidos neste tipo de ligação química. Entretanto, o aspecto mais interessante a ser ressaltado diz respeito a maneira como o conjunto de funções d foi definido. Uma discussão extremamente importante associada ao CaF_2 dizia respeito à magnitude dos aspectos associados às funções d . Verificou-se que o uso de funções d com expoentes elevados, o CaF_2 adquiria a geometria linear e caso os expoentes fossem pequenos observava-se uma geometria angular. Dentro do quadro do MCG, este tipo de discussão torna-se inócua, uma vez que deve-se pensar no conjunto de expoentes das funções de base como um contínuo, que deve cobrir a região do espaço de α necessária para representar adequadamente a função peso. Desta forma, as discussões anteriores refletiam principalmente o resultado de apenas pequenas partes no espaço de expoentes das funções ϕ .

4.5 REFERÊNCIAS

- [1] Salzner, U. e Schleyer, P. v. R., *Chem. Phys. Letters*, **172** (1990) 463.
- [2] Kaupp, M.; Schleyer, P. v. R.; Stoll, H. e Preuss, H., *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 1360.
- [3] Wright, T. G. e Lee, E. P. e Dyke, J. M., *Mol. Phys.*, **73** (1991) 941.
- [4] Kaupp, M. e Schleyer, R. v. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **114** (1992) 491.
- [5] (a) Gillespie, R. J. e Nyholm, R. S., *Quart. Rev.*, **11** (1957) 339.
(b) Gillespie, R. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82** (1960) 5978.
- [6] (a) Custodio, R. e Goddard, J. D., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **281** (1993) 75.
(b) Custodio, R., Goddard, J. D., Giordan, M. e Morgon, N. H., *Can. J. Chem.*, **70** (1992) 580.
(c) Custodio, R. e Goddard, J. D., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **277** (1992) 263.
(d) Custodio, R., Giordan, M., Morgon, N. H. e Goddard, J. D., *Int. J. Quantum Chem.*, **42** (1992) 411.
(e) Vianna, R. O., Custodio, R., Chachan, H. e Mohallem, J. R., *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **26** (1992) 311.
(f) Costa, H. F. M., Silva, A. B. F, Simas, A. M., Aquino, A. J. A. e Trsic M., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **210** (1990) 63.
(g) Silva, A. B. F, Costa, H. F. M., e Trsic M., *Mol. Phys.*, **68** (1989) 433.
(h) Mohallem, J. R., Dreizler, R. M. e Trsic M., *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **20** (1986) 45.
(i) Mohallem, J. R., *Z. Phys. D*, **3** (1986) 339.
(j) Chattopadhyay, P., Dreizler, R. M. Trsic M. e Fink, M., *Z. Phys. A*, **285** (1986) 7.
(k) Costa, H. F. M., Silva, Simas, A. M., Smith, V. H. e Trsic M., *Chem. Phys. Letters*, **183** (1992) 195.
- [7] (a) Nakatsuji, N., Hada, M. e Yonezawa, T., *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 3109.
(b) Nakatsuji, N., Hada, M. e Yonezawa, T., *Chem. Phys. Letters*, **95** (1983) 573.
- [8] GAUSSIAN 92, Revision C, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, e J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
- [9] (a) Hellmann, F., "Einführung in die Quantenchemie", Deuticke, Leipzig (1937) 285.
(b) Feynman, R. P., *Phys. Rev.*, **56** (1936) 340.
- [10] Morgon, N. H., Custodio, R., Tostes, J. G. R e Taft, C. A., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, (submetido).
- [11] Almlöf, J. e Taylor, P. R., *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 4070.

[12] Hay, P. J. e Wadt, W. R., *J. Chem. Phys.*, **82** (1984) 270 e 284.

[13] Stevens, W. J., Basch, H. e Krauss, M., *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 6026.

Capítulo 5

TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

Nelson H. Morgon e Rogério Custodio

Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
13081-970 - Campinas, São Paulo, Brasil - CP 6154.

5.1 INTRODUÇÃO

Prever propriedades moleculares quantitativamente ou tendências qualitativas dessas propriedades e explicar a natureza da ligação química estão entre os principais objetivos da Química Quântica. Considerando-se estes interesses a moderna Teoria do Funcional Densidade (TFD) (DFT - *Density Functional Theory*) emergiu como uma alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* e semi-empíricos no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares. A grande vantagem da metodologia do funcional de densidade sobre os métodos *ab initio* padrões (métodos baseados nas equações de Hartree-Fock-Roothaan - HFR) está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória. Considerando-se um sistema arbitrário qualquer modelado com n funções de base, o esforço computacional no estudo deste sistema utilizando-se TFD aumenta na ordem de n^3 enquanto que para os métodos Hartree-Fock aumenta em n^4 ou n^5 para técnicas de interação de configuração. Em contraste com métodos semi-empíricos, o hamiltoniano na TFD é bem definido e suas características não são obscurecidas por freqüentes e injustificáveis aproximações no procedimento computacional. Nas derivações das equações do funcional de densidade, nenhum parâmetro em princípio necessita ser ajustado ou determinado empiricamente, sob este aspecto a TFD pode ser considerada como uma teoria de natureza *ab initio*. Assim, este método é particularmente útil no estudo de grandes sistemas moleculares, descrevendo-se realisticamente sistemas orgânicos, inorgânicos, metálicos e semicondutores. Por estas e outras razões, a metodologia do funcional de densidade tem sido cada vez mais empregada para sistemas moleculares encontrados em pesquisas farmacêuticas, agroquímicas e biotecnológicas; na ciência de materiais e polímeros; em pesquisas com complexos organometálicos e aglomerados típicos em catálise, superfície e estado sólido; em eletroquímica e microeletrônica, sistemas estes fora do alcance de métodos de natureza *ab initio*¹ padrões.

A entidade básica na TFD é a densidade eletrônica - $\rho(\mathbf{r})$, que descreve a distribuição de carga em uma molécula. Ela deve ser adotada como o "observável" mecânico-quântico, o que possibilita uma formulação conceitual mais acessível em termos de química descritiva, contrariamente ao caráter abstrato da função de onda multieletrônica total que aparece nos outros métodos da química quântica quando da resolução da equação de Schrödinger². Os conceitos modernos desta teoria foram inicialmente formulados para estados não-degenerados e encontram-se nos trabalhos de Hohenberg e Kohn³ (1964) sobre gás de elétrons não-homogêneos, de Kohn e Sham^{4,5} (1965 e 1966) para o desenvolvimento de equações auto-consistentes, incluindo-se efeitos de troca e correlação; posteriormente generalizados por Levy⁶ (1979) e Lieb⁷ (1983) para sistemas contendo estados degenerados. Desde os trabalhos iniciais de Thomas-Fermi⁸ (1927), Dirac⁹ (1930) e Slater¹⁰⁻¹² (1937 e 1951) entre outros, o desenvolvimento da TFD tem tido a contribuição de muitos pesquisadores nestas últimas seis décadas. Uma lista de excelentes artigos, monografias e livros, além de uma abordagem histórica mais completa, podem ser encontradas no capítulo 1 da Ref. [2] e no Apêndice G da Ref. [13].

Independentemente da forma como o método do funcional de densidade está sendo apresentado, em termos genéricos pode-se representá-lo por dois postulados básicos¹⁴:

- (1) *a função de onda do estado fundamental e daí todas as propriedades deste estado são funcionais da densidade eletrônica - $\rho(\mathbf{r})$, e*

- (2) a energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado potencial externo $v(\mathbf{r})$, pode ser escrita como

$$E_v[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho] \quad (1),$$

onde F é denominado de funcional universal de ρ , que independe do potencial externo $v(\mathbf{r})$. Substituindo-se a função densidade exata deste estado por uma outra função aproximada $\tilde{\rho}$, E_v aumenta, assim

$$\tilde{E} = \tilde{E}[\tilde{\rho}] = \int v(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + F[\tilde{\rho}] \geq E_0 = E[\rho] \quad (2).$$

A questão natural que surge da observação das Eqs. (1) e (2) é:

qual é a representação para a função de densidade eletrônica ρ ?

Não se conhece a expressão analítica desta função densidade, uma alternativa encontrada para a sua obtenção, é utilizar as equações de Hartree-Fock e através de um processo de auto-consistência determinar qual a melhor função ρ que minimizaria a energia total do sistema. Quando se compara as equações básicas ou a estrutura de métodos computacionais existentes, verifica-se uma grande similaridade entre o método do funcional de densidade e o método HFR. A Tabela I e a Fig. 1 apresentam respectivamente as equações básicas e o esquema computacional geral para a TFD e o método HFR. A diferença mais significativa entre estes dois métodos não se encontra na observação global destas equações ou no esqueleto computacional, mas na forma com que certos componentes apresentados nas equações da Tabela I são representados. Uma destas diferenças está na representação da energia cinética. Na formulação inicial de Hohenberg-Kohn-Sham o termo de energia cinética foi tratado como um funcional desconhecido de um sistema de partículas não-interagentes com densidade ρ , $T_s[\rho]$. Posteriormente, utilizou-se a formulação exata para representar $T_s[\rho]$ através do operador energia cinética $-\nabla^2/2$ ¹⁴. Entretanto, a diferença mais significativa entre os dois métodos está no potencial V_{XC} . Na representação de Kohn-Sham, o potencial V_{XC} é definido como a derivada funcional da energia total de troca-correlação:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (3).$$

A qualidade dos resultados obtidos é função principalmente do tipo do potencial $V_{XC}(\mathbf{r})$ utilizado. Uma grande variedade de técnicas e métodos dentro da TFD têm surgido na literatura para a representação deste termo. Considerações dos aspectos gerais dos principais modelos propostos nestes últimos 60 anos e algumas das diferentes representações e correções para o funcional troca-correlação são apresentadas a seguir.

Tabela I - Paralelo entre as equações que definem as teorias de Hartree-Fock e do funcional de densidade, pág. 10 da Ref. [1].

HFR (1928,1930)	DFT (1964,1965)
$E = E[\Psi, \mathbf{R}_\alpha]$ $E = \int \Psi^* [\sum_i \hat{h}_i + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}] \Psi d\tau$ $\Psi = \ \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)\ $ $\frac{\partial E}{\partial \Psi} = 0$ $[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_c(\mathbf{r}) + V_x^i(\mathbf{r})]\psi_i = \varepsilon_i \psi_i$	$E = E[\rho, \mathbf{R}_\alpha]$ $E = T[\rho] + U_{ext+coul}[\rho] + E_{xc}[\rho]$ $\rho = \sum_{occ} \psi_i(\mathbf{r}) ^2$ $\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0$ $[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_c(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})]\psi_i = \varepsilon_i \psi_i$

onde \hat{h}_i é o operador mono-eletrônico, $\hat{h}_i = \hat{t}_i + \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}}$ que contém as contribuições cinéticas e de atração nuclear e $\frac{1}{r_{ij}}$ o operador de 2-elétrons.

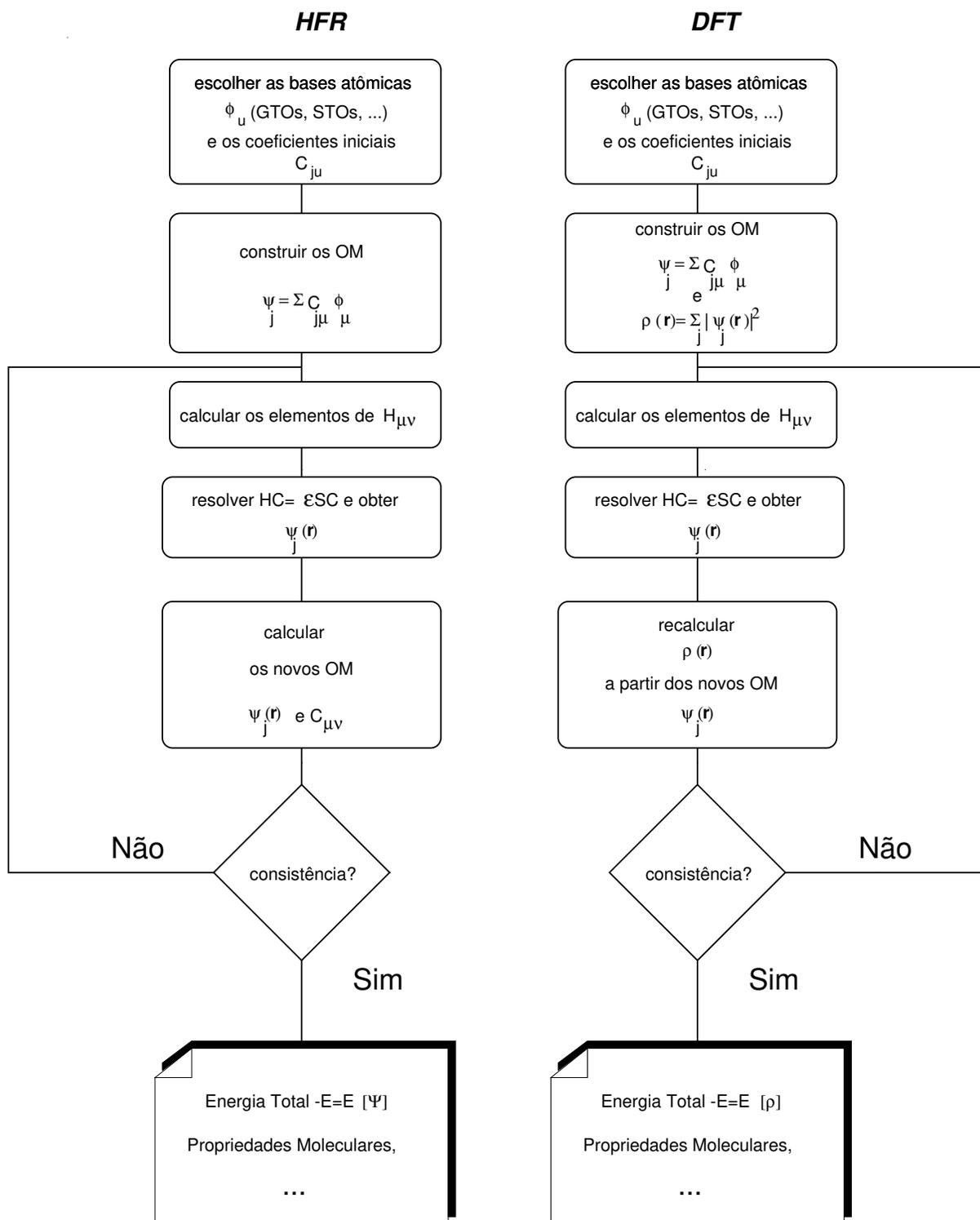


Figura 1. Fluxograma do ciclo auto-consistente dos métodos HFR e TFD para a determinação da energia e propriedades de um sistema eletrônico.

5.2 METODOLOGIAS

Considerando-se a Eq. (1), em um sistema atômico ou molecular de n elétrons, o funcional $F[\rho]$ pode ser representado pela soma dos funcionais de energia cinética $T[\rho]$ e de repulsão eletrônica $V_{ee}[\rho]$, assim a energia eletrônica total torna-se

$$E_{el}[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + V_{ee}[\rho] \quad (4).$$

Dentre os modelos mais importantes empregados para representar os componentes da Eq. (4) encontram-se:

TF - Modelo de Thomas-Fermi⁸. Neste modelo a representação da Eq. (4) para a energia de sistemas moleculares foi escrita como:

$$E_{el}^{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \sum_A \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (5),$$

onde o primeiro termo à direita representa $T[\rho]$, o potencial $v(\mathbf{r})$ na ausência de campo externo do 2º termo é exatamente o potencial nuclear $-Z_A/|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|$ e o último termo à direita representa a repulsão inter-eletrônica.

M-TFD - Modelo de Thomas-Fermi-Dirac⁹. Utiliza a representação de um gás uniforme de elétrons, onde adiciona-se a energia de troca, $E_X[\rho]$ (parte quântica), à energia potencial de Coulomb, $U[\rho]$ (3º termo à direita da Eq. (5), parte clássica de $V_{ee}[\rho]$),

$$V_{ee}[\rho] = U_{coul}[\rho] + E_X^{DIRAC}[\rho] \quad (6a),$$

sendo

$$E_X^{DIRAC}[\rho] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (6b).$$

X_α ¹³. Substitui o operador não-local exato de Fock por uma representação aproximada do potencial de troca local proporcional a $\rho^{1/3}$. Esta representação é dada em função de um parâmetro ajustável α , que como demonstrado por Schwartz¹⁵, é fortemente dependente da carga nuclear. Para sistemas atômicos este parâmetro varia entre 2/3 e 1,

$$V_{X\alpha} = \frac{3}{2} \alpha \left(\frac{3}{\pi}\right) \rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad (7a).$$

Desta forma, a energia de troca total é escrita como:

$$E_{X\alpha} = \frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (7b),$$

No método X_α , a contribuição da correlação eletrônica é desprezada. Este é o modelo mais simples para se introduzir a energia de troca dentro da TFD, com aplicações extremamente úteis em numerosos problemas atômicos, moleculares e do estado sólido. A simplicidade e eficiência do método X_α geraram outros modelos derivados desta forma simplificada de representação do potencial $V_{X\alpha}$. A seguir são apresentadas algumas formulações baseadas nesta representação.

MS (Multiple Scattering)- X_α ¹⁶. Este modelo divide o espaço em regiões onde o potencial é esféricamente simétrico e em regiões onde o potencial é constante (aproximação conhecida como potencial *muffin-tin*). Fornece bons resultados para sistemas que apresentam simetria similar a uma esfera, mas falha em sistemas moleculares que exigem uma maior flexibilidade do potencial.

SCF- X_α -SW (Scattered Plane Waves)¹⁷. Método baseado na partição do espaço em esferas "atômicas" representando potenciais *muffin-tin* ao redor dos átomos constituintes e uma outra esfera circunvizinhando a molécula toda. Muito utilizado no estudo de estrutura eletrônica de moléculas poliatômicas complexas, aglomerados, sólidos, etc. As posições das esferas são parâmetros críticos no método e os resultados são fortemente dependentes dos raios destas esferas¹⁸.

HFS-LCAO (Método Hartree-Fock-Slater)¹⁹. Esquema computacional variacional-numérico que utiliza a aproximação local para o funcional de troca, mas evita a aproximação *muffin-tin* para potenciais e densidades. Emprega o método variacional discreto (DVM - *Discret Variational Method*) e representa o potencial de Coulomb expandindo-se $\rho(\mathbf{r})$ através de um conjunto de funções de ajuste de um-centro. Estas funções auxiliares podem ser do tipo, por exemplo, GTO ou STO e são centradas nos diferentes núcleos²⁰.

A introdução do efeito de correlação eletrônica no modelo do gás uniforme de elétrons, leva a uma aproximação mais geral, conhecida por **LDA (Local Density Approximation)**²¹, que é uma representação simplificada do potencial de troca-correlação com caráter local. Apresenta tratamento exato para energia cinética. É válida para sistemas onde a densidade de carga varia lentamente em uma escala atômica, isto é, cada região da molécula comporta-se como o gás uniforme de elétrons. A energia de troca-correlação total é obtida integrando o espaço total desta molécula,

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (8a)$$

onde ε_{xc} é a energia de troca-correlação por partícula do gás de elétrons de densidade ρ associada ao potencial LDA

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (8b)$$

podendo ser considerada como único termo ou separadamente (neste caso apenas para facilitar o tratamento numérico)¹⁴

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (8c).$$

Para o gás homogêneo de elétrons ($\alpha = 2/3$, na Eq. 7a), o termo ε_x é denominado de funcional de troca de Dirac. No método HFS, ε_x é dado pela Eq. (7a) e $\varepsilon_c = 0$,

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{1/3} \quad (8d).$$

O funcional LDA sofre sérios problemas quando aplicado a sistemas reais de interesse que não se comportam como gás homogêneo, por exemplo, superestima a energia de correlação em aproximadamente 100%. Assim, tentativas para melhorar a aproximação LDA têm sido feitas introduzindo-se as chamadas **correções não-locais**²², importantes por exemplo nas previsões

energéticas de reações químicas. A não-homogeneidade da densidade eletrônica em um sistema finito pode ser medida através de seu gradiente. Existem expressões que, procurando manter esta característica, têm contribuído para descrever mais realisticamente a representação dos funcionais energia de troca, correlação e/ou troca-correlação. A equação a seguir apresenta a forma geral para a correção não-local em LDA, dada em função do gradiente da densidade eletrônica.

$$E_X^{NL-LDA}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] + F_X[\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta, \dots] \quad (9)$$

onde $F_X[\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta, \dots]$ é um funcional apropriado, conhecido como componente não-homogênea da energia de troca. Para um gás homogêneo a correção não-local é nula, $F_X = 0$.

$E_{X\alpha B}$ - Uma das primeiras tentativas de corrigir o funcional de troca através do gradiente, aparece no esquema auto-consistente de Herman *et alli*²³,

$$E_{X\alpha B} = E_{X\alpha}^{DIRAC} - B \int \left[\frac{[\nabla\rho^\alpha(\mathbf{r})]^2}{\rho^\alpha(\mathbf{r})^{4/3}} + \frac{[\nabla\rho^\beta(\mathbf{r})]^2}{\rho^\beta(\mathbf{r})^{4/3}} \right] d\mathbf{r} \quad (10)$$

onde para sistemas atômicos assume-se o valor empírico de B ao redor de 0,003.

GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Outra aproximação que procura corrigir o potencial LDA e que fornece erros menores que 1% para energia de troca aparece no trabalho de Perdew e Yue²⁴. Utiliza uma expressão simples e precisa para o gradiente,

$$E_X^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} F(s) d\mathbf{r} \quad (11)$$

onde $s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2K_F \rho(\mathbf{r})}$, $K_F = [3\pi^2 \rho(\mathbf{r})]^{1/3}$ e $F(s) = (1 + 1,296s^2 + 14s^4 + 0,2s^6)^{1/15}$. Em LDA $F(s) = 1$.

BGC (*Becke Gradient Corrected*). Outra expressão que fornece bons resultados de energia de troca é a do gradiente corrigido devido a Becke²⁵

$$F_X[\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta, \dots] = B \sum_\lambda \int \rho^\lambda(\mathbf{r})^{4/3} \frac{x_\lambda^2}{(1 + 6 \beta x_\lambda \sinh^{-1} x_\lambda)} d\mathbf{r} \quad (12)$$

onde $X_\lambda = \frac{|\nabla\rho^\lambda|}{(\rho^\lambda)^{4/3}}$, B é o parâmetro encontrado no modelo $X_{\alpha B}$. Derivações desta expressão são dadas por Lee e Zhou²⁶, que em um conjunto selecionado de moléculas observaram erros percentuais menores que 1% para energia de troca.

RS - Um exemplo de correção não-local para o funcional de troca-correlação baseia-se na expressão de Rasolt-Gehardt²⁷,

$$E_{XC}^{LDA-RS} = E_{XC}^{LDA} + \int B_{xc} \left[\frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})^{2/3}} \right]^2 d\mathbf{r} \quad (13a)$$

que pode ser aplicada também apenas no termo de troca,

$$E_x^{RS} = E_x^{DIRAC} + \frac{10}{7} \int B_x \left[\frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})^{2/3}} \right]^2 d\mathbf{r} \quad (13b)$$

B_{xc} ou B_x são expressões em função de ρ e outros parâmetros constantes.

Ajustes e reparametrizações à correção RS feita por Lee e Bartolotti²⁸ fornecem excelentes resultados de energia total para o estado fundamental de átomos.

LSD (*Local Spin Density*). Utiliza um potencial local diferente do $X\alpha$. Aproximação do funcional troca-correlação onde aparece a dependência explícita das densidades eletrônicas de spins²⁹. Adequada em sistemas que contêm elétrons desemparelhados (por ex. moléculas de camada aberta - *open shell*). O funcional de energia troca-correlação exato é

$$E_{XC} = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \int \frac{\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r}' \quad (14a)$$

onde $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é a densidade a \mathbf{r}' do "buraco troca-correlação" em torno de um elétron à distância \mathbf{r} . Este "buraco", denominado de "buraco de Fermi", representa a deficiência de um elétron,

$$\int \rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \, d\mathbf{r}' = -1 \quad (14b).$$

Assim, considerando-se um elétron de spin α na posição \mathbf{r} , a densidade eletrônica de mesmo spin na posição \mathbf{r}' com $\mathbf{r}' \gg \mathbf{r}$ é dada pelo valor médio esperado para um gás perfeito; com \mathbf{r}' próximo a \mathbf{r} existe uma deficiência de carga eletrônica e esta deficiência integrada nesta vizinhança vale exatamente -1, ver Cap. II da Ref. [12b].

Na aproximação LSD este "buraco exato" é substituído por um gás uniforme de elétrons, assim

$$E_{XC} \approx E_{XC}^{LSD} = \int \rho(\mathbf{r}) \, \varepsilon_{xc}[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r})] \, d\mathbf{r} \quad (15a)$$

ou

$$E_{XC}^{LSD} = \int \rho(\mathbf{r}) \, \varepsilon_x(\rho, \zeta) \, d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \, \varepsilon_c(\rho, \zeta) \, d\mathbf{r} \quad (15b)$$

com

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta} \quad (15c).$$

LSD-SIC - (*Self-Interaction Correction*). O elétron em uma molécula interage com outros elétrons via potencial coulômbico, mas não consigo mesmo. Na aproximação LSD aparece esta auto-interação. Para eliminá-la, Perdew e Zunger³⁰ propuseram a correção de auto-interação

$$E_{XC}^{SIC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_{XC}^{LSD} - \sum_{i,\lambda} [U(\rho_i^\lambda) + E_{XC}^{LSD}(\rho_i^\lambda, 0)] \quad (16)$$

para $\lambda = \alpha$ e β .

SPP - Na correção de Stoll, Pavlidou e Preuss são eliminadas correlações entre elétrons de mesmo spin, que aparecem no termo ε_c da aproximação LSD. É considerada a correlação em átomos e moléculas apenas entre elétrons de spin diferentes³¹

$$E_c^{SPP}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \, \varepsilon_c(\rho^\alpha, \rho^\beta) \, d\mathbf{r} - \int \rho^\alpha(\mathbf{r}) \, \varepsilon_c(\rho^\alpha, 0) \, d\mathbf{r} - \int \rho^\beta(\mathbf{r}) \, \varepsilon_c(0, \rho^\beta) \, d\mathbf{r} \quad (17).$$

Nesta rápida revisão sobre os diferentes procedimentos utilizados para representar-se o método do funcional de densidade, verificou-se que, ao contrário do método Hartree-Fock, efeitos de correlação eletrônica podem ser incluídos sem alterar drasticamente o aspecto formal deste modelo teórico, como pode ser observado nas Eqs. (8c), (15b) e (17). O que precisa ser definido para incluir-se correlação eletrônica (ε_c) é saber qual é a representação para esta correção.

As formas analíticas para ε_{xc} ou ε_c não são conhecidas, no entanto existem resultados razoavelmente precisos da correlação por elétron da densidade do gás homogêneo, obtidas através cálculos empregando-se o método Monte Carlo, aproximação de fase aleatória (*random phase*), etc¹³. A partir de interpolações para o ajuste destes valores pode-se obter expressões analíticas para ε_c . Estas expressões podem ser encontradas nos trabalhos de Hedin e Lundqvist (1971)³², von Barth e Hedin (1972)³³, Vosko, Wilk e Nusair(1980)³⁴ entre outros.

A título de exemplificação, uma das expressões para correlação eletrônica obtidas por von Barth e Hedin (1972)³³ para o modelo do gás de elétrons é dada por:

$$\varepsilon_c^{0,vBL} = -C_0 F\left(\frac{r_s}{r_0}\right) \quad (18a)$$

onde para sistemas de camada fechada $F(Z) = (1 + Z^3) \ln(1 + \frac{1}{Z}) + \frac{Z}{2} - Z^2 - \frac{1}{3}$, $C_0 = 0,0225$ e $\frac{1}{\rho} = \frac{4}{3} \pi r_s^3$ e $r_0 = 21$.

Para sistemas de camada aberta, tem-se

$$\varepsilon_c^{1,vBL} = -\varepsilon_c^{0,vBL} + \left[(2^{1/3} - 1) \frac{C_x}{r_s} - C_1 F\left(\frac{r_s}{r_1}\right) - \varepsilon_c^{0,vBL} \right] \cdot f\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right) \quad (18b)$$

onde $C_x = \frac{3}{4} \left[\frac{9}{4\pi^2} \right]^{1/3}$, $C_1 = \frac{C_0}{2}$, $r_1 = 2^{4/3}$, $\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta$, $\Delta\rho = \rho^\alpha - \rho^\beta$ e $f(z) = [2^{4/3} - 2]^{-1} \cdot [(1+z)^{2/3} + (1-z)^{2/3} - 2]$.

No Apêndice E da Ref. [13] outras expressões são apresentadas juntamente com considerações mais detalhadas.

5.3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Uma vez que a densidade eletrônica pode ser definida a partir dos orbitais moleculares - Eq. (3b), e estes podem ser construídos a partir da combinação linear de um conjunto de funções de bases atômicas $\phi_\mu(\mathbf{r})$ (LCAO), existem nas várias técnicas utilizadas para resolver as equações de Kohn-Sham algumas representações para este conjunto de base³⁵. Entre os tipos de funções pode-se encontrar: STOs, GTOs, funções numéricas adequadas para representar o potencial *muffin-tin*, ondas planas*, etc. Existem ainda representações livres de funções de base. Uma vez definido o conjunto de base, os elementos das matrizes de \underline{H} e recobrimento utilizadas para a obtenção de ρ ,

*funções que satisfazem as equações de Kohn-Sham para o modelo do gás uniforme de elétrons (ver Apêndice E da Ref. [13]).

$$H_{\mu\nu} = \int \psi_{\mu}(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_c(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (19a)$$

e

$$S_{\mu\nu} = \int \psi_{\mu}(\mathbf{r}) \psi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (19b)$$

podem ser aproximados por somas finitas

$$H_{\mu\nu} \approx \sum_k w(\mathbf{r}_k) \psi_{\mu}(\mathbf{r}_k) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_c(\mathbf{r}_k) + V_{XC}(\mathbf{r}_k) \right] \psi_{\nu}(\mathbf{r}_k) \quad (20a)$$

e

$$S_{\mu\nu} \approx \sum_k w(\mathbf{r}_k) \psi_{\mu}(\mathbf{r}_k) \psi_{\nu}(\mathbf{r}_k) \quad (20b)$$

onde $w(\mathbf{r}_k)$ é o peso associado ao conjunto de pontos empregados na integração numérica e $\psi_{\mu}(\mathbf{r}_k) = \sum_j C_{\mu j} \phi_j(\mathbf{r}_k)$.

A necessidade de se resolver numericamente os elementos da matriz de Fock é devido à presença do potencial troca-correlação (V_{XC}), dado em função de $\rho^{1/3}$. O tratamento numérico, em comparação ao método HF, elimina o cálculo das inconvenientes integrais de 2 elétrons e as complicadas técnicas de introdução de correlação eletrônica que surgem nos métodos pós-HF.

A representação do potencial coulômbico no ponto \mathbf{r}_k , pode ser feita:

(a) resolvendo-se a equação de Poisson para a densidade de carga

$$-\nabla^2 V_c(\mathbf{r}_k) = 4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}_k) \quad (21),$$

(b) resolvendo-se explicitamente,

$$V_c(\mathbf{r}_k) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \quad (22a).$$

Para as bases GTOs, ele pode ser calculado exatamente, utilizando-se os métodos convencionais que envolvem integrais de n^4 . Uma simplificação no que diz respeito à obtenção das integrais de 2-elétrons e 4 centros, tanto para bases GTOs e, principalmente, para STOs, pode ser obtida aproximando-se a densidade molecular por um conjunto de funções auxiliares de um-centro $f_i(\mathbf{r}_1)$, denominadas de funções de ajuste

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}_k) = \sum_i a_i f_i(\mathbf{r}_k) \quad (22b).$$

Assim, a obtenção do potencial $V_c(\mathbf{r}_k)$ pode ser feita por integração numérica ou analítica,

$$V_c(\mathbf{r}_k) \approx \sum_i a_i \int \frac{f_i(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_k|} d\mathbf{r}_2 \quad (23)$$

o que simplifica bastante o tratamento numérico²³, ou

(c) pela substituição deste potencial por uma soma de potenciais esféricos ao redor de cada átomo (caso do método SCF- X_{α} -SW).

A resolução das integrais tri-dimensionais que aparecem no funcional troca-correlação tem sido feita através de um número crescente de técnicas de quadraturas. Um dos primeiros esquemas de integração numérica que apareceu para a resolução do funcional de troca, foi o que envolve as equações *Diophantine*, desenvolvido por Haselgrove³⁶, estendido por Conroy³⁷ e utilizado por Ellis e Painter³⁸ no modelo DVM. No esquema proposto por Boerringer *et alli*³⁹ é feito uma partição discreta do espaço, a fim de que as regras de integração do produto de Gauss possam ser utilizadas em cada região. Outro esquema bastante popular e eficiente para integração numérica de multi-centros foi formulado por Becke⁴⁰, onde foi proposto a decomposição de integrais moleculares tri-dimensionais numa soma de componentes de um-centro. O problema molecular reduz-se à integração do tipo atômico, que pode ser tratada usando-se técnicas numéricas padrões em coordenadas polares esféricas⁴¹. Fortunelli e Salvetti⁴² aplicaram o esquema de integração numérica apenas à energia de correlação, onde a escolha de funções pesos (w) são baseadas na densidade, que naturalmente dividem o espaço em volumes "atômico" (com a integração sendo feita em termos de coordenadas esféricas) e "diatômico" (fazendo-se a integração em termos de coordenadas elípticas confocais). Neste trabalho estes autores apresentam interessante aplicação para a molécula C_{60} .

Outros esquemas e modificações têm surgido com os objetivos de diminuição do número de pontos utilizados na integração e o aumento da precisão dos resultados.

A variedade de tópicos pertinentes à teoria do funcional de densidade tem sido ampliada consideravelmente. No capítulo 9 da Ref. [2] são assinalados algumas extensões da TFD, como:

- sistemas de muitos elétrons em campos magnéticos fortes,
- energias relativísticas na TFD,
- TFD dependente da temperatura,
- TFD dependente do tempo,
- estados excitados,
- etc.

Entre estes tópicos, o estudo de propriedades moleculares, tem sem dúvida alguma despertado o maior interesse dos químicos e por isto será abordado posteriormente.

5.4 RESULTADOS E APLICAÇÕES

Com o grande avanço adquirido pela teoria do funcional de densidade na última década, em função principalmente do surgimento de novos esquemas de integração numérica, de expressões e correções para os funcionais de troca, correlação e troca-correlação, de algoritmos mais eficientes e, principalmente, do desenvolvimento computacional, tem sido cada vez maior o espectro de aplicações desta teoria. Hoje, são rotineiros os cálculos de inúmeras propriedades moleculares, tais como:

- energias total e eletrônica,
- geometria molecular de equilíbrio,
- gradientes de energia usados para estruturas estáveis e do estado de transição,
- frequências vibracionais harmônicas e intensidades,

- momento dipolar elétrico e magnético,
- polarizabilidades e hiperpolarizabilidades,
- potenciais de ionização,
- afinidades eletrônicas, etc. Enfim, uma variedade de propriedades moleculares a um custo computacional inferior aos métodos HF e com a mesma qualidade de cálculos mais rigorosos pós-HF, reproduzindo consideravelmente bem resultados experimentais.

Diante da grande quantidade de resultados obtidos utilizando-se a TFD que têm surgido na literatura, selecionou-se uma pequena amostra onde pode-se visualizar a eficiência desta técnica, cujos resultados são em muitos casos comparáveis a dados experimentais e tão bons quanto cálculos *ab initio* envolvendo correlação eletrônica. Vale ressaltar que diferentes métodos com diferentes funcionais de troca-correlação e correções não-locais foram utilizados para a obtenção destes resultados.

Na Tabela II observam-se valores de geometria molecular e de barreiras de energias para um conjunto de moléculas orgânicas e inorgânicas. Nestes cálculos foi utilizado o modelo do funcional de densidade local, onde empregou-se esquemas de integração numérica substituindo integrais por soma finitas⁴³. O funcional de troca-correlação é o de von Barth-Hedin, Eq. (18). Os resultados são comparáveis a dados experimentais e a cálculos *ab initio* com correlação eletrônica, nível MP2.

Na Tabela III são apresentados valores de barreiras de energias envolvidas numa reação de isomerização⁴⁴. Foram empregados para este cálculo, conjuntos de funções de base STO e aproximação local com correlação eletrônica e correções não-locais. Os resultados são superiores aos obtidos com o método HF e têm a mesma precisão de resultados em nível MP3 e experimental.

Valores das derivadas do momento dipolar de CH₄ e da espécie deuterada CD₄ são apresentados na Tabela IV. Os resultados obtidos estão em estreita concordância com os valores

Tabela II - Geometria de equilíbrio de moléculas poliatômicas. As distâncias de ligação estão em Å e os ângulos em graus.

Molécula	Parâmetro	TFD	Exp.	HF	MP2
C ₆ H ₆	r(CC)	1,390	1,397	1,385	
	r(CH)	1,096	1,084	1,072	
NH ₃	r(NH)	1,025	1,012	1,002	1,017
	<(HNH)	106,3	106,7	107,2	106,3
VF ₅	r(VF _{ax})	1,747	1,734	1,648	
AgF		1,995	1,983	1,633	

Tabela III - Energias relativas (em kcal/mol) para as espécies envolvidas na reação de isomerização: $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$.

Método	CH_3NC	CH_3CN	E.T. $\text{CN}(\text{CH}_3)$
TFD	0	-22,6	42,8
HF/DZP	0	-19,2	48,1
MP3/DZP	0	-22,7	45,3
Exp,	0	-23,7	38,4

experimentais, sugerindo que o método do funcional de densidade possa ser utilizado como uma ferramenta útil no estudo de intensidades no espectro de infravermelho de moléculas poliatômicas⁴⁵.

Na Tabela V observa-se dados para o estudo de afinidade eletrônica de hidretos radicalares⁴⁶, utilizando-se bases STO. É interessante notar que no nível mais simples da TFD (HFS), a concordância com os resultados experimentais não é tão significativa. Com a introdução de correlação eletrônica através da aproximação local (LDA) corrige-se em parte os valores calculados. E, finalmente nota-se que correção não-local (NL) é fundamental para que se tenha uma melhor descrição desta propriedade. Os resultados calculados aproximam-se consideravelmente dos experimentais. Vale ressaltar que com a introdução de correlação dinâmica e correções não-locais, os resultados apresentam a tendência correta para a reprodução dos dados experimentais, embora em alguns casos (NH_2 e principalmente CH_3) os mesmos

Tabela IV - Valores de derivadas do momento dipolar para CH_4 e CD_4 (em 10^{-3} C m).

$\partial\mu_z/\partial q_{iz}$	CH_4		CD_4	
	TFD	Obs.	TFD	Obs.
$\partial\mu_z/\partial q_{3z}$	+0,220	+0,2522	+0,165	+0,1959
$\partial\mu_z/\partial q_{4z}$	-0,304	-0,2652	-0,272	-0,2388

estejam muito distantes. O uso de funções de polarização deve corrigir este comportamento. Correções não-locais, em alguns sistemas (como pode ser visto pela Tabela VI) melhoram significativamente os resultados de energias de dissociação⁴⁷ de moléculas diatômicas. Vê-se que a aproximação de densidade local superestima os valores destas energias.

5.4.1 O MÉTODO DA COORDENADA GERADORA E A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

A definição do conjunto de base é de grande importância para a representação adequada da função densidade³⁴, e um método *ab initio* conhecido como o método da coordenada geradora (MCG)⁴⁸ tem mostrado ser uma ferramenta de grande utilidade para o desenvolvimento e/ou ajuste de conjuntos de funções de base. Ele sugere que uma função monoelétrica pode ser descrita pela transformada

$$\psi_i(1) = \int \phi_i(1, \alpha) f_i(\alpha) d\alpha, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (24)$$

Tabela V - Afinidade eletrônica adiabática (eV) de hidretos radicalares.

Espécie	HFS	LDA	LDA/NL	Exp
OH	1,25	1,66	1,93	1,829±0,01
NH ₂	0,12	0,44	0,52	0,77±0,04
CH ₃	-0,90	-0,37	-0,30	0,08±0,03
C ₂ H	2,03	2,55	2,86	2,94±0,10

Tabela VI - Energias de dissociação (eV).

Molécula	LDA	LDA/NL	Exp.
B ₂	3,8	3,2	2,9
C ₂	7,2	6,2	6,2
O ₂	7,5	5,9	5,2
F ₂	3,4	2,2	1,6

onde α é a coordenada geradora, que define o espaço de integração apropriado de $\psi_i(1)$, $\phi_i(1, \alpha)$ são funções denominadas funções geradoras (que podem ser do tipo: GTO, STO, etc) e $f(\alpha)$ são funções peso, que devem ser determinadas de modo a minimizar a energia total do sistema possuindo como características básicas: contornos suaves, contínuos, comportamento regular e tender a zero nas extremidades.

Em testes para sistemas atômicos e poliatômicos, tem-se verificado com funções geradoras do tipo GTO e STO, que as funções peso correspondentes apresentam as características descritas anteriormente. Sua existência é condição necessária para que a Eq. (24) seja solução do conjunto de equações integrais que definem o método variacional da coordenada geradora, as equações de Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHW-HF)^{48b}

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (25)$$

onde F e S são respectivamente os núcleos (*kernels*) de Fock e de recobrimento. A resolução analítica desta equação apresenta problemas de ordem prática, assim utilizam-se técnicas numéricas no tratamento de sua solução.

Deste modo, um aspecto extremamente interessante a ser analisado, diz respeito a uma possível correlação entre os métodos da coordenada geradora e do funcional de densidade. Em analogia ao método HFR, na TFD há a necessidade da resolução da equação

$$h^\lambda(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1) \quad \lambda = \alpha, \beta \quad (26).$$

Na prática, no entanto, é conveniente expandir os conjuntos de n orbitais moleculares (ψ) em termos de M orbitais atômicos (ϕ)

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^M C_{i\mu} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (27).$$

O conjunto de equações de um elétron resultante após a expansão dos OM, fica:

$$\sum_{\mu=1}^M [H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}] C_{\mu i} = 0 \quad \nu = 1, 2, \dots, M \quad (28)$$

onde H e S foram representados pelas Eqs. (19a) e (19b). A Eq. (28) é semelhante à forma discretizada da Eq. (25) no espaço da coordenada geradora α . Assim, pretende-se analisar neste trabalho a possibilidade de existência de vínculo entre a função peso (da forma discretizada da Eq. 25) e os coeficientes de expansão obtidos pela TFD (Eq. 28).

Para a resolução da Equação Secular e obtenção dos elementos $H_{\mu\nu}$ (Eq. 19a) fez-se tratamento analítico para todos os termos desta equação, à exceção do potencial de troca-correlação μ_{xc} . Empregou-se a aproximação LDA e os potenciais de troca (μ_x) e de correlação (μ_c) de Hedin e Lundqvist¹⁴ foram tratados seguindo-se a técnica de integração numérica dada na Ref. [37].

Tem sido verificado em nível HF, uma boa representação da função peso, sendo interesse também deste trabalho, analisar seu comportamento frente ao efeito causado pela introdução da correlação eletrônica e verificar se as funções obtidas junto ao MCG preservam as características de funções peso, quando são utilizadas na TFD.

A qualidade dos resultados obtidos é dependente do número de pontos na malha utilizada nesta integração numérica. Na Tabela VII tem-se resultados de cálculos do número de elétrons para o átomo de Be, realizados a partir de diferentes conjuntos de pontos para a integração da densidade eletrônica. O conjunto de 10 funções primitivas de Slater utilizados na definição de ρ [Eqs. (3b) e (27)], foi obtido pelo método da coordenada geradora⁴⁸.

Na Tabela VIII observa-se diversas grandezas calculadas para o átomo de Ar através dos métodos Hartree-Fock-Roothaan e do Funcional de Densidade com o mesmo conjunto de funções de base STO (10s7p) obtido pelo método da coordenada geradora, onde tem-se uma correlação muito boa dos resultados.

Na Tabela IX são apresentados os resultados das energias atômicas de troca e de correlação para alguns sistemas, utilizando-se o modelo do gás de elétrons ($\alpha = 2/3$) e com conjuntos de funções de base obtidos pelo MCG.

Tanto o MCG quanto a TFD utilizam tratamento numérico para a resolução de equações que aparecem nas suas descrições e, diante da grande similaridade entre as Eqs. (25) e (28), procurará verificar-se a existência de correlação entre os dois métodos, através da análise do comportamento da função peso e ainda analisar a influência do efeito de correlação eletrônica em $f(\alpha)$. Assim, um conjunto otimizado de funções de base de Slater 12s8p obtido pelo MCG para o átomo de Ne foi empregado na TFD. Na Fig. 2 têm-se os desenhos das funções peso dos orbitais atômicos obtidas pelo MCG e TFD sem e com correlação eletrônica. A análise desta figura permite visualizar uma correlação muito grande entre as funções peso obtidas em ambos os métodos.

Tabela VII - Número de elétrons^a para o átomo de Be, utilizando-se diferentes conjuntos de pontos na integração numérica (n), com e sem correlação eletrônica (E_c).

Malha	$\int \rho(\mathbf{r})d(\mathbf{r})$		
	n	$E_c = 0$	$E_c \neq 0$
	52	4,0603	4,0591
	538	4,0060	4,0059
	1.154	3,9999	4,0000
	3.722	3,9999	4,0000
	6.044	4,0000	4,0000

$$^a \sum P_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu} = 4,0$$

Tabela VIII - Energias (em u.a.), teorema virial e número de elétrons para o átomo Ar, com e sem correlação eletrônica e base 10s7p obtida pelo MCG.

Grandeza	HFR ^a	Funcional de Dens. ^b	
		sem corr.	com corr.
En. Total	-526,817326	-523,892392	-526,298364
En. Cinética	526,817317	523,756294	525,611573
En. Potencial	-1053,634641	-1047,648687	-1051,909938
En. Atr. Nucl.	-1255,059932	-1250,904561	-1254,764376
En. de Coulomb	231,610647	230,983721	232,067079
En. de Troca	-30,185356	-27,727846	-27,883847
En. de Corr.			-1,328793
Teor. Virial	-2,000000	-2,000260	-2,001307
$\int \rho(\mathbf{r})d(\mathbf{r})$	18,000000	18,000052	18,000053

^aConjunto de funções de base 10s7p.^bNº de pontos para integração numérica = 6.044.**Tabela IX** - Energias atômicas (em u.a.) de troca e de correlação^a.

Átomo	Base	E_x			E_c		
		Exata ^b	Calc. ^c	Este Trab.	Exata ^b	Calc. ^c	Este Trab.
He	10s	-1,026	-0,884	-0,860	-0,042	-0,113	-0,107
Be	10s	-2,667	-2,312	-2,303	-0,094	-0,225	-0,215
Ne	10s7p	-12,110	-11,030	-10,955	-0,381	-0,746	-0,696
Mg	10s7p	-15,990	-14,610	-14,580	-0,428	-0,892	-0,833
Ar	10s7p	-30,190	-27,860	-27,883	-0,732	-1,431	-1,329

^aNº de pontos para integração numérica = 6.044.^bMétodo HFR.^cRef. [40].

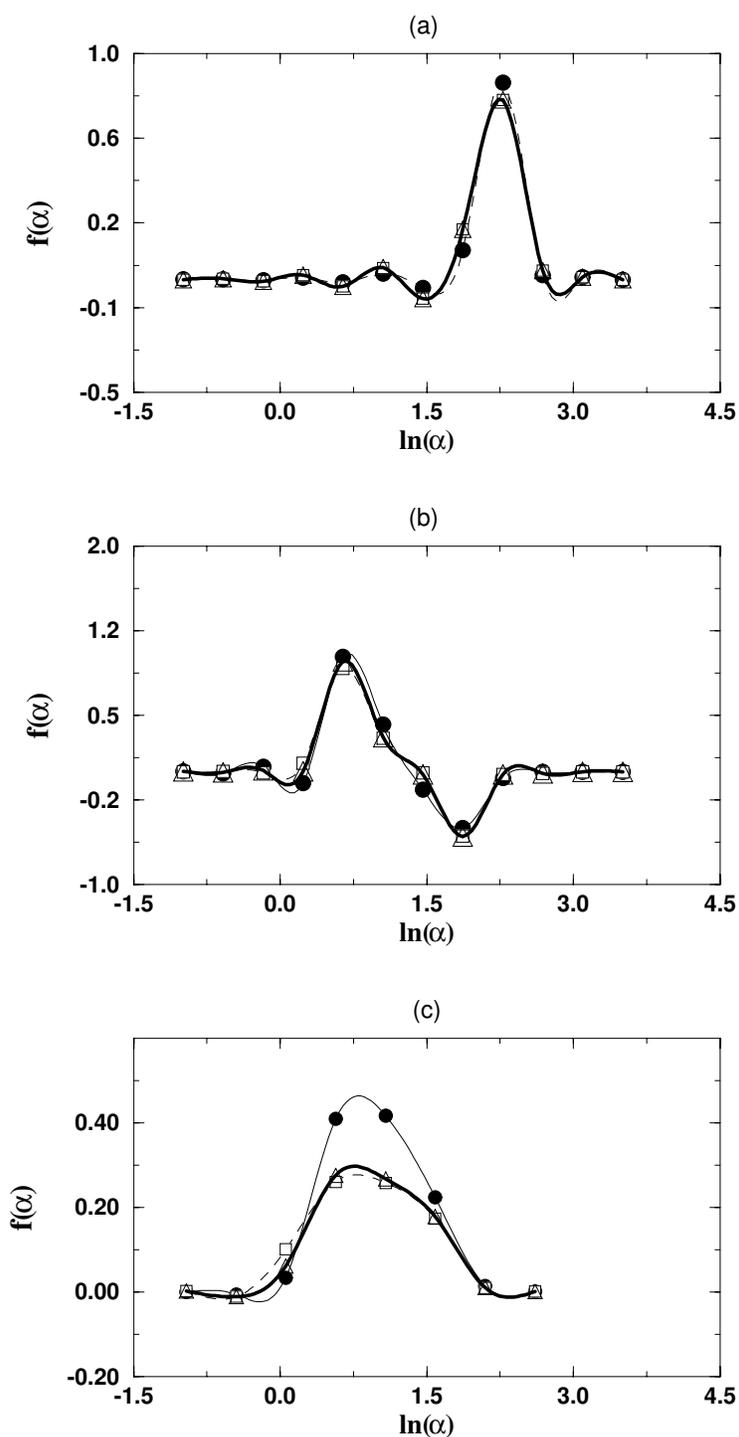


Figura 2. Funções peso obtidas para os orbitais atômicos (1) 1s, (b) 2s e (c) 2p do átomo de Ne usando o MCG (linhas contínuas finas) e aplicado na TFD sem correlação eletrônica (linhas tracejadas) e com correlação eletrônica (linhas contínuas grossas), usando-se conjuntos de funções de base 12s8p.

5.5 CONCLUSÕES

Neste trabalho procurou-se dar uma visão geral da evolução do formalismo da teoria do funcional de densidade. Uma teoria que aparece já nos primórdios da Teoria Quântica, mas que apenas nas últimas décadas tem adquirido um grande avanço. São muitas as potencialidades da moderna TFD, como têm sido mostrado por seus resultados. Comparada a cálculos preciso do tipo *ab initio*, TFD apresenta estreita semelhança, porém a um custo computacional muito inferior. As aplicações de TFD vão desde a Física do Estado Sólido a sistemas moleculares orgânicos, complexos inorgânicos, organometálicos, sistemas bioquímicos, enfim uma grande variedade, que tende a aumentar com o desenvolvimento e popularização de pacotes computacionais, como os já existentes: NUMOL⁴⁹, DMol⁵⁰, DeMon⁵¹, DGauss⁵², ADF⁵³, Gaussian 92/DFT⁵⁴ entre outros. Há muito a se fazer e esforços neste sentido têm sido empregados e um número crescente de pesquisadores tem-se dedicado a isto.

Como as STOs fornecem funções peso adequadas, verificou-se a viabilidade da aplicação do MCG junto a Teoria do Funcional de Densidade e, a um custo computacional reduzido, introduziu-se efeitos de correlação eletrônica através de expressões empíricas. Observou-se que estes efeitos não alteram sensivelmente o comportamento da função peso.

5.6 REFERÊNCIAS

- [1] Labanowski, J. K. e Andzelm, J. W., "Density Functional Methods in Chemistry", Springer-Verlag, New York, 1991.
- [2] Kryachko, E. S. e Ludeña, E. V., "Energy Density Functional Theory of Many-Electrons Systems", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
- [3] Hohenberg, P. e Kohn, W., *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
- [4] Kohn, W. e Sham, L. J., *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
- [5] Sham, L. J. e Kohn, W., *Phys. Rev.* **145** (1966) 561.
- [6] Levy, M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **76** (1979) 6062.
- [7] Lieb, E. H., *Int. J. Quantum Chem.*, **24** (1983) 243.
- [8] (a) Thomas, L. H., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23** (1927) 542.
(b) Fermi, E., *Rend. Accad. Lincei*, **6** (1927) 602.
- [9] Dirac J. A. M., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **26** (1930) 376.
- [10] Slater, J. C., *Phys. Rev.*, **51** (1937) 846.
- [11] Slater, J. C., *Phys. Rev.*, **81** (1951) 385.
- [12] (a) Slater, J. C., *Adv. in Quantum Chem.*, **6** (1972) 1.
(b) Slater, J. C., "The Calculation of Molecular Orbitals", John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [13] Parr, R. G. e Yang, W., "Density-Functional Theory of Atoms e Molecules", Oxford University Press, New York, 1989.
- [14] Hedin, L. e Lundvist, B. I., *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **4** (1976) 4274.
- [15] Schwarz, K., *Phys. Rev. B* **5** (1972) 2466.
- [16] (a) Johnson, K. H., *J. Chem. Phys.*, **45** (1966) 3085.
(b) Slater, J. C. e Johnson, K. H., *Phys. Rev.*, **5** (1972) 2466.
- [17] Johnson, K. H., *Adv. in Quantum Chem.*, **7** (1973) 143.
- [18] Takai, Y. e Johnson, K. H., *Chem. Phys. Letters*, **189** (1992) 518.
- [19] Baerends, E. J., Ellis, D. E. e Ros, P., *Chem. Phys.*, **2** (1973) 41.
- [20] Krijn, J. e Baerends, E. J., "Fit Functions in the HFS Method", Internal report (in Dutch), Free University of Amsterdam, The Netherlands, 1984.
- [21] Gunnarsson, O. e Lundqvist, B. I., *Phys. Rev. B* **13** (1976) 4274.
- [22] Ziegler, T., *Chem. Rev.*, **91** (1991) 651.
- [23] Herman, F., Ortenburger, I. B. e Van Dyke, J. P., *Phys. Rev. Letters*, **22** (1969) 807.
- [24] Perdew, J.P. e Yue, W., *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8800.
- [25] Becke, A. D., *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.

- [26] Lee, C. e Zhou, Z., *Phys. Rev. A* **44** (1991) 1536.
- [27] Rasolt, M. e Geldart, D. J., *Phys. Rev. Letters*, **35** (1975) 1234.
- [28] Lee, H. e Bertolotti, L. J., *Phys. Rev. A* **44** (1991) 1540.
- [29] Gunnarsson, O. e Lundqvist, B. I. e Wilkens, J. W., *Phys. Rev. B* **10** (1974) 1319.
- [30] Perdew, J.P. e Zunger, A., *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5048.
- [31] Stoll, H. e Pavlidou, C. M. B. e Preuss, H., *Theor. Chim. Acta*, **49** (1978) 143.
- [32] Hedin, L. e Lundqvist, B. I., *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **4** (1971) 2064.
- [33] von Barth, U. e Hedin, L., *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **5** (1972) 1629.
- [34] Vosko, S. J., Wilk, L. e Nusair, M., *Can. J. Phys.*, **58** (1980) 1200.
- [35] Godbout, N., Salahub, D., Andzelm, J. e Wimmer, E., *Can. J. Chem.*, **70** (1992) 560.
- [36] Haselgrove, C. B., *Math. Comp.*, **15** (1961) 323.
- [37] Conroy, H., *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 5307.
- [38] (a) Ellis, D. e Painter, G. S., *Phys. Rev. B* **1** (1970) 4747.
(b) Painter, G. S. e Ellis, D., *Phys. Rev. B* **2** (1970) 2887.
- [39] Boerrigter, P. M., te Velde, G. e Baerends, E. J., *Int. J. Quantum Chem.*, **33** (1988) 87.
- [40] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 2574.
- [41] Murray, C. W., Handy, N. C. e Laming, G. J., *Mol. Phys.*, **78** (1993) 997.
- [42] Fortunelli, A. e Salvetti, O., *Int. J. Quantum Chem.*, **47** (1993) 135.
- [43] Delley, B., *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 7245.
- [44] Fan, L. e Ziegler, T., *J. Comp. Chem.*, **92** (1990) 7645.
- [45] Chong, D. P. e Papousek, D., *Chem. Phys. Letters*, **193** (1992) 399.
- [46] Ziegler, T. e Gutsev, G. L., *J. Comp. Chem.*, **13** (1992) 70.
- [47] Levy, M., "Perspectives in Quantum Chemistry", Jortner, J. e Pullman, B. (eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, p. 1-17.
- [48] (a) Mohallem, J. R. e Trsic M., *Z. Phys. A - Atoms e Nuclei*, **322** (1985) 538.
(b) Mohallem, J. R., Dreizler, R. M. e Trsic *Int. J. Quantum Chem. - Symp.*, **20** (1986) 45.
(c) Costa, H. F. M., Mohallem, J. R. e Trsic M., *Química Nova*, **11** (1989) 41.
(d) Custodio, R., Giordan, M., Morgon, N. H. e Goddard, J. D., *Int. J. Quantum Chem.*, **42** (1992) 411.
(e) Custodio, R., Goddard, J. D., Giordan, M. e Morgon, N. H., *Can. J. Chem.*, **70** (1992) 580.
- [49] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **23** (1989) 599.
- [50] Delley, B., *J. Chem. Phys.*, **92** (1990) 508.
- [51] St-Amant, A. e Salahub, D. P., *Chem. Phys. Letters*, **169** (1990) 387.

- [52] Andzelm, J. W. in "Density Functional Methods in Chemistry", Labanowski, J. K. e Andzelm, J. W. (eds.), Spring-Verlag, New York, 1991, p. 155.
- [53] ADF é o sucessor do HFS-LCAO desenvolvido por Ellis *et alli*, ver Ref. [19].
- [54] Gaussian 92/DFT - Revision C, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, e J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.

Capítulo 6

PARALELIZAÇÃO DO CÁLCULO DE INTEGRAIS DE REPULSÃO ELETRÔNICA NO MÉTODO AB INITIO

Nelson H. Morgon e Pedro Antonio Muniz Vazquez

Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
13081-970 - Campinas, São Paulo, Brasil - CP 6154.

6.1 PREFÁCIO

A teoria do funcional de densidade, descrita no Capítulo 5, tem-se desenvolvido basicamente graças à qualidade dos resultados obtidos a um custo computacional menor, se comparado a outros métodos tradicionais de cálculos de estrutura eletrônica. Porém, existem algumas etapas críticas envolvendo gasto de tempo computacional, que podem ser agilizadas através de técnicas de paralelização, trazendo deste modo um melhor desempenho ao método.

As etapas da metodologia desenvolvida no Capítulo 5 referente à TFD, que serão paralelizadas são:

- (a) o cálculo de integrais coulômbicas e
- (b) a construção da malha de pontos necessária para o cálculo das integrais de troca-correlação.

Neste trabalho pretende-se estudar a primeira etapa, que servirá de modelo para avaliar problemas e vantagens da paralelização. Para o cálculo destas integrais, desenvolveu-se um programa *ab initio* baseado nas equações de Hartree-Fock-Roothaan e paralelizado empregando-se o pacote de *software* PVM (*Parallel Virtual Machine*). A arquitetura paralela consistiu de uma rede de estações de trabalho (*workstations*). Esta arquitetura paralela de memória distribuída é composta de estações de trabalho. Futuramente, tem-se por objetivo estender a paralelização para a etapa (b).

6.2 INTRODUÇÃO

Atualmente, aplicações científicas têm exigido um aumento na velocidade computacional. Grandes esforços têm sido feitos neste sentido e, sem dúvida alguma, o desenvolvimento de arquiteturas baseadas no conceito de processamento paralelo tem contribuído para isto. De um modo geral, um sistema paralelo consiste de vários processadores e unidades de memória, além de outros recursos compartilhados trabalhando-se ao mesmo tempo em um mesmo problema. Uma analogia com processamento paralelo pode ser feita imaginando-se que uma tarefa dividida em n -subtarefas e executada simultaneamente por n -pessoas gastará a n -ésima parte do tempo necessário se a mesma fosse executada por apenas uma pessoa. Isto mostra que a execução simultânea de subtarefas é um conceito de paralelização de trabalho bastante familiar. O efeito líquido deste processamento paralelo é uma substancial redução no tempo de solução do problema¹⁻⁴. O processamento paralelo apresenta desempenho superior em relação às técnicas convencionais (processadores seriais ou sequenciais).

Diante da grande variedade de arquiteturas em paralelo, elas podem ser classificadas em duas principais categorias: SIMD - (*Single Instruction/Multiple Data*) e MIMD - (*Multiple Instruction/Multiple Data*). A arquitetura MIMD pode ainda ser dividida em:

- as que contêm os computadores de memória compartilhada e
- as constituídas de computadores com memória distribuída.

As arquiteturas de memória compartilhada possuem um número determinado de processadores operando sob o controle de um fluxo de instruções simples distribuído por uma unidade central de controle. Cada processador tem uma pequena memória privada para

armazenar programas e dados. As operações são sincronizadas: durante uma dada unidade de tempo, um número selecionado de processadores são ativados e estes executam a mesma instrução, cada qual com um conjunto diferente de dados, mantendo-se os processadores remanescentes inativos. A troca de dados se dá ou por rede de interconexão ou por uma memória comum compartilhada⁵.

Nas arquiteturas de memória distribuída, os processadores possuem contadores de instrução independentes, isto é, em um sistema de p processadores, cada um deles é um computador completo, com seu próprio controle, memória e unidades aritmética e lógica, agindo independentemente sobre um conjunto de dados⁴⁻⁷.

O arranjo envolvido nesta interconexão (ou topologia da rede) determina o desempenho do sistema como um todo e pode ser de dois tipos⁸:

- topologias dinâmicas, onde as conexões são estabelecidas via canais comuns ou via rede (redes de estações de trabalho, *clusters*, ...) e
- topologias estáticas, onde existem *links* entre os elementos de processamento, como as arquiteturas em árvores, anéis, hipercubos, etc.

Junto com o surgimento destas novas arquiteturas computacionais e de *hardware*, houve também a necessidade do desenvolvimento de programação, visando-se um melhor aproveitamento destes recursos^{5,6}, como:

- (a) **programação em paralelo**, ocorre quando da utilização de sistemas constituídos de vários processadores alocados em uma região, com uma pequena distância entre eles. A comunicação entre os processadores é extremamente rápida,
- (b) **programação distribuída**, utilizada em sistemas onde os processadores estão distantes uns dos outros. Geralmente a comunicação interprocessador é mais problemática, havendo-se a necessidade de transmissão de dados e informações via uma rede de comunicação e
- (c) **programação concorrente**, foi desenvolvida para o uso em computadores de arquitetura tradicional. Concentra-se em características de linguagem de alto nível. Linguagens de programação seqüenciais típicas (FORTRAN, PASCAL, ...) consistem de seqüências de declarações que são geralmente executadas na ordem em que são escritas. As características especiais desta nova linguagem são usadas ou para introduzir execução condicional ou repetitiva de algumas declarações ou para agrupar seqüências de declarações em procedimentos ou subrotinas.

6.2.1 PARALELIZAÇÃO EM QUÍMICA

Parelelismo não é tão recente na química computacional, o embrião de sua utilização em Química Quântica surgiu em meados da década de 80, através dos trabalhos de Clementi *et alli*^{9,10}. Vale salientar que se vetorização for considerada como um caso especial de paralelismo, então seu início é um pouco anterior.

Com o surgimento desta nova geração de computadores houve um grande avanço no estudo de estruturas eletrônicas de sistemas moleculares, empregando-se métodos *ab initio*, tanto em relação ao tamanho dos sistemas moleculares e aumento do número de funções no conjunto de

base, quanto ao refinamento e exatidão buscadas dos resultados. Atualmente, é perfeitamente possível efetuar-se cálculos *ab initio* com o emprego de conjuntos de funções de base de boa qualidade em sistemas moleculares de tamanho moderado utilizando-se para isto redes de estações de trabalho. Programas computacionais empregados no estudo da natureza eletrônica de átomos e moléculas, que utilizam-se de computadores de arquitetura paralela, tornam-se mais e mais freqüentes, como exemplo: COLUMBUS, DISCO, GAMESS, HONDO, TURBOMOLE, MOPAC e etc.

6.2.1.1 CÁLCULO PARALELIZADO DE INTEGRAIS DE REPULSÃO ELETRÔNICA

Em cálculos de orbitais moleculares em nível Hartree-Fock, a obtenção das integrais de repulsão eletrônica é, sem dúvida, a etapa de cálculo que consome mais tempo de processamento (tempo de CPU), principalmente as integrais de multicentros. Assim, o cálculo simultâneo de integrais, feitos em diferentes CPUs, tende a minimizar o tempo total de cálculo.

Para facilitar o desenvolvimento de programas paralelos encontram-se disponíveis um grande número de pacotes de sistemas comerciais e principalmente de domínio público. Sistemas baseados em *message passing*, linguagens de programação, "debugadores" que permitem o monitoramento e visualização destes programas, etc. Dentre os mais populares podem ser citados os pacotes de *software*: LINDA¹¹, PVM¹², TCGMSG¹³, EXPRESS¹⁴, PARMACS¹⁵, PICL¹⁶, P4¹⁷, entre outros.

Neste trabalho, fez-se um estudo de alguns sistemas moleculares utilizando-se paralelização no cálculo das integrais de repulsão eletrônica em um código *ab initio* através de programação distribuída MIMD, com modelo de distribuição MPMD (*Multi-Program/Multiple Data*). Modelo de distribuição em paralelo composto por vários subprogramas, onde cada um deles destina-se a uma determinada tarefa, ficando-se distribuídos pelos processadores previamente definidos. Na distribuição SPMD (*Single-Program/Multiple Data*), existe apenas um programa global, alocando-se em cada processador uma cópia do mesmo. Programas paralelos que utilizam rotinas do pacote TCGMSG¹³, como GAMESS¹⁸, encontram-se nesta categoria.

6.2.1.2 VELOCIDADE DE TRANSMISSÃO DE DADOS: NFS x PARALELISMO

O uso de estações de trabalho tem-se tornado bastante popular nos laboratórios computacionais. Fatores como o baixo custo e manutenção em relação a computadores maiores têm contribuído para isto. Tem-se verificado sua utilização em várias atividades científicas; na Química, por exemplo, uma de suas principais aplicações se dá em cálculos de estruturas eletrônicas. A grande e talvez principal vantagem destes equipamentos está no uso de sistemas de arquivos em rede (*NFS - Network File System*), permitindo que estações de trabalho, denominadas clientes, tenham acesso transparente sobre uma rede. Assim, uma estação cliente pode operar em arquivos que residem em uma variedade de máquinas servidoras e através de uma variedade de sistemas operacionais. Com as redes é possível um ganho substancial de espaço em disco e memória. Este ganho pode ainda ter um desempenho maior se entre outras técnicas, utilizar-se de paralelização.

6.3 MÉTODO

Para o cálculo de integrais de repulsão eletrônica em um código *ab initio* Hartree-Fock, utilizou-se a computação paralela de memória distribuída através de PVM (*Parallel Virtual Machine*)¹² versão 2.4.1. É um pacote de *software* de domínio público, desenvolvido no Laboratório Nacional de Oak Ridge (EUA) e suportado em sistemas UNIX. A conceituação de PVM está baseada na simplificação da programação em paralelo e na facilidade de envio e recebimento de dados entre diferentes CPUs. É um sistema *message passing*, que permite rodar códigos em paralelo num ambiente heterogêneo de máquinas conectadas por uma ou mais redes de comunicação, incluindo-se sistemas de CPU simples, máquinas vetoriais e multiprocessadores (desde computadores pessoais simples PCs, até supercomputadores de última geração, ex: CRAY T3D). Embora em PVM a memória necessária para armazenar programas individuais seja sensivelmente menor se comparada à necessária para um programa global, a comunicação, a sincronização e o controle das tarefas executadas pelos processadores (ou processos) têm que ser feitas por um processo *daemon* (denominado **pvm**) residente em todos os computadores da rede.

O fato de se ter um programa menor armazenado na memória do processador torna-se bastante vantajoso, uma vez que as tarefas executadas por este programa no processador pode ser feita diretamente na memória disponível da máquina. Existe uma aumento de ganho sensível na execução dos cálculos, principalmente quando se está trabalhando em máquinas com tamanho limitado de memória. Pode-se ainda deixar a tarefa de leitura/escrita de dados/resultados a cargo do programa principal (denominado *host*) encarregado da divisão e distribuição das tarefas aos programas auxiliares (denominados *nodes*). Outro aspecto que merece ser discutido dentro do modelo MIMD está relacionado à não-sincronização dos processadores. A vantagem da não-sincronização é devida a uma maior flexibilidade na resolução de um conjunto de subtarefas pelos processadores, pois se um determinado processo terminou sua subtarefa, independentemente do término de outro processo, ele pode começar outra subtarefa e assim agilizar o término da tarefa global. O inconveniente disto, se dá em função da maior dificuldade na programação. Dentro do PVM existem rotinas apropriadas que permitem controlar e sincronizar o fluxo de transmissão de mensagens entre os processadores.

As Figs. 1 e 2 mostram modelos de programas (*host* e *node*) escritos em Fortran utilizando-se funções do PVM versão 2.4.1.

```

        PROGRAM HOSTPROGRAM
        INTEGER I, INFO, NPROC, MSGTYPE, MYNUM, INST(4), ...
        DOUBLE PRECISION RESULT(4), DATA(100), ...
C      ENROLL THIS PROGRAM IN PVM (VERSION: 2.4.1)
        CALL FENROLL( "HOSTPROGRAM\0", MYNUM)
C      INITIATE NPROC INSTANCES OF NODE PROGRAM
        NPROC = 4
        ARCH = "\0"
        DO 10 I=1,NPROC
        CALL FINITIAE( "NODEPROGRAM\0", ARCH, INST(I) )
10     CONTINUE
C      ----- BEGIN USER PROGRAM -----
        :
C      BROADCAST DATA TO ALL NODE PROGRAMS
        CALL FINITSEND()
        CALL FPUTNDFLOAT( DATA, 100, INFO )
        MSGTYPE = 1
        CALL FSND( "NODEPROGRAM\0", -1, MSGTYPE, INFO )
        :
C      WAIT FOR RESULTS FROM NODES
        MSGTYPE = 2
        DO 20 I=1,NPROC
        CALL FRCV( MSGTYPE, INFO )
        CALL FGETNDFLOAT( RESULT(I), 1, INFO )
20     CONTINUE
        :
C      ----- END USER PROGRAM -----
C      PROGRAM FINISHED LEAVE PVM BEFORE EXITING
        CALL FLEAVE()
        STOP
        END

```

Figura 1. Modelo de programa *host* em Fortran usando-se rotinas PVM.

Vê-se pelas Figs. 1 e 2 a independência dos programas, pode-se aloca-los individualmente em processadores separados, sem perda substancial de desempenho, pois o processo de transmissão de mensagens é bastante eficiente.

Neste trabalho empregou-se uma rede local de computadores (PCs, estações de trabalho de arquitetura SUN4 e IBM RISC/6000 320H) conectada a um *cluster* de máquinas POWER RISC/6000 560, como pode ser visualizado pela Fig. 3.

```

        PROGRAM NODEPROGRAM
        INTEGER INFO, MYNUM, HOSTNUM, BYTES, MSGTYPE, ...
        DOUBLE PRECISION RESULT, DATA(100), ...
        CHARACTER*16 HOST, ...
C      ENROLL THIS PROGRAM IN PVM (VERSION: 2.4.1)
        CALL FENROLL( "NODEPROGRAM\0", MYNUM )
C ----- BEGIN USER PROGRAM -----
        :
C      RECEIVE DATA FROM HOST
        MSGTYPE = 1
        CALL FRCV( MSGTYPE, INFO )
        CALL FGETNDFLOAT( DATA, 100, INFO )
        CALL FRCVININFO( BYTES, MSGTYPE, HOST, HOSTNUM, INFO )
        :
        RESULT = USER_ROUTINE( DATA )
C      SEND RESULT TO HOST
        CALL FINITSEND()
        CALL FPUTNDFLOAT( RESULT, 1, INFO )
        MSGTYPE = 2
        CALL FSND( "HOSTPROGRAM\0", HOSTNUM, MSGTYPE, INFO )
        :
C ----- END USER PROGRAM -----
        CALL FLEAVE()
        STOP
        END

```

Figura 2. Modelo de programa *node* em Fortran usando-se rotinas PVM.

A parte paralelizada do programa foi apenas a do cálculo de integrais de repulsão eletrônica, os passos neste processo de paralelização são dados por:

- (1) *loop* sobre os índices i , j , k e l satisfazendo-se a ordenação $i \geq j$, $k \geq l$ e $[ij] \geq [kl]$, para $[ij] = \frac{1}{2} i(i-1) + j$ ¹⁹,
- (2) distribuição dos pacotes contendo os 4 índices que definem as \mathbf{n} integrais - onde \mathbf{n} é o número total de integrais pelo número de processos utilizados - para o i -ésimo processo. Assim num sistema onde existam 1.000.000 de integrais, distribuídas em 5 processos, tem-se o cálculo simultâneo de 200.000 integrais em cada processo, e
- (3) recebimento e armazenamento das integrais calculadas, a serem utilizadas posteriormente.

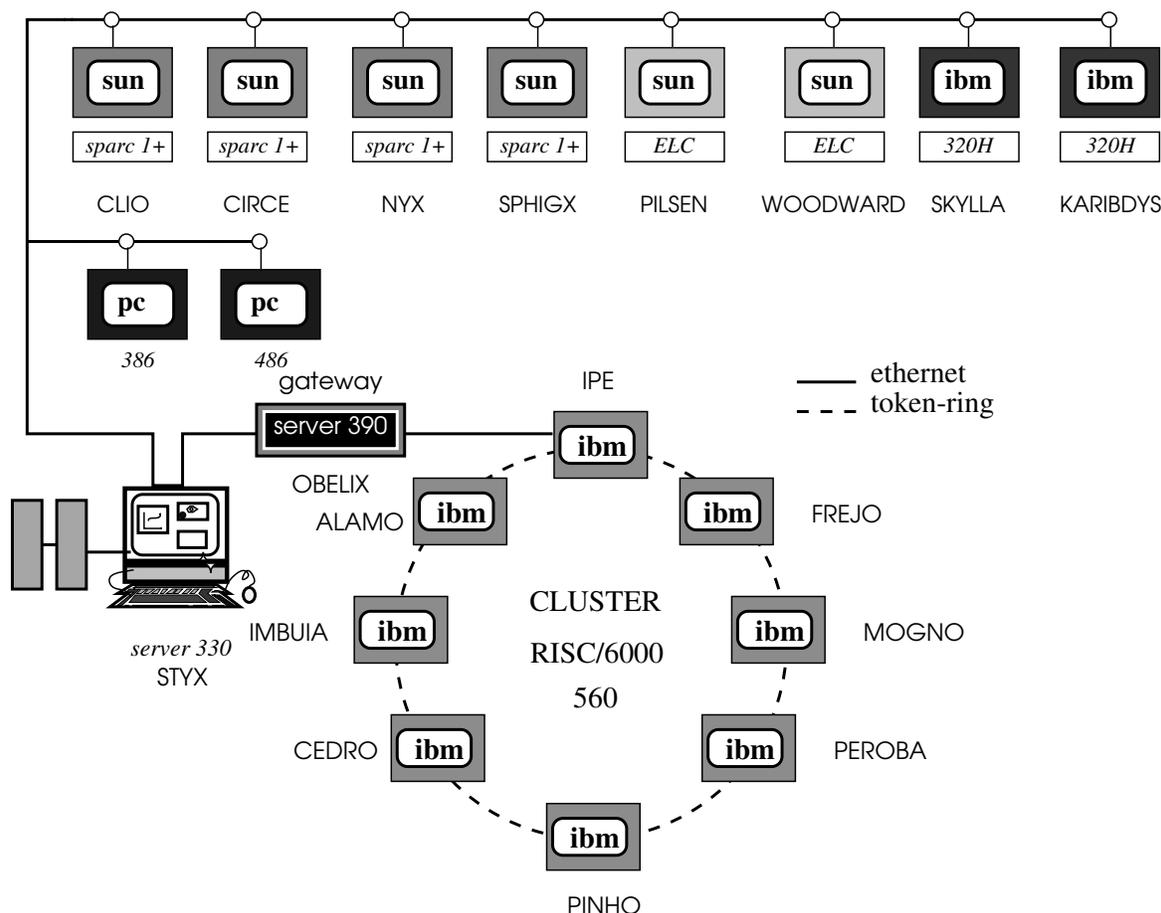


Figura 3. Diagrama da rede de computadores do Instituto de Química conectada ao *cluster* do Centro de Computação, na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e utilizada neste trabalho.

A Fig. 4 permite visualizar este procedimento. Em **0** tem-se o programa principal que chama a rotina **1**, responsável pela obtenção dos pacotes contendo os quatro índices que definem as integrais de repulsão eletrônica, $\langle ij | kl \rangle$, e pela distribuição destes pacotes entre as diversas CPUs (representadas por **2**, **3**, **4**, **5**, **6** e ...) que irão calcular as respectivas integrais e retornarão os resultados para serem armazenados em disco pela rotina **1**. Observa-se que apenas um processo, definido por **1**, controla a escrita dos resultados das integrais em disco. Isto permite a independência entre os diversos processos envolvidos e mantém um fluxo constante de envio e recebimento de informações.

A verificação da eficiência de transmissão de dados via NFS contra paralelismo foi feita através de um programa empregando-se o pacote PVM. Analisou-se a velocidade de transmissão de diferentes conjuntos de dados (de 100 a 1.000.000 *bytes*) de estações clientes para estações servidoras na rede de arquitetura paralela (Fig. 3).

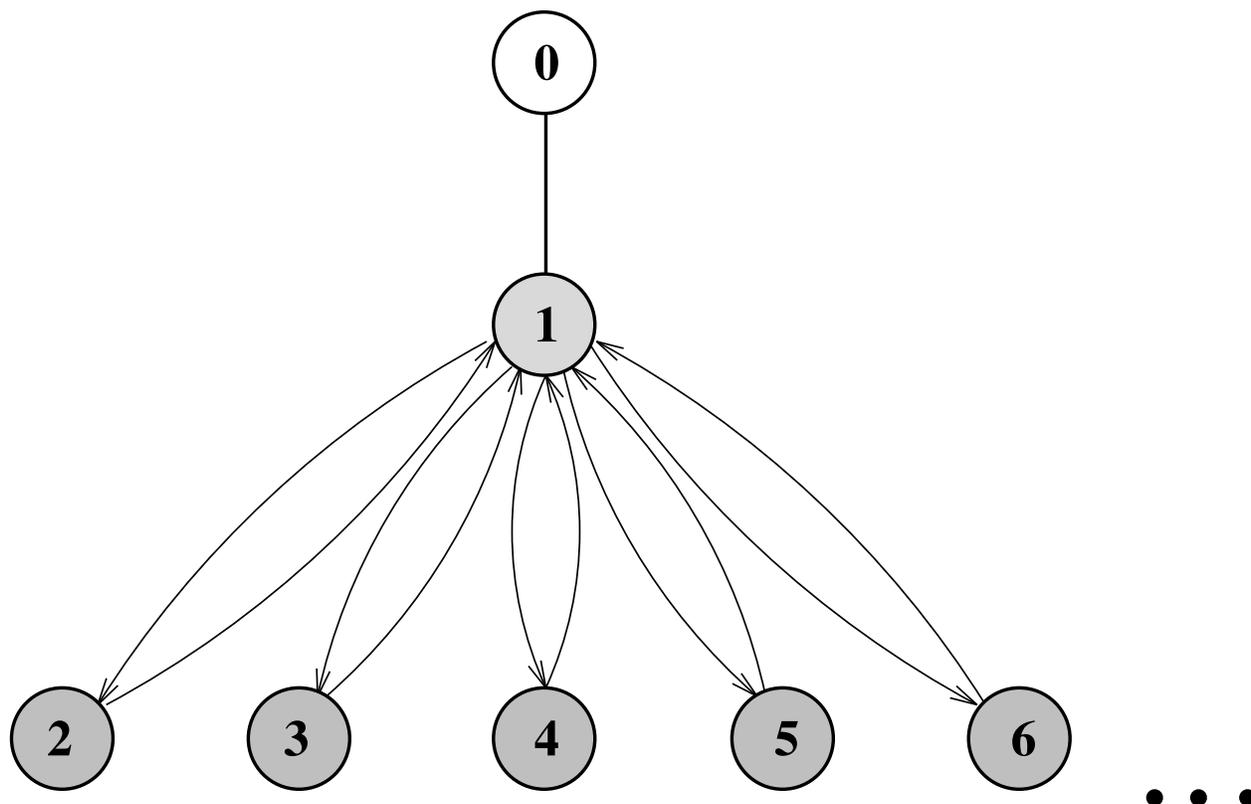


Figura 4. Esquema de paralelização utilizado no cálculo das integrais de repulsão eletrônica.

6.4 RESULTADOS

A análise do tempo de CPU gasto no cálculo das integrais de repulsão eletrônica no código utilizado mostra que elas consomem a maior parte do tempo total de um cálculo para a energia Hartree-Fock. Na Tabela I tem-se os tempos gastos nas várias etapas do cálculo da energia Hartree-Fock para a molécula HF (na geometria molecular de equilíbrio obtida através do programa GAMESS, igual a 1,74Å e com conjunto de funções de base 6-31G). Cerca de 95% do tempo total para o cálculo desta energia foi gasto no cômputo das integrais de repulsão eletrônica.

A Tabela II apresenta os resultados para uma série de moléculas e mostra a redução obtida entre os tempos gastos para os diferentes tipos de cálculos, sem e com paralelização. A redução no tempo gasto usando-se paralelização para estes sistemas ficou em torno de 30 a 40%. Estes números, é claro, variarão de acordo com as disponibilidades e configurações dos computadores utilizados.

Pela Fig. 5 verifica-se que o desempenho do cálculo das integrais de repulsão eletrônica para as moléculas CH₄ (6-31G), Fig. 5(a) e CH₂=O (6-31G**) Fig. 5(b), usando-se diferentes configurações da rede, não está diretamente relacionada com o aumento do número de CPUs. A

Tabela I - Tempos de CPU (em segundos) gastos nas diversas etapas do cálculo da energia total da molécula HF, usando-se funções de base 6-31G.

Etapas	Tempo
integrais de 1-elétron	2,41
integrais de 2-elétrons	119,80
auto consistência (scf)	2,42
outras	0,38
total	125,01

Tabela II - Tempos de CPU^a (em segundos) gastos no cálculo de integrais de repulsão eletrônica de algumas moléculas, usando-se funções de base 6-31G, nas geometrias de equilíbrio.

Moléculas	Tipo de cálculo:		NOA^b	NFB^c	Nº de Integrais:	
	simples	paralelizado			total	>1,0x10⁻¹²
HF	119,80	34,60	11	26	2.215	677
H ₂ O	206,60	64,32	13	30	4.186	2.260
NH ₃	346,85	130,17	15	34	7.260	5.972
CH ₄	536,38	180,91	17	38	11.781	10.695
C ₅ H ₅ N	142.837,88	47.756,22	64	152	2.164.240	1.207.354

^atempo do processo mais lento obtido entre 3 máquinas: 1 SPARCserver 330 e 2 SPARCstations 1+.

^bNOA = número de orbitais atômicos.

^cNFB = número de funções de base primitivas.

adição de processadores por si só não altera significativamente a redução do tempo gasto. Existe uma mudança drástica de quase 50% no tempo de cálculo quando se passa de 1 para 2 CPUs, mas isto não continua acontecendo com o incremento de mais processadores. A partir da 7^a CPU adicionada, a redução do tempo de cálculo deixa de ser significativa.

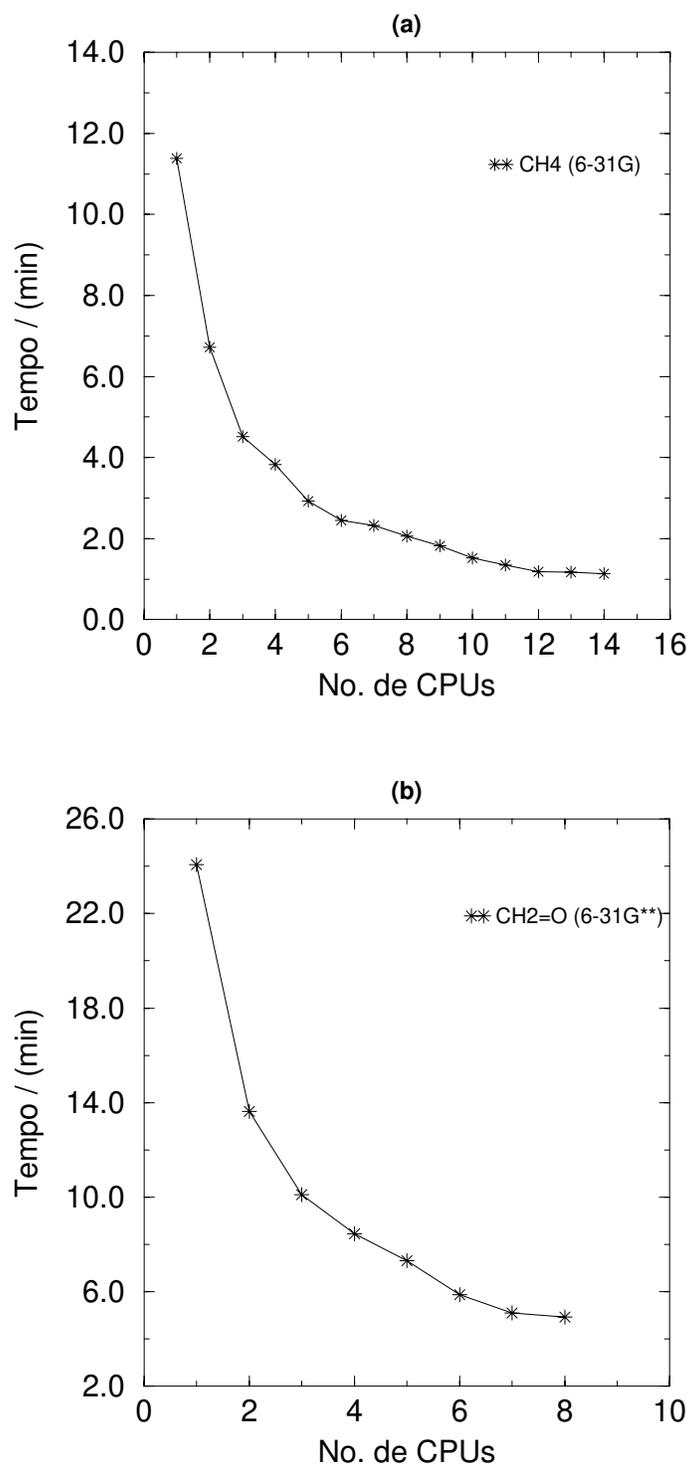


Figura 5. Tempo (em min.) gasto no cálculo das integrais de repulsão eletrônica *versus* o Número de CPUs, para (a) CH₄ e (b) CH₂=O.

No cálculo de integrais de repulsão eletrônica para o átomo de Ar usando-se conjuntos de funções de base STO pôde-se verificar uma redução substancial do tempo total gasto, como mostra a Tabela III. Deve-se ressaltar, que quando se tem uma das máquinas muito lenta, o tempo calculado fica dependente desta máquina. No caso do uso de 15 CPUs, uma delas é lenta em relação as outras, isto torna o tempo de cálculo maior do que quando se tem um menor número de computadores, porém mais rápidos. Assim, o tempo gasto será dado em função desta CPU. Deve-se procurar fazer um balanço entre vários aspectos, afim de que se possa obter o melhor da arquitetura paralela empregada.

Tabela III - Tempo de CPU (em segundos) gasto no cálculo das integrais de repulsão eletrônica^a para o átomo de Ar usando-se conjunto de base de Slater e diferentes configurações da rede.

Configuração ^b	styx	ipe	comum(5) ^c	cluster(7)	todas(15)
Tempo	33,63	4,11	10,56	0,83	3,88

^a71.631 integrais calculadas.

^bstyx: SPARCserver 330, ipe: RISC/6000 560, comum: 1 SPARCserver, 2 SPARCstation 1+ e 2 RISC/6000 320H; cluster: 7 RISC/6000 560 e todas: cluster + comum + 3 SPARCstation 1+

^cem parênteses está representado o número de máquinas.

No estudo da velocidade de transmissão de dados via NFS e PVM, observa-se pela Tabela IV, que quando o número de *bytes* transmitidos é pequeno não existe diferença significativa entre os dois modos de transmissão, mas quando o conjunto total de dados pode ser fragmentado em conjuntos menores, daí tem-se uma visualização clara da eficiência do paralelo. Assim, para a transmissão de 1Mb via PVM o tempo gasto é muito menor que por NFS. Estas observações são válidas tanto para uma arquitetura comum de estações de trabalho quanto para um *cluster*. O uso de uma máquina remota mostra que a troca de informações entre esta máquina cliente e a máquina servidora é relevante quando se faz a transmissão de pequenos pacotes de dados. A Fig. 6 mostra uma visão mais clara para análise da velocidade de transmissão de dados via NFS e PVM, onde nota-se claramente que a fragmentação de grandes conjuntos de dados é mais eficientemente transmitida através de uma rede.

Tabela IV - Velocidade de transmissão (em Kb/segundos) de diferentes conjuntos de dados usando-se diferentes tipos de rede e configurações.

Rede	1Kb		1Mb	
	NFS	PVM	NFS	PVM
comum ^a	0,04	0,07	47,79	49,01
cluster ^a	0,02	0,03	24,96	29,81
comum ^b	0,04	0,02	47,79	10,04
cluster ^b	0,02	0,01	24,96	5,65
cluster ^c	0,02	0,01	24,96	4,09

^arede composta de 2 máquinas (1 remota)

^brede composta de 5 máquinas (4 remota)

^crede composta de 7 máquinas (6 remota)

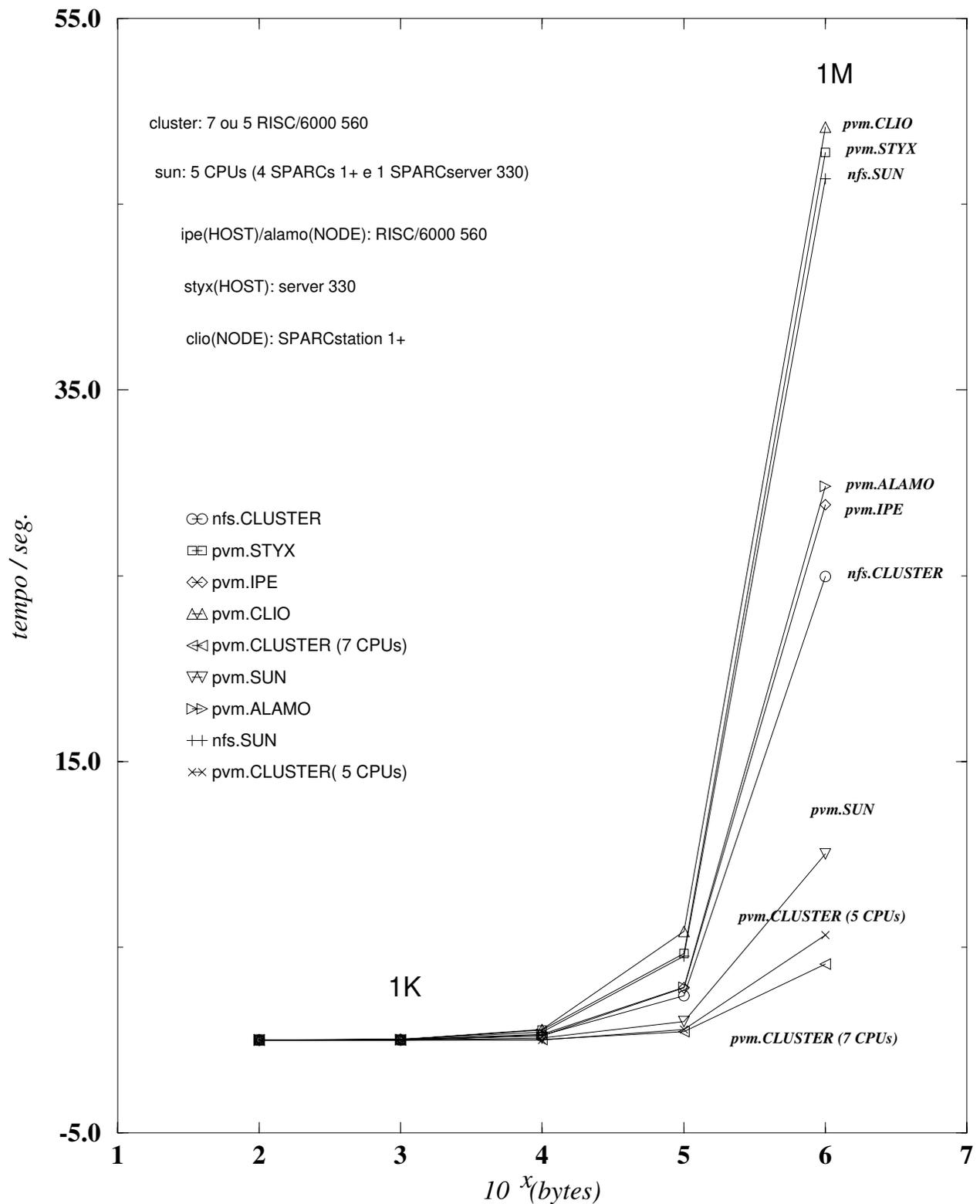


Figura 6. Velocidade de transmissão de dados (bytes/s) usando-se NFS e PVM, em rede com diferentes configurações.

6.5 CONCLUSÕES

O uso de técnicas de paralelização em uma rede de computadores permite reduzir substancialmente o tempo de execução de tarefas. Usando-se como modelo cálculos de integrais de repulsão eletrônica do método de orbitais moleculares, observou-se vantagens substanciais e ganho de tempo computacional, embora a eficiência desejada não seja tão explícita, de modo que nem sempre o aumento aleatório do número de CPUs, refletirá nestas vantagens.

Como em uma arquitetura de multicomputadores o número de processadores é geralmente pequeno, em relação ao tamanho do problema que está sendo tratado, os processadores trocam muitas mensagens, enquanto cooperam na solução do problema, observou-se também que, em geral o tempo necessário para efetuar o tratamento de dados dentro de um processador é desprezível quando comparado ao tempo necessário para uma mensagem ir de um processador a outro, mas este tempo de transmissão via rede, também torna-se insignificante, quando comparado ao tempo de solução do problema proposto, assim não há diminuição do desempenho da paralelização em termos das perdas de tempo de transmissão de mensagens.

Neste trabalho verificou-se a eficiência na transmissão de dados utilizando-se técnicas de paralelização para grandes conjuntos. Em conjuntos menores que 1Mb os tempos adicionais de comunicação entre máquinas não parece ser crítico em relação ao tempo de transmissão propriamente dito. A fragmentação destes pacotes de dados possibilita uma maior velocidade de transmissão.

6.6 REFERÊNCIAS

- [1] Carbo, R., Molino, L. e Calabuig, B., *J. Comp. Chem.*, **13** (1992) 155.
- [2] Kindermann, S., Michel, E. e Otto, P., *J. Comp. Chem.*, **13** (1992) 414.
- [3] Rendell, A. P., Lee, T. J. e Linddh, R., *Chem. Phys. Letters*, **194** (1992) 84.
- [4] Akl, S. G., "Parallel Sorting Algorithms", Academic Press, Inc Florida, USA, 1985.
- [5] Baillie, F., *Parallel Computing*, Nº 8 (1988) 101.
- [6] Bertsekas, D. P. e Tsitsiklis, J. N., "Parallel e Distributed Computation", Prentice Hall, New Jersey, USA, 1989.
- [7] Whiddett, D., "Concurrent Programming for Software Engineers", Ellis Horwood Limited, London, 1989.
- [8] Feng, T., *IEEE Computer* (1981) 18.
- [9] Clementi, E., Corongiu, G., Detrich, J., Chin, S. e Domingo, L. *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **18** (1984) 601.
- [10] Clementi, E., Corongiu, G. e Detrich, J., *Comp. Phys. Comm.*, **37** (1985) 287.
- [11] Carriero, N. e Gelernter, D., *ACM Computing Surveys*, **21** (1989) 312.
- [12] Pacote de *software* que permite a utilização de uma rede heterogênea de computadores paralelos e serial com recursos computacionais simples (versão 2.4.1). Desenvolvido por: Beguelin, A., Dongarra, J., Geist, A., Manček, R. e Sunderam, V. Produzido pelo Laboratório Nacional de OAK RIDGE, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- [13] TCGMSG é um pacote utilizado na construção de programas paralelizados, usando um modelo *message passing*. Desenvolvido por: Harrison, R. J. Produzido pelo Grupo de Química Teórica do Laboratório Nacional de ARGONE, Illinois, USA.
- [14] Fox, G. C., Johnson, M. A., Lyzenga, G. A., Otto, S. W., Slamon, J. K. e Walker, D. W., "Solving Problems on Concurrent Processor", Vol. 1. Prentice-Hall International, 1988.
- [15] Hemed, R., "The ANL/GMD Macros (PARMACS) in FORTRAN for Portable Parallel Programming using Message Passing Programming Model", 1991.
- [16] Geist, G. A., "PACL a portable instrument communication library. Reference manual", Oak Ridge National Laboratory, 1990.
- [17] Buttler R. e Lusk, E.' "User's Guide to p4 Programming System", 9700 South Cass Avenue Argone, IL 60439-4801, 1992
- [18] GAMESS version 11/11/1991, Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Jensen, J. H., Koseki, S., Gordon, M. S., Nguyen, K. A., Windus, T. L., Elbert, S. T., QCPE Bulletin, **10** (1990) 52-54.
- [19] Cook, D. B., "Ab Initio Valence Calculations in Chemistry", Flechter & Sons LTD., Norwich, 1974.