

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por *Marcelo Giordan Santos* e aprovado pela comissão julgadora.

Campinas, 30 de agosto de 1992


Prof. Dr. Rogério Custódio.

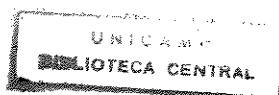
**Desenvolvimento de Funções de Base GTO:
Aplicação do Método da Coordenada Geradora
Através da Técnica de Discretização Integral
Otimizada.**

Marcelo Giordan Santos

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Rogério Custódio

Campinas, 1992



N_2	<i>que respiro</i>	<i>que me envolve</i>	<i>Ar</i>
H_2O	<i>que bebo</i>	<i>que derramo</i>	<i>Água</i>
O_2	<i>que me aquece</i>	<i>que me queima</i>	<i>Fogo</i>
SiO_2	<i>que me sustenta</i>	<i>que cultivo</i>	<i>Terra</i>

*todos os quanta, todos os elétrons, todos os átomos, todas as
moléculas nessas páginas, dedico a vós,*

Neusa e Tainá

Agradecimentos.

Sim, essa é sem dúvida a parte mais difícil da tese. Agradecer é um verbo pouco conjugado por nós, que às vezes vem até carregado de uma certa confusão semântica, expressa no “brigado” cotidiano que proferimos em sinal de gratidão. Gostaria que esses agradecimentos fossem recebidos como o mais sincero sentimento de respeito e admiração pelas pessoas aqui citadas, e não pela gélida “obrigação” de manifestar-me grato.

Agradeço aos meus pais Sônia e Raimundo, aos meus irmãos Melissa e Murillo e à minha avó Rosinha pela inestimável força espiritual, pelo amor e pela compreensão, sem os quais muito pouco deste trabalho teria se concretizado.

Agradeço ao Rogério, um grande ser humano, pela sua orientação em todos os momentos. O respeito mútuo, a liberdade de opinião e a responsabilidade com o trabalho são os maiores ensinamentos que retiro desses anos de convivência. Percebo termos provado juntos que a distância física não foi um fator limitante para o pleno desenvolvimento das relações profissionais. Senti falta sim de sua companhia fraterna e das estimulantes conversas sobre a vida, que infelizmente o correio eletrônico não conseguiu suprir.

Agradeço ao Prof. Bruns também pela orientação, sobretudo nos assuntos de análise de regressão linear. Foi também através do respeito mútuo que consegui compreender melhor a importância das formalidades para o bom desenvolvimento das atividades acadêmicas.

Agradeço ao Prof. J.R. Mohallem, da UFMG, pelas excelentes discussões sobre a coordenada geradora e pelo seu incentivo ao nosso trabalho. Boa parte do capítulo III surgiu em função de prolongadas conversas nas reuniões científicas em Caxambú.

Agradeço aos Profs. Márcia Ferreira, Yuji Takahata, Yoshiyuki Hase e Adalberto Bassi pelos cursos ministrados. A importância da mecânica quântica para a compreensão da química ficou ressaltada após cada uma de suas aulas.

Agradeço aos colegas Anderson, Nelson, Paolo, Pedro, Luís, Harley e Cristina pelo companheirismo saudável.

Devo também destacar as boas condições de trabalho fornecidas pelo Centro de Computação da UNICAMP e pelo Instituto de Química, cujos funcionários foram imprescindíveis para o bom encaminhamento deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), o reconhecimento pelas bolsas de mestrado oferecidas.

Índice Geral

Índice de Tabelas	vii
Índice de Figuras	ix
Resumo	x
Abstracts	xi

Capítulo I: Os Métodos de Hartree-Fock e da Coordenada Geradora.

1) Introdução	1
1.1) O Operador Hamiltoniano e o Modelo de Campo Central	2
1.2) Os Métodos de Hartree e Hartree-Fock	4
1.3) As Aproximações de Born-Oppenheimer e Roothaan	6
1.4) Funções de Base	8
2) O Método da Coordenada Geradora	9
2.1) Princípios Gerais	9
2.1.1) Origem	9
2.1.2) Formulação Orbital	10
2.2) Discretização	11
2.2.1) Discretização Variacional (DV)	12
2.2.2) Discretização Integral (DI)	13
2.2.3) Comparações DV / DI	14

Capítulo II: Metodologia e Objetivos.

1) A Discretização Integral Otimizada (DIO)	16
2) Objetivos	17
2.1) Gerais	17
2.2) Específicos	18

Capítulo III: Desenvolvimento dos Conjuntos de Primitivas.

1) Introdução	20
2) Justificativa para o Tratamento Estatístico	20
2.1) Energia Total	20
2.2) Parâmetros de Discretização Integral	21
2.3) Sistemas Isoeletrônicos	22
3) Sistemas Atômicos Contendo de 1 a 4 Elétrons	22
3.1) Átomos Neutros	22
3.1.1) Comportamento dos Parâmetros de Discretização	24
3.1.2) Estudo do Comportamento de $\ln \Delta E$	27
3.1.2.1) Expressão para o Limite HF da Energia	28
3.1.2.2) Saturação da Base	30
3.2) Sistemas Isoeletrônicos	31
4) Sistemas Atômicos Contendo de 5 a 18 elétrons	33
4.1) Átomos Neutros	35
4.1.1) Metodologia	35
4.1.2) Comportamento de $\ln \Delta E^{s/p}$	36
4.1.3) Comportamento de $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta \Omega^{s/p}$	42
4.2) Efeito da Carga e do Número Atômico Sobre os Parâmetros $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta \Omega^{s/p}$	48
5) Conclusões	51

Capítulo IV: Refinamentos para Obter Conjuntos de Base.

1) Introdução	54
2) Inclusão de Funções de Polarização	55
3) Correção das Funções Peso	56
3.1) Conjuntos de Base Universal	56
3.2) Conjuntos de Primitivas Atômicas: Inclusão de Funções Difusas	61
3.2.1) O Comportamento da Função Peso	61
3.2.2) Critérios para Introdução de Funções Difusas	63
4) Contração do Conjunto de Primitivas	68
4.1) Definições	69
4.1.1) Contração Segmentada	69
4.1.2) Contração Generalizada	70
4.1.3) Esquemas Pós-Hartree-Fock	72
4.2) Contração dos Conjuntos de Primitivas MCG-DIO	73
5) Conclusões	80

Capítulo V: Aplicações: Afinidade Eletrônica de Átomos e Geometria de Moléculas.

1) Afinidade Eletrônica	82
1.1) Métodos e Objetivos	83
1.2) Resultados e Discussão	84
1.2.1) Influência das Funções Difusas	84
1.2.2) Influência de Funções de Polarização	90
1.3) Conclusões	92
2) Cálculos Moleculares	93
2.1) Métodos e Objetivos	93
2.2) Resultados e Discussão	93
2.3) Conclusões	99

Capítulo VI: Conclusões e Perspectivas.	100
--	-----

Apêndice A: Algoritmo Simplex Aplicado ao MCG-DIO	102
---	-----

Apêndice B: Conjuntos de Primitivas para Sistemas Atômicos Contendo de 1 a 18 Elétrons	103
---	-----

Apêndice C: Conjuntos de Base Contraídos para Átomos de H a Ar	107
--	-----

Referências	126
-------------------	-----

Índice de Tabelas.

Tabela 3.1: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.1	25
Tabela 3.2: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.2	25
Tabela 3.3: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.3	27
Tabela 3.4 : Correção para a Energia(u.a.) no Limite Hartree-Fock Utilizando-se a Eq. 3.6	29
Tabela 3.5 : Resultados de Energia (u.a.) Estimados pela Eq. 3.4 e Obtidos Através da Otimização dos Parâmetros de Discretização	29
Tabela 3.6: Resultados de Energia Total (u.a.) Estimados pela Eq. 3.4	30
Tabela 3.7 : Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.7	32
Tabela 3.8: Valores Extrapolados e Otimizados de $\Omega_1^{s/p}$, $\Delta\Omega^{s/p}$ e Energia Total (u.a.) para $Li^{-}(^1S)$; Conjunto (12s)	32
Tabela 3.9: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.8a; 2º período	38
Tabela 3.10: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.8b; 2º período	38
Tabela 3.11: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.8a; 3º período	39
Tabela 3.12: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.8b; 3º período	40
Tabela 3.13: Energia SCF Total (u.a.) de Conjuntos (15s,9p); 2º período	41
Tabela 3.14: Energia SCF Total (u.a.) de Conjuntos (16s,10p); 3º período	41
Tabelas 3.15 - 3.18: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2); 3.15: Eq. 3.1 Simetria s; 3.16: Eq. 3.2 Simetria s; 3.17: Eq. 3.1 Simetria p; 3.18: Eq. 3.2 Simetria p	47
Tabela 3.19: Valores Extrapolados (<i>ext</i>) e Otimizados (<i>otim</i>) de $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega^{s/p}$48; 2º Período, Conjunto (15s,9p).	
Tabela 3.20: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.7; Grupos g1 a g4	49
Tabelas 3.21 - 3.24: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) de Sistemas Isoeletrônicos; 3.21: Eq. 3.7 Simetria s; 3.22: Eq. 3.7 Simetria p; 3.23: Eq. 3.10 Simetria s; 3.24: Eq. 3.10 Simetria p	50
Tabela 3.25: Valores extrapolados de $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega^{s/p}$ para $O(^3P)$ e $O^{-} (^3P)$	51

Tabela 4.1: Médias dos erros absolutos das propriedades atômicas (u.a.) normalizados em relação aos resultados de Clementi e Roetti [26b] (He a Ar), utilizando conjuntos otimizados (AT1), e deslocados em $\Omega_1^{s/p}$ e com reotimização de $\Delta\Omega^{s/p}$ (AT2)	57
Tabela 4.2: Bases Universais (16s,10p) e médias dos erros absolutos das propriedades atômicas (u.a.) normalizadas com respeito aos resultados de Clementi e Roetti [26b]; He a Ar	59
Tabela 4.3: Bases Universais (16s,10p) e médias dos erros absolutos das propriedades atômicas (u.a.) normalizadas com respeito aos resultados de Clementi e Roetti [26b]; He a Ar	60
Tabela 4.4: Valores de Propriedades (u.a.) para H, He, Li e Be	62
Tabela 4.5: Propriedades Atômicas (u.a.) de $O(^3P)$	65
Tabela 4.6 : Expoentes α e Função Peso $f(\alpha)$; $O(^3P)$ (11s,7p)	74
Tabela 4.7: Conjuntos de Contração; $O(^3P)$, (11s,7p)	75
Tabela 4.8 : Conjuntos de Contração para Átomos do 2 ^o Período, (11s,7p)	76
Tabela 4.9: Conjuntos de Contração para Átomos do 2 ^o Período, (15s,9p)	78
Tabela 4.10: Conjuntos de Contração para Átomos do 3 ^o Período, (16s,10p)	80
Tabela 5.1 : Energias totais (u.a.) e de AE (eV) para $O(^3P)$ e $O(^2P)$; (11s,7p)	85
Tabela 5.2 : Energias totais (u.a.) e de AE (eV) para Li, Na, B, Al e seus ânions; (16s,10p)→[9,6]	87
Tabela 5.3 : Energias totais (u.a.) e de AE (eV): Sistemas Si a Cl; (16s10p)	89
Tabela 5.4 : Energias totais (u.a.) e de AE (eV): Sistemas B a F	91
Tabela 5.5 : Propriedades Moleculares da H_2O (1A_1), empregando-se conjuntos contraídos MCG-DIO	94
Tabela 5.6 : Propriedades Moleculares da H_2O (1A_1) empregando-se conjuntos contraídos MCG-DIO com presença de funções difusas e de polarização	97
Tabela 5.7 : Geometrias, momento dipolar e energia total de algumas moléculas, empregando-se conjuntos de base “double-zeta” com presença de funções difusas e de polarização	98
Conjuntos de Base Atômicos de H a Ar	103-124
Funções Difusas e de Polarização	125

Índice de Figuras.

Figuras 3.1: a) Dependência de $\text{Ln}\Delta\Omega$ com o logaritmo do número de primitivas GTO $\text{Ln}N$ para os átomos neutros contendo até 4 elétrons; b) Dependência de Ω_1 com $\text{Ln}\Delta\Omega$ para os átomos neutros contendo até 4 elétrons	23
Figura 3.2: Dependência de $\text{Ln}\Delta E$ com o número de primitivas GTOs (N) para os átomos neutros contendo até 4 elétrons	24
Figuras 3.3: Dependência de $\text{Ln}\Delta E$ com o número de primitivas GTOs do tipo s e p , segundo as proposições i)-Fig. 3.3a ; ii)-Fig. 3.3b ; iii)-Fig. 3.3c	37
Figuras 3.4: Dependência de Ω_1 com $\text{Ln}\Delta\Omega$ para os átomos neutros de B a Ne, envolvendo a simetria s - Fig. 3.4a e p - Fig. 3.4b	43
Figuras 3.5: Dependência de Ω_1 com $\text{Ln}\Delta\Omega$ para os átomos neutros de Na a Ar, envolvendo a simetria s - Fig. 3.5a e p - Fig. 3.5b	44
Figuras 3.6: Dependência de $\text{Ln}\Delta\Omega$ com o logaritmo do número de primitivas GTOs ($\text{Ln}N$) para os átomos de N e P, envolvendo a simetria s - Fig. 3.6a e p - Fig. 3.6b	45
Figura 4.1: Gráfico das funções pesos dos orbitais $1s$ e $2s$; $\text{Be}(^1S)$ ($19s$)	62
Figura 4.2: Gráficos das funções peso dos orbitais $2s$ e $2p$; $\text{O}(^3P)$ ($11s, 7p$)+AN ...	64
Figura 4.3: Gráficos das funções peso dos sistemas $\text{O}^-(^2P)$, $\text{O}(^3P)$ e $\text{O}^+(^4S)$; ($16s, 10p$) a) Orbital $2s$, sem difusas; b) Orbital $2s$, com difusas; c) Orbital $2p$, sem difusas; d) Orbital $2p$, com difusas	67
Figura 4.4: Gráficos das funções peso dos orbitais $1s$ e $2s$; $\text{O}(^3P)$ ($11s, 7p$)	73

Resumo

Propõe-se neste trabalho uma sistemática para obtenção de conjuntos de base GTO a partir de cálculos atômicos em nível Hartree-Fock, empregando-se os princípios do Método da Coordenada Geradora (MCG), segundo a versão discretizada integral otimizada (DIO).

Centra-se a discussão sobre a formulação do espaço discretizado finito de funções do tipo GTO. Despende-se atenção especial sobre representações matemáticas que forneçam relações entre os expoentes das funções gaussianas, a energia SCF total dos sistemas atômicos e o número de primitivas empregadas nos cálculos. Define-se o grau de completeza dos conjuntos de primitivas para os átomos dos três primeiros períodos através de equações de regressão linear entre a variação da energia e o número de primitivas empregadas.

Obtém-se, a partir das equações de regressão linear, uma expressão para o limite HF da energia SCF total dos sistemas contendo elétrons nos orbitais 1s e 2s. Avaliam-se relações entre os parâmetros de discretização dos conjuntos de primitivas e os números atômicos em séries isoeletrônicas do 1º e 2º períodos. Interpretam-se os parâmetros que formulam essas relações em termos do fenômeno de contração e expansão da nuvem eletrônica ao longo da variação da carga total sobre os átomos.

Desenvolvem-se também conjuntos de base universal para os elementos de He a Ar. Desenvolvem-se critérios para introdução de funções difusas nos conjuntos de primitivas, baseando-se no comportamento das funções peso na região de valência. Otimizam-se funções do tipo *d* para os átomos B, C, N, O e F nos respectivos estados fundamentais, baseando-se na minimização da energia SCF total desses sistemas. Ainda como refinamento para os conjuntos de primitivas, promove-se a contração dos mesmos, através do esquema segmentado, obtendo-se conjuntos "double" e "triple-zeta" para os sistemas de H a Ar.

Finalmente, empregam-se os conjuntos de base desenvolvidos, em cálculos de afinidade eletrônica de átomos e geometria molecular para os sistemas CH₄, NH₃, H₂O e HF, estudando-se o comportamento dessas propriedades em termos da qualidade dos conjuntos de base.

Development of GTO Basis Functions: Application of the Generator Coordinate Method Using the Optimized Integral Discretization Technique.

Abstract

A systematic approach to obtaining GTO basis sets from atomic calculations at the Hartree-Fock level, employing the principles of the Generator Coordinate Method (GCM) and the Optimized Integral Discretization technique (OID) is proposed.

The discussion is centered on the formulation of a finite discretized space of GTO functions. Special attention is paid to mathematical representations that give relationships between the gaussian function exponents, the total SCF energy of the atomic systems and the number of primitives employed in the calculations. The degree of completeness of primitive sets for the atoms belonging to the first three periods is defined, through linear regression equations involving the energy variation and the number of primitives employed.

An expression for the total HF limit energy for the systems with electrons in the 1s and 2s orbitals is obtained from linear regressions equations. Expressions for the discretized parameters of primitive sets and atomic numbers for isoelectronic series of the first and second periods have been evaluated. The parameters in these expressions are interpreted in terms of the contraction and expansion phenomenon of the electronic cloud for total charge variation over the atoms.

Universal basis sets are developed for the He through Ar elements. Criteria for introducing diffuse functions in primitive sets, based on the behaviour of weight functions in the valence region, have been developed. *d*-type functions for B to F atoms in their respective ground states have been optimized, based on the minimization of the SCF total energy of these systems. The primitive sets are contracted through the segmented scheme, giving double and triple-zeta basis sets for the H through Ar systems.

Finally, the basis sets are employed in atomic electron affinity calculations and in molecular geometry optimization for the CH₄, NH₃, H₂O and HF systems, studying the behaviour of these properties in terms of basis set quality.

Capítulo I

Os Métodos de Hartree-Fock e da Coordenada Geradora.

Uma pessoa fica enfeitiçada quando se torna incapaz de amar. E para isto, não existe nada mais forte que um espelho. O espelho faz com que as pessoas só se vejam a si mesmas. E quem só vê o próprio reflexo não consegue amar. Adoece e morre.

No tempo de Kanamahadô, o primeiro Karajá, certa vez, uma jovem chamada Kurimatutu estava olhando para o céu, vendo uma estrela que era mesmo a mais linda, clareando tudo com seu jeito dourado.

Apaixonada por sua beleza, a moça disse que queria pegar a estrela na mão, como flor. Depois disse que queria brincar com Tainá-hekã, a estrela grande, que ficava balançando, pendurando no céu.

A estrela ficava ouvindo tudo isso.

Calorão do tempo seco, Kurimatutu foi tomar banho na ponta da praia.

Praia do rio Araguaia, das areias quentinhas onde as tartarugas traca-já vem desovar. Areias, onde se enconde, traiçoeira a arraia com seu doído ferrão. Quem conhece, sabe ver, pula fora.

De dia mesmo, o claro da estrela batia no fundo da d'água, vinha refletir na superfície, espelhando os encantos de Tainá.

Kurimatutu desejava:

- Ah como eu queria essa estrela! Queria pra namorar ...

1) Introdução:

Na introdução de seu livro “O Cálculo de Estruturas Atômicas” [1a], D.R. Hartree apresenta sete estágios principais até o ponto de iniciar-se o cálculo formal de estruturas atômicas. Apesar de hoje esses estágios de conhecimento serem de compreensão relativamente simples, no início deste século, eles representaram um longo caminho dentro do desconhecido, que paradoxalmente levou apenas 30 anos para ser percorrido.

Desde a descoberta do elétron por Thomson em 1897 até a formulação da equação de onda por Schrödinger em 1926, a mecânica quântica vivenciou talvez a maior densidade de conhecimento já ocorrida na história da ciência. Sob o ponto de vista da estrutura atômica, destaca-se a experiência de Rutherford com partículas α , que balizou a existência de um núcleo positivamente carregado, concentrando a maior fração da massa atômica, numa região central pequena, quando comparada às dimensões do átomo.

Evidências experimentais sobre a composição da matéria criaram inevitavelmente a necessidade de um novo paradigma, capaz de interpretar a coexistência de cargas opostas em movimento, sem que se observasse o colapso desse sistema. Em função disso, Niels Bohr em 1911 postulou a existência de “estados estacionários” nos sistemas atômicos, o que contrariava totalmente os princípios da mecânica clássica, abrindo caminho para a penetração da mecânica quântica no mundo atômico. Particularmente, o postulado sobre estados estacionários resolveu o problema de coexistência dos elétrons em movimento ao redor do núcleo sem que se observasse emissão contínua de radiação e conseqüentemente o colapso do sistema, conforme prevê a mecânica clássica.

Também deve-se a Bohr o conceito de estado quantizado, ou órbitas estacionárias, para o elétron no campo formado pelo núcleo e pela distribuição de cargas dos demais elétrons, num sistema atômico. Em linhas gerais, o conceito de órbitas eletrônicas estacionárias pode ser considerado como uma particularização do postulado sobre estados estacionários do átomo. Dessa forma, procedeu-se numa primeira tentativa de descrever separadamente o estado eletrônico do estado atômico, no qual o elétron está inserido.

Mesmo cronologicamente incorreto, Hartree aponta a formulação do conceito de spin como o quinto passo no estabelecimento de cálculos de estrutura eletrônica. O spin eletrônico surgiu do tratamento relativístico dos sistemas atômicos, desenvolvido por P.A.M. Dirac em 1925. O princípio da exclusão, formulado por W. Pauli em 1925, representou em última análise a necessidade de construir-se uma função de onda antissimetrizada, como solução da equação de onda, proposta por Schrödinger.

Sendo uma conjunção dos princípios de Hamilton para a mecânica clássica, mesclado à ótica e ao conceito de onda-partícula, proposto por de Broglie, o trabalho de Schrödinger representou uma síntese dos princípios conhecidos como antiga mecânica quântica, que culminou no surgimento da moderna mecânica quântica. A equação de Schrödinger representa, em última análise, a formulação do problema de muitos corpos nos termos de uma equação diferencial de 1ª ordem.

A partir da formulação original, é possível obter-se uma versão para estados estacionários da equação de onda, em que o potencial envolvido no operador Hamiltoniano seja

independente do tempo. Portanto, como na maioria dos problemas tratados em química quântica, deve-se resolver uma equação diferencial linear, tal que:

$$\left\{ \hat{h}(\vec{r}) + \hat{V}(\vec{r}) \right\} \Psi(\vec{r}) = \epsilon \Psi(\vec{r}) \quad (1.1)$$

onde o termo entre chaves representa o operador hamiltoniano $\hat{H}$, composto pelos termos monoelétrônicos $\hat{h}(\vec{r})$ de energia cinética e atração nuclear, e o termo de dois elétrons, $\hat{V}(\vec{r})$ que é um potencial dependente somente das coordenadas eletrônicas. A função de onda $\Psi(\vec{r})$ deve preencher os requisitos de ser contínua, unívoca e tender a zero quando $r \rightarrow \infty$.

As primeiras soluções da Eq. 1.1, aplicada ao problema atômico, foram fornecidas por Hartree [1b], já em 1928. Nesse trabalho, a função de onda $\Psi(\vec{r})$ foi formada pelo produto simples de funções espaciais monoelétrônicas, $\psi_i(\vec{r})$, indicando a separação das coordenadas eletrônicas. No ano seguinte, Slater [2b] propôs a formulação de $\Psi(\vec{r})$ por um determinante, o que conferiu aos elétrons a característica de indistinguibilidade e à função de onda a propriedade de antissimetria.

Antes de entrar na discussão de como obter-se a função de onda, deve-se despender maior atenção para a composição do operador hamiltoniano em problemas de estrutura atômica. Mais adiante, será mostrado que esse mesmo operador, a menos de uma constante, representada pela repulsão nuclear, pode ser utilizado na resolução de problemas de estrutura eletrônica molecular.

1.1) O Operador Hamiltoniano e o Modelo de Campo Central:

Num sistema atômico contendo N elétrons, o operador monoelétrônico, em unidades atômicas, é dado por:

$$\hat{h}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) \quad (1.2)$$

onde $\hat{\nabla}_i^2$ refere-se ao laplaciano, que é o termo de energia cinética e Z/r_i refere-se à atração do i -ésimo elétron pela carga nuclear Z .

O termo $\hat{V}(\vec{r})$ da Eq. 1.1 pode ser identificado com a repulsão eletrônica, num ambiente contendo N elétrons em movimento. Portanto, $\hat{V}(\vec{r})$ incorpora a característica de um problema de muitos corpos, regidos por uma lei eletrostática, que depende de $1/r_{ij}$, onde r_{ij} representa a distância entre dois desses corpos.

Justamente este termo o responsável pelas aproximações que são descritas a seguir, e que em última análise possibilita descrever a função de onda em termos de um determinante.

A maneira encontrada para resolver-se o problema de muitos corpos consiste em definir-se um novo potencial, que por vezes é chamado potencial de campo médio. Nesse caso, o potencial percebido pelo i -ésimo elétron é resultante da distribuição média de cargas dos outros $N-1$ elétrons, combinada à carga nuclear. Portanto, o termo de repulsão para i não

envolve mais um somatório sobre os demais elétrons individualmente, mas sim um único termo, representado pela integral:

$$\hat{V}(\vec{r}_i) = \int \frac{\rho_{N-1}}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1.3)$$

onde ρ_{N-1} representa a densidade de probabilidade de encontrar-se a nuvem de $N-1$ elétrons em $\vec{r}'$.

A definição do potencial de repulsão eletrônica, conforme a Eq. 1.3 possui várias implicações, que serão aboradas mais adiante, sendo consequência da chamada aproximação de campo central. Combinada à carga nuclear, a soma das distribuições de carga para cada um dos $N-1$ elétrons, constitui um campo de cargas esfericamente simétrico, que age sobre o elétron em observação. Portanto, o campo eletrostático percebido pelo i -ésimo elétron possui simetria esférica.

O problema agora consiste em obter-se ρ_{N-1} , para cada um dos elétrons presentes no sistema. Dada uma distribuição eletrônica inicial, calcula-se $\hat{V}^{(0)}(r_i)$, cujo resultado gera uma nova distribuição utilizada para avaliar-se $\hat{V}^{(0)}(r_j)$ e assim sucessivamente para os N elétrons presentes no sistema. Com a nova distribuição eletrônica global do sistema, pode-se avaliar então $\hat{V}^{(1)}(r_i)$, que é o potencial sentido pelo i -ésimo elétron na presença de $\rho_{N-1}^{(1)}$. Se esse processo repetir-se até que não se observe diferença nos termos sucessivos de $\rho_{N-1}^{(k)}$, obtém-se o chamado campo auto-consistente para os N elétrons. Esse é o princípio básico do cálculo SCF (Self Consistent Field), ou auto-consistente, que deve fornecer um potencial convergente para descrever-se a distribuição de N elétrons em torno de um centro de cargas positivo.

Portanto, a auto-consistência constitui-se num método iterativo por aproximações sucessivas, recuperando-se as funções eletrônicas obtidas numa certa distribuição e utilizando-as como aproximações de outras funções, que fornecem uma nova distribuição, um novo potencial para o sistema. Hartree [1a] observou que o processo era convergente, dentro de um dado número de ciclos, o que produzia uma função de onda auto-consistente.

Para Slater [2a], a auto-consistência e a aproximação de campo central são idênticas. O método auto-consistente, assim como a aproximação de campo central, surgiu num contexto em que substituíram-se as interações instantâneas entre distribuições de cargas, por interações entre distribuições médias de cargas. Nesse sentido o método e a aproximação são bastante semelhantes, pois têm origem comum. No entanto, a aproximação de campo central enquadra-se num modelo para descrever o potencial esfericamente simétrico ao qual os elétrons estão submetidos, enquanto o método auto-consistente, proposto por Hartree, refere-se a um procedimento matemático para resolver o problema atômico dentro da aproximação de campo central. Portanto, a formulação do método é uma consequência da aproximação.

Deve-se também evitar outra confusão que ocorre entre o método de campo central e a aproximação que leva o mesmo nome. Para a formulação do método, o estabelecimento da aproximação se dá através de uma postulação, sendo essa portanto uma característica intrínseca ao método. Além disso, para completar a formulação do método de campo central, Slater [2b] menciona mais dois postulados: o spin eletrônico e o princípio de exclusão de Pauli. A incorporação do spin eletrônico é uma consequência do tratamento quântico-

relativístico, enquanto o princípio da exclusão advém de uma evidência espectroscópica de encontrar-se somente o estado singlete para a solução antissimétrica do átomo de He no estado fundamental. Por isso, normalmente os conceitos de antissimetria e princípio da exclusão de Pauli aparecem atrelados à representação da função de onda através de um determinante.

Os espectros atômicos óticos e de raio-X forneceram sólida evidência experimental para a formulação do modelo de campo central, que é atribuído basicamente a Niels Bohr. Como exemplo, pode-se citar a lei de energia para os termos atômicos obtidos no espectro de raio-X:

$$E = - \frac{(Z-s)^2}{n^2}.$$

Essa relação a menos do termo s , que mostrou-se dependente de Z e do número quântico azimutal (l), é muito semelhante a expressão de energia obtida por Bohr para os níveis de energia dos elétrons em átomos hidrogenóides.

Outro ponto de apoio para a formulação do modelo de campo central foi o bom ajuste entre os valores experimentais e aqueles calculados pela fórmula de Rydberg para a energia do elétron de valência do átomo de sódio, não apenas no estado fundamental, mas também em estados excitados:

$$E = - \frac{1}{(n-d)^2}$$

Aqui o termo d também mostrou-se dependente de l , diminuindo com o aumento no valor desse número quântico. Concluiu-se assim que a distribuição dos dez elétrons internos no átomo de sódio pode ser satisfatoriamente aproximada como uma distribuição esfericamente simétrica.

O modelo de campo central foi utilizado por Bohr para explicar o comportamento periódico dos elementos, já em 1922. Após a incorporação do spin eletrônico e do princípio da exclusão de Pauli, ambos em 1925, o modelo foi então empregado diretamente na resolução do problema de estrutura eletrônica dos átomos, através dos métodos de Hartree (1928) e Hartree-Fock (1930).

1.2) Os Métodos de Hartree e Hartree-Fock.

Apresentado o modelo que rege o comportamento do sistema atômico, investiga-se agora a formulação da função de onda. Como supôs-se a independência do movimento do i -ésimo elétron em relação aos demais, tomando-se simplesmente o potencial médio produzido por estes, a densidade de probabilidade total deve ser formada pelo produto de densidade de probabilidade individuais dos elétrons. Isto implica diretamente na formação da função de onda do sistema através de um produto de funções de cada um dos elétrons, chamadas agora de orbitais. Tal produto de funções ficou conhecido como produto de Hartree, tendo sido a primeira forma explícita para a função de onda de um sistema atômico.

Assumindo-se que esses orbitais satisfazem a equação de Schrödinger, aplica-se então o método variacional ao valor esperado do operador hamiltoniano, obtendo-se as equações de Hartree. Essas equações no entanto foram originalmente derivadas de forma intuitiva, tendo-se por base o modelo de campo auto-consistente [1b]. Dentro da aproximação de campo central, o valor esperado de $\hat{H}$ contém apenas a parte radial dos orbitais, não envolvendo portanto as funções esféricas harmônicas, sendo pois uma característica importante dessa aproximação.

As equações de Hartree foram resolvidas originalmente, através de técnicas numéricas de integração, estimando-se valores iniciais para os auto-valores de energia, e observando-se o comportamento da função orbital em $r \rightarrow 0$ e $r \rightarrow \infty$. Posteriormente, Hartree [1a] propôs novas técnicas numéricas de integração menos dispendiosas, como as regras do trapézio e de Simpson. Deve-se frizar que o conjunto de equações integro-diferenciais é resolvido simultaneamente e que os orbitais formam, sem restrições, um conjunto ortonormal de funções.

Na introdução do momento angular de spin como mais uma coordenada na representação do estado eletrônico, muitos autores, inclusive Fock [3b] observaram que esse procedimento conduz a uma função de onda que obedece ao princípio da exclusão de Pauli. Slater [2b] observou que essa função de onda pode então ser representada por um determinante. A característica fundamental dessa representação é que a função total é antissimétrica em relação à permutação dos elétrons. Esse mesmo autor [2a] chama a atenção para o fato de que a antissimetização de Ψ é tida como um postulado, uma vez que não há impedimento matemático formal para que a função simétrica, em relação à permutação dos elétrons, seja também uma solução da equação de Schrödinger. O postulado para a função de onda antissimétrica atende às observações experimentais de que a solução simétrica não corresponde a uma realidade física dos sistemas atômicos [4].

Em termos da representação das funções eletrônicas, sendo o operador hamiltoniano desprovido de termos magnéticos e relativísticos, obtém-se um conjunto de funções denominadas spin-orbitais, formadas por uma parte dependente das coordenadas espaciais ordinárias e outra dependente da coordenada de spin. As funções spin-orbitais incorporam a propriedade de ortonormalidade proveniente tanto das funções espaciais quanto das funções de spin.

Da solução da equação de Schrödinger, utilizando-se o determinante de Slater, como ficou conhecido o determinante que passou a representar a função de onda, obtiveram-se as equações de Hartree-Fock. Como verificou-se no caso das equações de Hartree, a aplicação do princípio variacional para a condição do funcional de energia ser estacionário, mediante variação dos orbitais atômicos, estando estes sujeitos à condição de contorno da função de onda ser normalizada, embasa teoricamente a derivação das equações de Hartree-Fock. O procedimento matemático para obter-se esse conjunto de equações pode ser encontrado em diversos livros textos [2a,5a], porém para uma abordagem sucinta e precisa, deve-se referir a [5d].

As auto-funções das equações de Hartree-Fock possuem a importante propriedade de formar um conjunto ortonormal completo de funções spin-orbitais. Do ponto de vista do operador hamiltoniano, o método Hartree-Fock incorpora o termo conhecido como integral de troca, ou também às vezes chamado densidade de carga de troca. Esse termo é responsável pelo abaixamento da energia total dos orbitais e também da energia total do sistema, em relação aos correspondentes no método de Hartree.

Sendo oriundo da propriedade de antissimetria para a função de onda, que é uma característica do tratamento mecânico-quântico, o termo de troca do operador hamiltoniano não possui análogo clássico. O quadro físico utilizado para esclarecer esse fenômeno supõe a existência de um "buraco" na vizinhança do elétron sob estudo. Deve-se acrescentar que esse buraco só é "percebido" pelos elétrons com mesma função de spin que o primeiro. Admite-se também que o termo de troca pode ser interpretado como um tipo de correlação eletrônica do tratamento Hartree-Fock para os elétrons de spin paralelos.

Outro efeito importante fornecido pela inclusão do termo de troca está relacionado à tendência da função de onda em concentrar-se na região mais próxima ao núcleo. Avaliando-se o potencial produzido pela ausência de elétrons de mesmo spin numa determinada região do espaço, conclui-se que este potencial deve ser proporcional a uma potência da densidade eletrônica. Portanto, o poço de potencial, sendo esse negativo, deve concentrar-se na região onde ocorra maior densidade eletrônica. Comparado ao método de Hartree, o efeito do termo de troca confere ao método Hartree-Fock uma função de onda mais concentrada na região nuclear, de modo a descrever a maior densidade eletrônica dessa região [2a].

Resgatando-se as características do método de campo central, apresentadas por Slater [2a], observa-se que o favorecimento da região próxima ao núcleo, refletida na descrição da função de onda, sintetiza as três premissas básicas desse método: potencial eletrônico inversamente proporcional à distância; presença de momento angular de spin eletrônico; função de onda total antissimetrizada. Tal constatação será muito importante na discussão de resultados relacionados à distribuição de carga em sistemas carregados.

1.3) As Aproximações de Born-Oppenheimer e Roothaan.

Neste trabalho utiliza-se a teoria de orbitais moleculares (OM) no tratamento de moléculas. Antes de entrar-se na discussão do método conhecido como combinação linear de orbitais atômicos (CLAO), deve-se discutir sobre uma importante aproximação que é responsável pela aplicação do método HF em problemas de estrutura eletrônica molecular. Essa aproximação é conhecida tanto pelo nome dos autores que a propuseram [6], como pelo processo adiabático, que consiste em assumir o movimento muito lento para os núcleos em comparação com a escala de tempo do movimento eletrônico. Dessa forma na resolução da equação de Schrödinger, pode-se assumir que os núcleos estejam fixos numa geometria R, o que representa ignorar os movimentos de vibração, rotação e translação nucleares.

Rigorosamente, a aproximação de Born-Oppenheimer propõe também a ausência de acoplamento entre pares de estados ou configurações eletrônicas. Dessa forma, a equação de Schrödinger pode ser separada em uma parte eletrônica e outra nuclear, cujas resoluções simultâneas fornecem os coeficientes de combinação das funções de onda, que formam a base da função de onda completa para o sistema. Os termos de acoplamento entre as configurações, ignorados na aproximação Born-Oppenheimer, são geralmente tratados por processos perturbativos.

Portanto, quando o método auto-consistente é aplicado a moléculas para resolução do problema eletrônico, a única modificação formal, em relação aos sistemas atômicos, é a troca do termo Z / r_i^2 por um somatório $\sum_A^M Z_A / r_{iA}^2$, onde r_{iA} representa a distância do i -ésimo elétron ao centro atômico Z_A . Considerando-se os núcleos estáticos, o termo de repulsão nuclear é introduzido através de uma constante que depende apenas da geometria do sistema.

O trabalho de Roothaan [7] é considerado como um marco no processo de desenvolvimento da teoria do orbital molecular. O formalismo matemático rigoroso, baseando-se na álgebra matricial mostrou-se bastante prático para a resolução do problema de auto-consistência. O desenvolvimento de máquinas digitais para computação criou condições para que o tratamento analítico das funções orbitais ganhasse espaço na representação da função de onda.

No entanto, coube a Slater [8] iniciar o procedimento de ajustar funções analíticas à solução numérica das equações de HF. Essas funções do tipo exponencial ficaram conhecidas como funções de Slater. Outro ponto a destacar nesse trabalho [8a] é o fato de ter-se procurado interpolar funções para átomos cujas soluções numéricas ainda não haviam sido obtidas. Interessante notar que a relação de interpolação baseou-se na variação linear dos expoentes entre as diferentes configurações dos sistemas atômicos.

Durante as décadas de 30 e 40, as funções analíticas não mereceram tanta atenção quanto as formas numéricas para soluções das equações de HF. Talvez isso possa ser explicado pelo maior interesse em descrever-se sistemas atômicos, que exigiam um alto grau de precisão. O trabalho de Slater [8a] permaneceu "latente" até meados da década de 50, quando Löwdin [9a] propôs a generalização da técnica para ajustar funções exponenciais às soluções numéricas das equações de HF. Nesse trabalho, estenderam-se os procedimentos de ajuste e interpolação para outros sistemas atômicos, aos coeficientes das funções exponenciais. Costuma-se atribuir a esse trabalho, bem como aos posteriores, que tratam dos metais de transição [9b,9c] o início da aproximação analítica em termos de combinação linear de funções de base, para descrever-se orbitais atômicos.

Roothaan [7] propôs um formalismo diferente que consiste em aproximar os orbitais moleculares $\psi_\mu(1)$ através de combinações lineares de orbitais atômicos $\phi_j(1)$:

$$\psi_\mu(1) = \sum_{j=1}^N \phi_j(1) c_{\mu j} \quad (1.4)$$

Esse procedimento forneceu a chamada equação secular, cuja resolução produz conjuntos de auto-valores e auto-vetores. Os primeiros são associados às energias dos orbitais moleculares, que podem estar ocupados ou não, recebendo nesse último caso a denominação de orbitais virtuais. Os auto-vetores constituem-se nos coeficientes de mistura dos orbitais atômicos, conforme a Eq. 1.4. Na formulação da equação secular uma nova terminologia é introduzida:

$$FC - SC\varepsilon = 0 \quad (1.5)$$

onde ε representa o conjunto de auto-valores ε_i ; C representa a matriz de auto-vetores, composta pelos elementos $c_{\mu i}$; S representa a matriz de recobrimento constituída por elementos $S_{\mu\nu}$, tal que:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) dr_1 \quad (1.6)$$

e F representa a matriz de Fock, formada pelos elementos $F_{\mu\nu}$:

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1) \hat{f}(1) \phi_{\nu}(1) dr_1 \quad (1.7)$$

Na representação matricial proposta por Roothaan, o operador de Fock, $\hat{f}(1)$ pode ser substituído por um operador generérico $\hat{M}(1)$, cujos valores esperados envolvendo todos os orbitais atômicos constituem a matriz M . Se $\hat{M}(1)$ é um operador hermitiano, M também é uma matriz hermitiana. No caso dos valores esperados serem todos reais, M será uma matriz simétrica.

1.4) Funções de Base.

Os primeiros esforços no sentido de modificar as soluções numéricas das equações de HF por expressões analíticas [8,9] utilizaram funções do tipo exponencial centradas nos núcleos para representar a parte radial dos orbitais atômicos ou moleculares:

$$\chi_i = N r^{n-1} e^{-\xi_i r}$$

Essas funções, conhecidas por STO (Slater Type Orbitals) são muito semelhantes às funções orbitais do átomo de hidrogênio, sendo os polinômios de Laguerre substituídos por um único termo polinomial, r^{n-1} . Nesse caso, n refere-se ao número quântico principal. A dificuldade em calcular-se integrais de três e quatro centros em sistemas moleculares criou a necessidade de adaptar-se um novo tipo de função de base à composição dos orbitais atômicos e principalmente moleculares.

Em 1950, Boys [10] apresentou as chamadas funções gaussianas cartesianas como alternativa para modelar-se os orbitais atômicos:

$$\chi_i' = N' x_A^k y_A^l z_A^m e^{-\alpha_i r^2}$$

Essas funções estão centradas num núcleo A e possuem a parte polinomial composta pelas três coordenadas cartesianas. A soma dos índices $k+l+m$ fornece o valor do número quântico secundário (l) do orbital ocupado, sendo também referido à simetria desse orbital ($s, p, d, f, \dots$). Utilizando-se essas funções, o problema das integrais de vários centros é facilmente contornado, uma vez que o produto de duas gaussianas com centros distintos fornece uma nova gaussiana num centro intermediário.

O fato dessas funções não serem soluções naturais do problema de campo central produz algumas desvantagens na sua utilização. A principal delas é a chamada condição de "cusp", onde a derivada da função em $r = 0$ anula-se, fato que não ocorre entre as funções do tipo exponencial. Essa anomalia traz desvantagens na avaliação de propriedades relacionadas à região nuclear, uma vez que a função de onda é mal descrita nessa região.

A segunda desvantagem relaciona-se à queda brusca da função quando r aumenta. Esse comportamento prejudica a descrição da região de valência e propriedades relacionadas a esta região, como distribuição de carga e momento dipolar. Uma das soluções encontradas para corrigir esse defeito foi através da introdução das funções difusas. Essas funções possuindo

valores baixos de expoente, e portanto sendo pouco importantes na avaliação da energia total, têm um comportamento menos abrupto quando r aumenta, o que favorece a descrição da região de valência. Portanto, uma das alternativas encontradas para corrigir o comportamento dos orbitais gaussianos na região de valência foi através da utilização de um número maior de funções.

Hoje em dia, a aplicação das funções do tipo gaussianas (GTO) é bem mais difundida do que as originais funções de Slater (STO). Esse fato deve-se principalmente às dificuldades de calcular-se integrais de vários centros quando utilizam-se funções STO. O desenvolvimento dos computadores tornou o cálculo SCF rápido o suficiente para justificar a utilização de um maior número de funções GTO, que são necessárias para obter-se um nível de precisão comparado ao das funções STO.

Tendo em vista a larga utilização das funções GTO, opta-se por desenvolver conjuntos de base, empregando-se esse tipo de função. Para tanto, os princípios do Método da Coordenada Geradora, aplicados às equações de HF, ocupam um papel importante no presente trabalho, direcionando a sistemática de obtenção dos conjuntos de base.

2) O Método da Coordenada Geradora.

2.1) Princípios Gerais.

2.1.1) Origem.

Em meados da década de 50, propôs-se [11] um método para descrever o movimento coletivo de partículas nucleares, cuja premissa era formular uma função de onda nuclear a partir de um conjunto de parâmetros de deformação. A esse conjunto de parâmetros foi dado o nome de coordenada geradora, que apresentam-se totalmente desvinculados das coordenadas dinâmicas ordinárias. Dessa forma o método foi enunciado como Método da Coordenada Geradora (MCG).

A utilização desse método em problemas de estrutura eletrônica conheceu maior impulso já na década de 70. Publicações como: Takkar e Smith [12a], sobre correlação explícita na função de onda; Laskowsky et al. [12b] sobre interação de configurações; Lathouwers e van Leuven [12c], Tostes e Toledo Pisa [12d] sobre cálculos moleculares não adiabáticos; Chattopadhyay et al. [12e] sobre átomos em campos magnéticos, retrataram aspectos teóricos do MCG em diferentes contextos relacionados à estrutura eletrônica. Realizou-se também um seminário internacional sobre aplicações do MCG em problemas de estrutura eletrônica, cujas comunicações encontram-se em Anais [13] publicados por Lathouwers e van Leuven.

No presente trabalho, o MCG é utilizado como ferramenta para resolução do problema de um único corpo, através das equações integro-diferenciais de HF. Portanto, suas características originais são abandonadas, centrando-se as atenções na definição dos orbitais atômicos monoelétrônicos.

2.1.2) Formulação Orbital.

Propõe-se [15c] um conjunto de funções para representar um orbital atômico, tal que esse conjunto incorpore um novo parâmetro em sua definição. Dessa forma, o orbital atômico $\psi_i(1)$, utilizado na definição do determinante de Slater, passa a ser representado por:

$$\psi_i(1) = \int_0^\infty f_i(\alpha) \phi(1;\alpha) d\alpha \quad (1.8)$$

O conjunto $\{\phi(1;\alpha)\}$ é formado pelas funções geradoras $\phi(1;\alpha)$ definidas para um conjunto de variáveis dinâmicas ordinárias do elétron 1, ou seja, suas coordenadas cartesianas e uma variável real não dinâmica α , conhecida como coordenada geradora. A função $f_i(\alpha)$ é chamada de função peso.

Monta-se a função de onda para o sistema atômico, através de um determinante formado por funções spin-orbitais. Propõe-se então a invariância do funcional de energia, conforme descrito na seção 1.2, obtendo-se desta feita o funcional dependente da função peso $f(\alpha)$

$$E[f(\alpha)] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.9)$$

A resolução da Eq. 1.9, utilizando o método variacional, conduz à chamada equação integral de Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHW-HF) [15c]:

$$\int [F(\alpha,\beta) - \epsilon_i S(\alpha,\beta)] f_i(\beta) d\beta = 0 \quad (1.10)$$

Nessa expressão, os termos que aparecem como função da coordenada geradora, excetuando-se as funções peso ($f_i(\beta)$), são denominados de “núcleos”. O primeiro termo, “núcleo” de energia ou do operador de Fock, é definido como segue:

$$F(\alpha,\beta) = \int \phi(1;\alpha) \hat{F}(1) \phi(1;\beta) d1 \quad (1.11)$$

e o segundo, “núcleo” de recobrimento, define-se por:

$$S(\alpha,\beta) = \int \phi(1;\alpha) \phi(1;\beta) d1 \quad (1.12)$$

Essas formulações integrais possuem propriedades hermitianas, o que implica na obtenção de um conjunto de auto-valores ϵ_i real. Expressões analíticas para esses núcleos estão restritas a sistemas simples. Antes de se introduzirem as técnicas de discretização necessárias para a resolução das equações de GHW-HF, deve-se comentar algumas características da forma analítica da função peso.

A Eq. 1.8, que define o orbital atômico, é identificada como uma transformada de Laplace, onde o núcleo é formado por funções do tipo gaussiana. Como as funções gaussianas

não são soluções exatas das equações de HF, o núcleo $f(\alpha)$ deve possuir um contorno característico [14]. É justamente esse contorno, combinado ao comportamento da função peso nas regiões de extremo, $\alpha \rightarrow 0$ e $\alpha \rightarrow \infty$, que podem auxiliar na formulação do orbital atômico.

A resolução analítica da parte radial do átomo de hidrogênio, empregando-se a Eq. 1.8, fornece a função peso exata para os orbitais 1s desse sistema [15a], seguindo-se a definição genérica para $f(\alpha)$ apresentada em [14]. A resolução analítica para sistemas atômicos ou moleculares da Eq. 1.10 está restrita a esse único caso. Logo, deve-se proceder à discretização desta equação de modo a aplicá-la em sistemas contendo mais de 1 elétron. No entanto, a maior contribuição da resolução analítica da Eq. 1.10 para aplicações mais complexas está resumida no comportamento da função peso.

Como a aproximação HF admite funções orbitais do tipo campo central para as soluções dos problemas multi-eletrônicos, é perfeitamente plausível estender-se as conclusões sobre o comportamento de $f(\alpha)$ no sistema $H(2S)$ para outros orbitais atômicos, dentro do tratamento GHW-HF. Neste sentido, deve-se esperar um comportamento semelhante de $f_{1s}(\alpha)$ no átomo de $He(1S)$, o que é constatado em [14]. Portanto, na discussão sobre as técnicas de discretização das equações de GHW-HF, o comportamento da função peso desempenha um papel chave, conforme verifica-se mais adiante.

2.2) Discretização.

A discretização das equações de GHW-HF segue as mesmas características de uma discretização convencional, tomando-se a integração por um somatório finito:

$$\sum_{j=1}^N F(\alpha_i, \beta_j) - \epsilon S(\alpha_i, \beta_j) f(\beta_j) = 0 \quad (1.13)$$

dessa forma, a função orbital também passa a ser representada por um somatório finito:

$$\psi_i^D = \sum_{j=1}^N f_i(\alpha_j) \phi(\alpha_i) \quad (1.14)$$

onde, o sobrescrito D representa o espaço discretizado. Portanto, o conjunto de funções geradoras passa a ser tratado como um conjunto finito e discreto.

A resolução da equação de GHW-HF em sua versão discretizada foi apresentada pela primeira vez por Chattopadhyay et al. [16], cujas etapas básicas são mostradas a seguir:

i) Resolução da equação de Fredholm de 2º tipo na forma discretizada:

$$\sum_{j=1}^N S(\alpha_i, \beta_j) b_n(\beta_j) = \lambda_n b_n(\beta_i) \quad (1.15)$$

ii) Formação de um conjunto ortonormal de funções a partir da relação:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{\lambda_n}} \sum_{j=1}^N b_n(\alpha_j) \phi(\alpha_j) \quad (1.16)$$

que é utilizado na iii) diagonalização do hamiltoniano através da equação matricial:

$$\sum_{j=1}^N F_{nm} C_m = \epsilon C_m \quad (1.17)$$

Numa etapa final, iv) obtém-se a função peso utilizando-se os coeficientes da diagonalização da matriz de Fock:

$$f(\alpha) = \sum_{j=1}^N \frac{c_j b_j(\alpha)}{\sqrt{\lambda_j}} \quad (1.18)$$

Garantida a convergência da Eq. 1.14, quando $N \rightarrow \infty$, surge um problema de dependência linear entre as funções de base quando N aumenta e/ou quando a diferença entre os parâmetros α é pequena. Como consequência, a matriz $S(\alpha, \beta)$ na Eq. 1.15 assume caráter singular e esta equação não pode ser resolvida por métodos convencionais de inversão matricial. Além disso, outras perturbações na diagonalização do hamiltoniano surgem como consequência dos baixos valores de λ_n . A ambigüidade no espaço $|n\rangle$ é eliminada retirando-se alguns desses vetores, a partir de um valor de corte λ_c , o que minimiza o problema de dependência linear aproximada.

Surge, porém, um novo problema que é o conhecimento prévio da função peso. Para alguns sistemas simples, como os já mencionados, esta função encontra-se bem definida. Porém em sistemas complexos, não é possível conhecer de ante-mão a sua forma analítica. Portanto, o valor de corte em λ_c apresenta-se como um problema crucial na resolução da Eq. 1.13.

Já o problema referente aos espaçamentos entre os parâmetros α pode ser resolvido mediante a introdução de uma nova rotulação para a coordenada geradora [15b]. Essa nova rotulação minimiza os problemas de dependência linear aproximada, como será visto mais adiante.

Com o aumento das aplicações do MCG a sistemas que exigem a discretização da Eq. 1.10, surgem na literatura duas linhas principais de abordagem das técnicas. Nesse trabalho, essas linhas são referenciadas como discretização variacional e discretização integral. Apresentam-se, a seguir, essas técnicas, com o objetivo de esclarecer as idéias fundamentais que as cercam.

2.2.1) Discretização Variacional (DV) [17].

Dentro da filosofia variacional para obtenção dos conjuntos de funções geradoras, destacam-se duas abordagens: o método iterativo introduzido por Caurier [17a], e o método de espaçamento constante entre os parâmetros α , na região de mínimo de energia [16].

O método iterativo [17a] propõe a adição de um novo ponto ao conjunto $\{\alpha_1, \dots, \alpha_{N-1}\}$, tal que esse ponto forneça a menor energia para o estado fundamental. Dessa forma, procede-se numa busca variacional para cada $\alpha_i \in \{\alpha\}$. Outra abordagem do método iterativo [17b] supõe a obtenção de α_N , resolvendo-se o problema matricial de ordem 2, conhecendo-se $\Psi^{(N-1)}$. Argumenta-se, nesse caso, a economia de tempo no processamento, quando esse tempo é determinado pela diagonalização matricial. Em ambas as propostas do método iterativo, o número de parâmetros N é determinado comparando-se valores sucessivos de energia, isto é, $E_{N-1} - E_N$. Observa-se que o método iterativo exige a otimização de todos os parâmetros α

um a um. Isso implica num elevado tempo de processamento, mesmo que a otimização não seja simultânea.

O algoritmo proposto por Chattopadhyay [16] otimiza variacionalmente apenas o primeiro parâmetro α_1 , obtendo-se os demais através de um incremento $\Delta\alpha$ em α_i . O número de vetores $|n\rangle$ é determinado por um valor de corte λ_c , baseando-se no comportamento da função peso.

Resultados relativos à energia para o estado fundamental do átomo de hidrogênio desencorajam o emprego do método de espaçamentos constantes. Posteriormente, cálculos para o mesmo sistema, utilizando-se esse mesmo método, mostram a sensibilidade dos resultados em relação ao valor de corte na função peso [15b]. Na primeira aplicação [16], é necessário um conjunto com 50 funções de base para fornecer valor de energia semelhante ao obtido com apenas 7 funções, utilizando-se o método iterativo [17b].

A idéia de espaçamento constante entre os parâmetros α faz parte da filosofia da técnica de discretização integral, dentro porém de uma nova rotulação para a coordenada geradora. Essa técnica, fundamentada por Mohallem [15b], está centrada em regras de quadratura e passa a ser discutida no próximo item.

2.2.2) Discretização Integral (DI) [15b].

Basicamente, essa técnica propõe a utilização de um bom esquema de integração para resolver a versão discretizada da equação de GHW-HF. A idéia de resolução numérica decorre do fato da Eq. 1.15 assemelhar-se à equação integral de Fredholm de 2º tipo:

$$\int_a^b S(\alpha, \beta) b_j(\beta) = \lambda_j b_j(\beta) \quad (1.19)$$

A resolução da Eq. 1.19 por métodos analíticos requer o conhecimento da disposição do sistema, ou seja, a forma do potencial que o descreve. A resolução analítica é utilizada em vários problemas físicos onde a função $S(\alpha, \beta)$ é denominada de função de Green, sendo requisitado o caráter de quadraticamente integrável. Impostas também sobre $S(\alpha, \beta)$ as condições de simetria e $\subset R$, obtêm-se necessariamente valores reais para λ_j e auto-funções $b_j(\alpha)$ ortogonais entre si.

Portanto, a técnica de discretização integral enfoca a resolução do hamiltoniano não relativístico do ponto de vista de equações integrais que são resolvidas numericamente por alguma regra de quadratura. Neste sentido, essa técnica parece resgatar os princípios originais para a resolução das equações de HF, conforme citado na seção 1.2 .

De modo a evitar o problema de dependência linear, quando da formulação do conjunto α , propõe-se [15b] a redefinição da coordenada geradora, que passou a ser rotulada por Ω , como segue:

$$\Omega_i = \frac{\ln \alpha_i}{A} \quad ; \quad A \geq 1 \quad (1.20)$$

onde A é referido como um fator de contração da malha de pontos. Com essa nova definição, admite-se [15c] um espaçamento constante entre os valores de Ω_i , o que implica no espaçamento exponencial entre α_i .

$$\Omega_i = A \Omega_1 + A (i-1) \Delta \Omega \quad (1.21a)$$

$$\alpha_i = e^{A \Omega_1} e^{A \Delta \Omega (i-1)} \quad (1.21b)$$

As implicações dessa nova rotulação da coordenada geradora são diversas. Do ponto de vista formal, Ω passa a ser definido em todo o espaço real, não restringindo-se apenas ao sub-espaço positivo. O problema de dependência linear é minimizado, mesmo em casos em que N torna-se grande. Portanto, o valor de corte para λ_c deixa de representar um sério problema, desde que a escolha do parâmetro inicial e do número de pontos N seja adequada.

Apesar de sempre ocorrer a convergência da norma de $f(\alpha)$, quando utilizam-se funções gaussianas na Eq. 1.14 [15b], a nova rotulação da coordenada geradora fornece funções peso com comportamento característico, conforme já observado em [14]. Com isso, a aplicação de técnicas acuradas de integração numérica para resolver a Eq. 1.13 fornece conjuntos de base melhor adaptados à descrição de orbitais atômicos [15].

2.2.3) Comparações DV / DI.

Sem dúvida, o grande mérito da técnica DI está em reconhecer o caráter contínuo da versão discretizada da equação de GHW-HF. A utilização de regras de quadratura para a obtenção do conjunto de parâmetros α possui a propriedade de operação inversa em relação à proposta da técnica DV, que é a obtenção variacional desse conjunto.

Dentre as principais vantagens da técnica DI sobre a técnica DV destaca-se o menor tempo computacional empregado pela primeira na definição dos conjuntos de primitivas, uma vez que não se procede à otimização de parâmetros não lineares, ou seja os expoentes GTO. Apesar da técnica DV fornecer melhores resultados para o estado fundamental do átomo de hidrogênio, o que é explicado pela minimização da energia em termos da variação simultânea da coordenada geradora, a técnica DI fornece uma descrição mais precisa do espectro desse átomo [15b]. Dessa forma, a função de onda obtida pela técnica DI é capaz de reproduzir vários estados excitados do átomo de hidrogênio, através de um único cálculo SCF.

Outra grande contribuição da DI diz respeito ao comportamento da função peso. O perfil de $f(\alpha)$ para os diversos orbitais atômicos apresenta-se bastante útil para definir-se os conjuntos de α , principalmente no que se refere aos valores máximo e mínimo desse parâmetro. Com isso alguns conjuntos de base foram obtidos, incorporando inclusive o caráter universal em suas definições [18].

A sugestão de redefinir-se a coordenada geradora em termos de uma relação por logaritmo posiciona as funções de base produzidas pelo MCG em condições de competir com outras obtidas por otimização simultânea dos parâmetros não lineares dessas funções. Observa-se também uma estreita relação entre a Eq. 1.21 e os chamados orbitais "even-tempered", introduzidos por Rafenetti [19a], sem justificativa teórica. O vínculo existente entre as formulações 1.21 e a de funções "even-tempered" será discutida em maior profundidade posteriormente.

A opção pela técnica DI dentro deste trabalho reflete em caráter pronunciado as idéias contidas nesses últimos dois parágrafos, principalmente em relação às informações fornecidas pela função peso. Com o objetivo de melhorar o algoritmo para obtenção das funções de base, estabelecem-se novas diretrizes, que em última análise representam uma nova interpretação para o MCG.

Capítulo II

Metodologia e Objetivos.

Contra o feitiço do espelho existe um só remédio:

é preciso redescobrir o amor. Ficar de novo apaixonado.

Somente o amor tem poder suficiente para arrancar as pessoas de dentro da armadilha do espelho. Mas não há receitas ...

Somente quem ama a pessoa enfeitiçada pode salvá-la.

À Noite a estrela veio como gente.

Chegou na casa da moça bem no meio do escuro, ninguém podia ver direito. Chegou muito velho, cabelo branco, pele manchada, faltando dente. Veio casar com ela. Só que quando ela viu de perto, não quis. Moça nova, bonita, queria casar com novo também.

Não quis porque ele estava velho demais.

No outro canto da maloca, Myreikó, mãe da moça, deitada na sua esteira, começou a falar, na sua língua especial, mais puxadinha que a dos homens:

- Esta é a minha casa, a casa de minhas irmãs, e seus maridos, das nossas crianças e dos futuros maridos de nossas filhas.

Kurimatutu já tinha um primo pra se casar. Moço do jeito dela. Ficou desejando outro ... E continuava:

- Karajá só gosta de casar com gente da mesma idade. Com velho não dá. Velho não agüenta trabalhar.

1) A Discretização Integral Otimizada (DIO) [20].

A preocupação inicial com o comportamento da função peso está ligada à fundamentação teórica do método. Como num processo de discretização não é possível conhecer-se a forma da função peso *a priori*, criou-se um impasse no que se refere à validade de aplicação das Eqs. 1.13 e 1.14. Mohallem [15b] verificou que no caso de um conjunto finito de funções peso, a norma dessas funções seria sempre finita, o que garante a convergência da Eq. 1.14. Dessa forma, o comportamento da função peso, mesmo não sendo conhecido previamente, não restringe a aplicação do MCG discreto para um número finito de funções geradoras.

A definição do conjunto de gaussianas utilizando a técnica de discretização integral [15d], inicia-se com um cálculo teste, onde grafica-se a função peso contra os parâmetros Ω_i . Obtém-se o valor mínimo de Ω , $\Omega_{\min}$, tal que a função peso seja da ordem de 10^{-2} nesse ponto. Fixando-se o valor de A, escolhe-se $\Delta\Omega$ de modo a preencher o espaço discreto truncado para um certo número N de funções de base. Se necessário, aumenta-se o número de funções e também o intervalo de integração, recuando-se provavelmente o valor de $\Omega_{\min}$.

Fica portanto caracterizado que as escolhas de $\Omega_{\min}$, que relaciona-se ao expoente da primeira função gaussiana, e $\Delta\Omega$, o incremento nos expoentes, são estabelecidas independentemente, baseando-se no comportamento da função peso. Dessa forma, essa metodologia refuta *a priori*, qualquer relação de dependência existente entre $\Omega_{\min}$, $\Delta\Omega$ e o número de funções do conjunto de base, pois a avaliação desses parâmetros não permite a correlação explícita entre os parâmetros e o número de funções empregadas.

Observa-se também que a metodologia de definição do conjunto de funções geradoras, segundo a técnica de discretização integral, baseia-se em critérios puramente visuais sobre o comportamento da função peso. Tal procedimento visual pode trazer erros sistemáticos na determinação dos conjuntos de base, uma vez que não há uma grandeza física cuja valor atue como resposta às variações dos parâmetros $\Omega_{\min}$ e $\Delta\Omega$.

Tendo em vista as deficiências intrínsecas desse procedimento, propôs-se [20] uma metodologia otimizada para a definição dos parâmetros Ω_1 (correspondentes a $\Omega_{\min}$) e $\Delta\Omega$, e conseqüentemente dos conjuntos de base de sistemas atômicos de camada fechada, contendo elétrons nos orbitais de simetria s. Aplicou-se o algoritmo Simplex, conforme descrito no Apêndice A, para a otimização da energia SCF total desses sistemas atômicos, bem como da molécula de H_2 .

Problemas de dependência linear entre as funções de base, decorrentes dos baixos valores assumidos por $\Delta\Omega$ durante o processo de otimização, foram eliminados sem que se observasse prejuízo na formulação final do conjunto de base otimizado. O emprego do método Simplex eliminou também a necessidade de definir-se o parâmetro A da Eq. 1.21a. Na metodologia DI, o termo A produz a contração do espaço Ω da coordenada geradora, o que facilita detectar visualmente os pontos de corte das funções peso [15d]. Na metodologia sistematizada proposta no presente trabalho, o termo A é fixado em 1.

A técnica de discretização integral otimizada (DIO) para resolução das equações de GHW-HF apresenta-se computacionalmente eficiente, fornecendo resultados bastante precisos para os sistemas estudados. O estabelecimento de relações matemáticas entre o logaritmo da

diferença de energia entre cálculos sucessivos e o número de funções tipo s empregadas, evidencia a similaridade entre os conjuntos de base "even-tempered" e os obtidos através da metodologia DIO. Além dessa relação, outras duas expressões, estabelecidas entre os parâmetros Ω_1 , $\Delta\Omega$ e o número de funções, possibilitam obter-se conjuntos de base com alto grau de precisão para energia SCF total, mediante poucos cálculos de otimização dos parâmetros geradores.

A partir dos resultados obtidos na referência [20], observa-se a viabilidade de empregar-se uma rotina de otimização para obter-se os conjuntos de primitivas, segundo os princípios contidos nas equações de GHW-HF. Do ponto de vista computacional, poucas mudanças se fazem necessárias, de modo a implementar a técnica DIO. A principal delas é a implantação de uma rotina de gerenciamento para o processo de otimização que baseia-se no código fortran AMOEBA [21]. Os detalhes de funcionamento e parametrização dessa rotina encontram-se no Apêndice A.

No que diz respeito à função peso, rotinas convencionais para efetuar cálculos Hartree-Fock-Roothaan são capazes de fornecê-las, sem que haja necessidade de maiores alterações. Vale lembrar que as funções peso constituem-se nos auto-vetores provenientes do processo de diagonalização da matriz de Fock, segundo a Eq. 1.18. O valor de λ_c , referente ao valor de corte para os auto-valores da diagonalização da matriz de recobrimento, Eq. 1.15, foi fixado em 10^{-10} .

O programa GENEW, desenvolvido em linguagem fortran pelo nosso grupo, foi adaptado a três ambientes computacionais distintos: VAX-750 (VMS 5); IBM 3090-150E (CMS 2) e SPARCstation 1+ (SUNOS 4.1), disponíveis no centro de computação e no instituto de química desta universidade. Calculam-se as propriedades atômicas utilizando-se o programa ATOMSCF [22a]. Para cálculos envolvendo sistemas moleculares foram utilizados os pacotes GAUSSIAN-88 [22b] e GAMESS [22c], os quais foram adaptados no IBM 3090 e na SPARCstation 1+.

2) Objetivos.

2.1) Gerais.

Em linhas gerais, o presente trabalho pode ser dividido em duas etapas. A primeira diz respeito ao desenvolvimento de conjuntos de primitivas GTO, aplicando-se a técnica MCG-DIO [20]. Opta-se por desenvolver os conjuntos de primitivas a nível atômico no estado fundamental, de forma a garantir a generalidade para aplicação desses conjuntos tanto em cálculos atômicos como moleculares. Nessa fase, os conjuntos são otimizados para cada átomo individualmente, baseando-se no critério de minimização da energia SCF total. Desenvolve-se também uma metodologia capaz de fornecer conjuntos de primitivas próximos do completo, através da extrapolação de regressões lineares para os parâmetros da coordenada geradora.

A segunda etapa visa refinar os conjuntos de primitivas, de modo a melhorar sua qualidade e torná-los computacionalmente mais eficientes, obtendo-se assim os chamados conjuntos de base. Aplicam-se esses conjuntos de base em cálculos atômicos de energia de afinidade eletrônica, envolvendo a teoria de perturbação de Møller-Plesset, e em cálculos moleculares, onde procede-se à otimização da geometria e avaliação de propriedades de energia e momento dipolar.

O objetivo central do trabalho resume-se então no desenvolvimento de conjuntos de base GTO para os átomos de H a Ar, observando sempre o compromisso entre a qualidade desses conjuntos e a eficiência computacional na sua formulação e aplicação.

2.2) Específicos.

Dentro da primeira etapa do trabalho, desenvolvem-se conjuntos de primitivas GTO para sistemas no estado fundamental, contendo funções na simetria s (H, He, Li e Be). Um dos objetivos dessa etapa é avaliar o desempenho do procedimento de otimização. Cálculos de propriedades atômicas são realizados com o objetivo de avaliar o desempenho desses conjuntos em descrever, com alto grau de precisão os orbitais atômicos desses sistemas. Estudam-se também as séries isoeletrônicas dos sistemas de H a Be, com o objetivo de avaliar o comportamento dos parâmetros da coordenada geradora no que se refere à variação da carga total sobre os átomos.

Numa segunda fase, esses estudos são estendidos para os sistemas contendo funções também de simetria p . Cobrem-se dessa forma, os sistemas de B a Ar, todos no estado fundamental. Os objetivos dessa etapa centram-se na avaliação dos conjuntos de base obtidos através da otimização sistemática dos parâmetros de discretização, no que se refere à qualidade das funções de onda produzidas. Séries isoeletrônicas são estudadas, cobrindo-se desta feita os elementos do 2º período.

Além da formulação dos conjuntos de base, procuram-se definir relações matemáticas entre os parâmetros de discretização e a energia total dos sistemas, baseando-se em regressões lineares. Nessas duas primeiras fases do trabalho, enfatiza-se a análise estatística de regressões lineares obtidas das relações entre os parâmetros Ω_1 , $\Delta\Omega$ e o número de funções, e entre a energia e o número de funções. Um dos objetivos desse estudo é fornecer subsídios para a validade das equações de regressão linear, que mostram-se confiáveis. Outro papel de destaque da análise de regressões lineares é o comportamento dos coeficientes dessas regressões em termos da variação do raio atômico dos elementos.

Como a técnica DIO baseia-se no critério de minimização da energia, faz-se necessário o exame mais detalhado das funções peso, obtidas nos cálculos de otimização dos conjuntos de base. Para tanto, estuda-se o comportamento das funções peso, comparando seus perfis com aqueles obtidos pela metodologia DI, tendo como objetivo verificar as diferenças existentes entre esses conjuntos de base. Neste sentido, o comportamento da função peso mostra-se fundamental para corrigir os defeitos na descrição da região de valência dos conjuntos de base obtidos pela técnica DIO.

Uma vez definidos os conjunto de base GTO, procede-se à contração dos mesmos. O principal objetivo dessa parte do trabalho é tornar esses conjuntos computacionalmente eficientes. Estudam-se os esquemas de contração segmentado e generalizado, optando-se por aplicar o primeiro que encontra-se atualmente mais difundido na literatura.

Em outra etapa do trabalho, calculam-se as energias de afinidade eletrônica, utilizando-se a teoria de perturbação de Møller-Plesset. Centram-se os objetivos na avaliação da qualidade do conjunto de base, principalmente no que diz respeito às funções difusas, obtidas a partir da correção das funções peso, e às funções de polarização, obtidas a nível HF. Outro ponto de interesse encontra-se na descrição da energia de correlação eletrônica e sua importância sobre os efeitos de expansão da nuvem eletrônica.

Em uma fase final, abordam-se os sistemas HF, H₂O, NH₃ e CH₄, onde procede-se à adaptação dos conjuntos de base já desenvolvidos para descrever orbitais moleculares. Esta fase do trabalho tem como objetivo estudar a aplicação dos conjuntos "double" e "triple-zeta", das funções difusas e de polarização, em termos da qualidade das geometrias otimizadas e da eficiência computacional.

Capítulo III

Desenvolvimento dos Conjuntos de Primitivas.

Sim, Menina, Deus é a suprema alegria. Por vezes a sentimos. Mas passa rápido, muito rápido. Como o sol que se põe. E nada há que possa detê-la. Passa rápido como a beleza do crepúsculo. Sabe por que fizemos o nosso mosteiro tão alto? Para que a alegria do pôr-do-sol demore um pouco mais. Queremos a beleza da luz que se vai, onde mora Deus, onde mora a alegria ...

Cedinho, Tainá saiu pra matar peixe. Não tem coisa de comer que Karajá gosta mais: pirarucu, que é enorme, a pirarara, muito forte, o pintado delicioso, o matrinchão, o tucunaré, que tem estrelinha no rabo, a traíra e aquele montão de pacu.

Só boto do Araguaia, ninguém pesca. Deixa ele lá, encantando as águas. Tainá trouxe muito peixe, uma coisa descomunal. Myreikó ficou alegre:

- Este velho é grande pescador, ele está bom de trabalhar. Kurimatu tu pode casar com ele. Tava desejando tanto, ele veio.

Mas não adiantou nadinha, ela não quis mesmo.

A segunda filha de Myreikó também não queria, disse que já tinha marido escolhido. E acabou casando com Hokumari, a cobra, um ser sobrenatural, da "gente do fundo", gente que mora no dentro das águas.

Loyua', a filha mais nova, quis. Tinha ternura pelo velho que desceu do céu. Então casaram.

1) Introdução.

Neste capítulo, desenvolvem-se conjuntos de primitivas GTO otimizando-se os parâmetros de discretização integral em termos da minimização da energia SCF total. Os sistemas abordados são os átomos neutros, cátions e ânions pertencentes às duas primeiras linhas da tabela periódica.

Um dos objetivos é obter conjuntos de primitivas próximos do completo, ou seja, conjuntos GTO contendo um elevado número de funções [25]. Desenvolve-se então uma sistemática para efetuar cálculos de otimização, que impliquem no menor custo computacional e na melhor qualidade dos conjuntos de primitivas produzidos. Utiliza-se o tratamento estatístico de regressões lineares aplicado a algumas relações que se estabelecem entre os parâmetros de discretização, a energia total dos sistemas e o número de primitivas empregadas na expansão dos orbitais atômicos.

Outro objetivo é desenvolver um modelo simples que relacione o comportamento dos orbitais atômicos, e portanto da nuvem eletrônica, com a composição dos conjuntos de primitivas. Nesse sentido, a restrição entre os expoentes GTO, Eqs. 1.21, permite avaliar a composição dos orbitais atômicos a partir de apenas dois parâmetros de discretização por simetria ocupada (s e p). Pretende-se avaliar também o comportamento de expansão e contração da nuvem eletrônica conforme a variação da carga total sobre os sistemas atômicos, relacionando esse comportamento à composição dos conjuntos de primitivas através dos parâmetros de discretização integral.

Devido à semelhança entre as formulações "even-tempered" e MCG-DIO, pretende-se também relacionar os conjuntos de primitivas desenvolvidos neste trabalho com aqueles propostos por Schmidt e Rudenberg [23], enfatizando-se as diferenças entre as metodologias empregadas. Na verdade, a discussão envolvendo as formulações estende-se também para o próximo capítulo, onde resgatam-se aspectos teóricos ligados ao MCG-DIO.

2) Justificativa para o Tratamento Estatístico.

2.1) Energia Total.

Os primeiros resultados obtidos para sistemas de um a quatro elétrons [20] mostram um comportamento bastante peculiar para a diferença de energia SCF total entre cálculos feitos com número sucessivo de primitivas. Observa-se que o logaritmo da diferença de energia é uma função linear do número de pontos. Para descrever essa função calculam-se as energias totais de uma dado sistema, envolvendo K diferentes conjuntos de primitivas. Tomando-se $K-1$ diferenças sucessivas de energia total desse sistema, obtém-se o seguinte conjunto ΔE :

$$\Delta E : \{ \Delta E_1 = E_1 - E_2 ; \Delta E_2 = E_2 - E_3 ; \dots ; \Delta E_{K-1} = E_{K-1} - E_K \}$$

O gráfico de $Ln\Delta E$ contra o número de funções utilizadas no cálculo com menor número de funções fornece uma tendência praticamente linear. Assumindo-se que ambos os conjuntos são otimizados em relação à energia SCF total, pode-se afirmar que a diferença estabelecida, ΔE_i , é sempre positiva, já que o conjunto contendo maior número de funções fornece energia total menor do que aquele contendo menor número. Uma função linear de $Ln\Delta E$ contra o número de primitivas permite avaliar as dimensões dos conjuntos de primitivas para obter-se determinado grau de saturação na energia total. O tratamento estatístico além de possibilitar a definição dessa função, permite também testar sua validade, propondo inclusive correções no seu comportamento.

2.2) Parâmetros de Discretização Integral.

Schmidt e Ruedenberg [23] propuseram um comportamento característico para os parâmetros formuladores de um conjunto de primitivas gaussianas, obtidas através da relação "even-tempered". Em termos do "ansatz" orbital da coordenada geradora, Eq. 1.8, comparado à discretização, Eq.1.14, e levando-se em conta a obtenção de um conjunto completo, quando $N \rightarrow \infty$ [25], estabelecem-se as seguintes condições para os expoentes das funções GTOs:

$$\alpha_1 \rightarrow 0 \quad ; \quad \alpha_N \rightarrow \infty$$

Dessa forma podem-se estender as condições acima para os parâmetros de discretização integral Ω_1 e $\Delta\Omega$, tal que:

$$\Omega_1 \rightarrow -\infty \quad ; \quad \Omega_N \rightarrow +\infty$$

Essas tendências demonstram mais uma característica da técnica DI, que é a definição dos parâmetros geradores por todo o espaço real [15b]. No caso particular das Eqs. 1.21, as tendências acima impõem a condição de $\Delta\Omega$ diminuir proporcionalmente com o aumento do número de funções geradoras:

$$N \rightarrow \infty \quad \rightarrow \quad \Delta\Omega \rightarrow 0$$

o que levaria à formação de um espaço completo de Ω , no limite proposto acima.

Esses comportamentos podem ser teorizados a partir da suposição de obter-se um conjunto completo de funções à medida que o número de primitivas aumenta. No entanto, para um conjunto incompleto não é possível estabelecer a priori qualquer relação matemática entre Ω_1 , $\Delta\Omega$, N e as energias SCF dos sistemas. Deve-se chamar a atenção que tais comportamentos só tornam-se fato, quando impõem-se as restrições de progressão geométrica para obtenção dos expoentes das funções GTOs: no caso da discretização integral, as Eqs. 1.20 e 1.21; no caso das bases "even-tempered": $\alpha = A B^{n-1}$. Portanto, qualquer definição [23a], a priori, de funções envolvendo $\Omega_1 \times \Delta\Omega$ e $\Delta\Omega \times N$ carece de fundamentação teórica.

Em vista desse fato, propõe-se neste trabalho o estudo estatístico do comportamento dessas variáveis em termos da análise de regressão. O objetivo principal é estabelecer relações entre os parâmetros de discretização e o número de primitivas empregadas nos cálculos auto-

consistentes, de forma a obter-se extrapolações para esses parâmetros que possam atuar pelo menos como boas estimativas iniciais para a rotina de otimização. O tratamento estatístico faz-se necessário tanto para efetuar as extrapolações, como para validar os modelos lineares propostos em [23].

2.3) Sistemas Isoeletrônicos.

No tratamento de cátions, observam-se as mesmas relações entre os parâmetros de discretização integral, a energia total e o número de primitivas, que são obtidas para os átomos neutros [20]. No entanto, surge uma nova variável na abordagem das séries isoeletrônicas que é o número atômico das espécies carregadas. É justamente o efeito dessa variável sobre os parâmetros de discretização que desperta interesse em torno do comportamento da nuvem eletrônica ao longo das séries.

Propõe-se o tratamento estatístico de regressões lineares para obterem-se extrapolações dos parâmetros de discretização em sistemas aniônicos. O principal objetivo é examinar o intervalo de validade para as regressões lineares, relacionando-o à carga total presente nos sistemas atômicos.

3) Sistemas Atômicos Contendo de 1 a 4 Elétrons.

3.1) Átomos Neutros

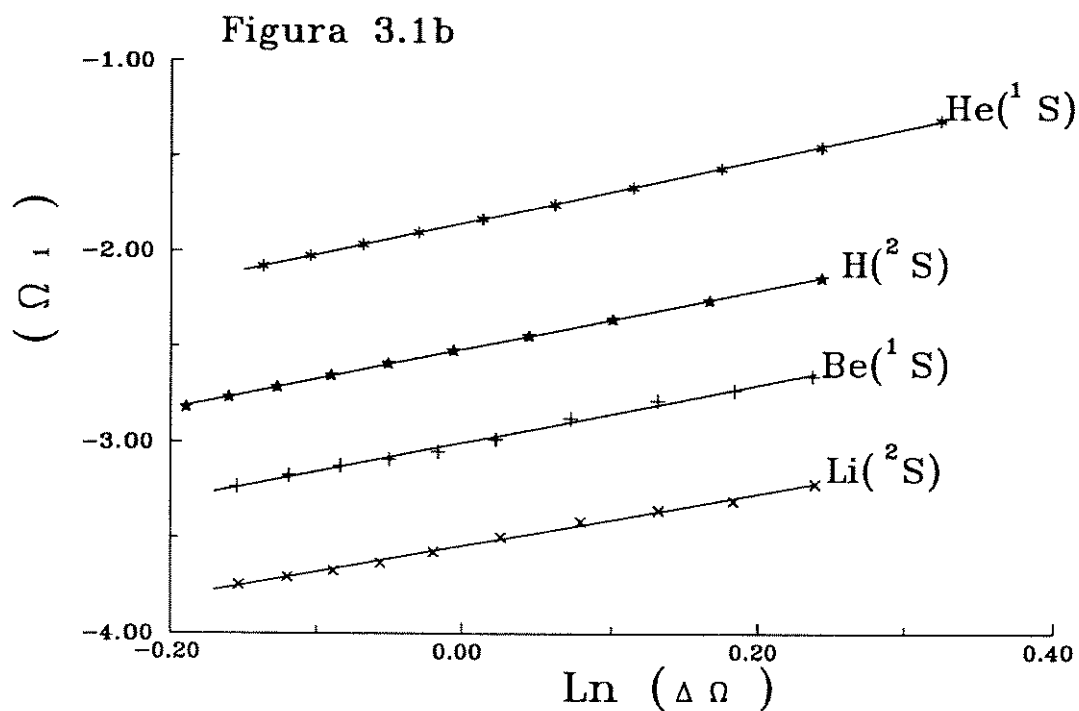
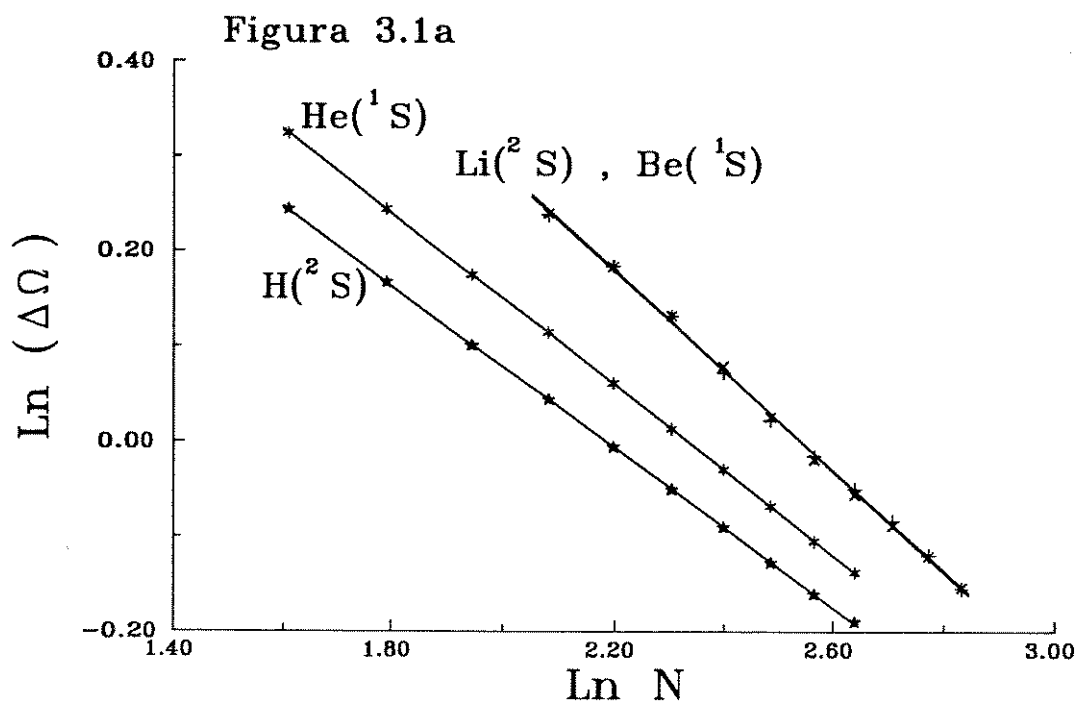
No caso dos primeiros sistemas abordados, envolvendo somente simetria s , obtêm-se conjuntos de energia SCF total, Ω_1 , e $\Delta\Omega$ para diferentes números de primitivas. Utilizam-se entre 5 e 14 funções para os átomos de H e He, e entre 8 e 17 funções para Li e Be. O critério de escolha para o número de funções analisadas baseia-se na quantidade de orbitais atômicos presentes nesses sistemas, ou seja, deve-se dispor de um maior número de funções para descrever um maior número de orbitais atômicos.

A parametrização da rotina Simplex para otimizar Ω_1 , e $\Delta\Omega$ em termos da minimização da energia total encontra-se descrita no Apêndice A. Os gráficos de $\Omega_1 \times \ln\Delta\Omega$, $\ln\Delta\Omega \times \ln N$, e $\ln\Delta E \times N$, apresentados nas Figs 3.1 e 3.2, sugerem a formulação das seguintes equações de regressão linear:

$$\ln\Delta\Omega = a'\ln N + b' \quad (3.1)$$

$$\Omega_1 = a''\ln\Delta\Omega + b'' \quad (3.2)$$

$$\ln\Delta E = aN + b \quad (3.3)$$



Figuras 3.1: a) Dependência de $\text{Ln}\Delta\Omega$ com o logaritmo do número de primitivas GTO ($\text{Ln}N$) para os átomos neutros contendo até 4 elétrons. b) Dependência de Ω_1 com $\text{Ln}\Delta\Omega$ para os átomos neutros contendo até 4 elétrons.

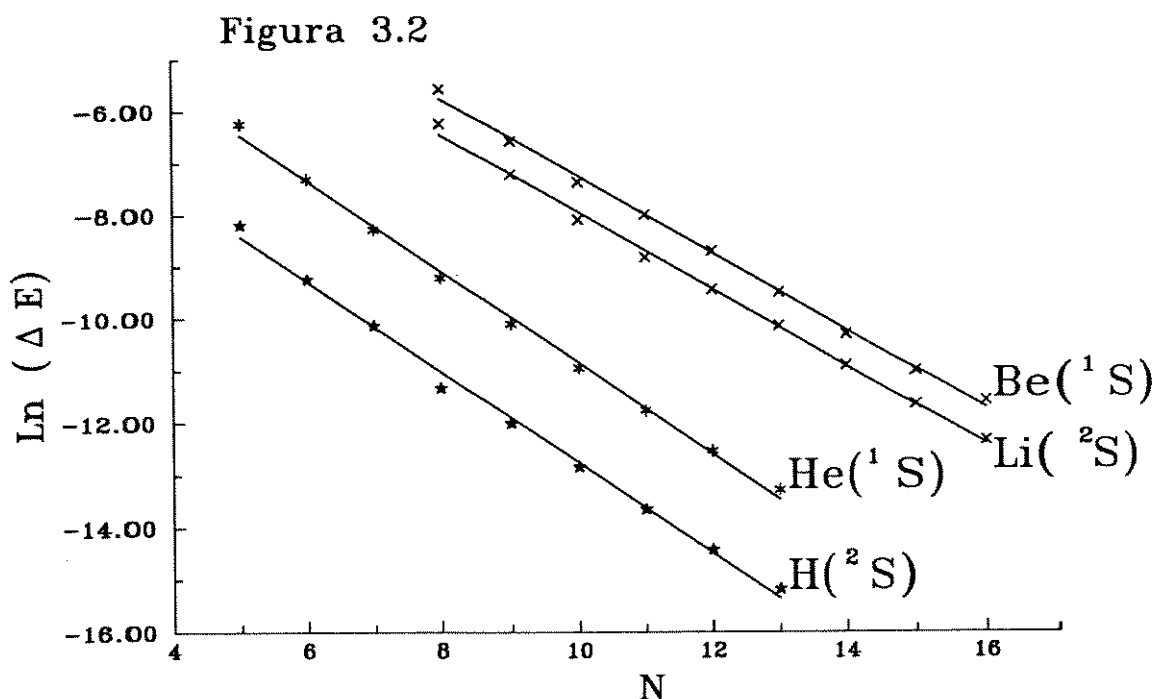


Figura 3.2: Dependência de $\text{Ln} \Delta E$ com o número de primitivas GTOs (N) para os átomos neutros contendo até 4 elétrons.

A última relação permite investigar o número de funções necessárias à obtenção de uma determinada diferença entre as energias totais de cálculos consecutivos. Portanto, o grau de saturação do conjunto de primitivas pode ser avaliado a partir dos coeficientes a e b . Dessa forma, a Eq. 3.3 possibilita estudar quantitativamente o comportamento dos conjuntos de primitivas em termos da energia SCF total.

Já as Eqs. 3.1 e 3.2 permitem avaliar a construção de conjuntos de N primitivas, obtendo-se $\Delta\Omega$ através da Eq. 3.1, cujo logaritmo substituído na Eq. 3.2 fornece Ω_1 para os conjuntos. Portanto, as Eqs. 3.1 e 3.2 podem ser associadas à descrição qualitativa do conjunto de primitivas, uma vez que os parâmetros Ω_1 e $\Delta\Omega$ relacionam-se aos expoentes das funções GTOs através da Eq. 1.21b, que por sua vez definem a expansão dos orbitais atômicos.

Em vista das diferentes atribuições para as equações de regressão, prefere-se proceder a um tratamento separado das mesmas. As regressões Eq 3.1 e Eq. 3.2, são tratadas a seguir.

3.1.1) Comportamento dos Parâmetros de Discretização.

As Tabs. 3.1 e 3.2 dispõem os valores dos coeficientes a' , b' , a'' , b'' , seus respectivos desvios padrões (s), juntamente com o valor de R^2 , que é o coeficiente de correlação convencional, para cada regressão

De modo geral pode-se dizer que as equações estão bem ajustadas aos conjuntos de pontos. Os desvios padrões concentram-se na faixa de 0,1 a 2,0% do valor dos coeficientes

calculados no modelo de 1ª ordem. Os valores para R^2 também são satisfatórios.

Tabela 3.1: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.1 .

	a'	$s(a')$	b'	$s(b')$	R^2
H(² S)	-0,4219	0,0010	0,9218	0,0023	1,0000
He(¹ S)	-0,4495	0,0003	1,0486	0,0011	1,0000
Li(² S)	-0,5287	0,0055	1,3427	0,0139	0,9991
Be(¹ S)	-0,5223	0,0059	1,3273	0,0149	0,9990

$$R^2 = \frac{\sum(\hat{Y}_i - \bar{Y})}{\sum(Y_i - \bar{Y})} ; \quad s(\bar{a}) = (X'X)^{-1}s^2 ; \quad s^2 = \frac{\sum(\hat{Y}_i - Y_i)}{n-1}$$

onde $\hat{Y}_i$: valor predito pelo modelo, Y_i : valor otimizado, $\bar{Y}$: valor medio, X : Numero de Pontos

Tabela 3.2: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.2 .

	a''	$s(a'')$	b''	$s(b'')$	R^2
H(² S)	1,5542	0,0087	-2,5170	0,0012	0,9997
He(¹ S)	1,6598	0,0056	-1,8529	0,0009	0,9999
Li(² S)	1,3631	0,0306	-3,5412	0,0012	0,9960
Be(¹ S)	1,5063	0,0398	-3,0034	0,0050	0,9946

Definições de s e R^2 encontram-se na Tab. 3.1

A comparação dos valores de desvios padrões e R^2 entre as Tabs. 3.1 e 3.2 revela o maior grau de ajuste para a Eq. 3.2. Dois pontos positivos são retratados por esta constatação. O primeiro é o fato de $\Delta\Omega$ não carregar uma incerteza elevada, comparado a Ω_1 . Se a constatação fosse reversa, um desvio maior em $\Delta\Omega$ aumentaria ainda mais a incerteza em Ω_1 , uma vez que esse último depende do primeiro (Eq. 3.2). Dessa forma, durante a extrapolação dos parâmetros de discretização para um certo número de primitivas, quanto menor a incerteza no valor de $\Delta\Omega$, obtido na Eq. 3.1, menor será também a incerteza em Ω_1 .

O segundo aspecto positivo diz respeito à própria formulação do conjunto de primitivas. Através de testes realizados com esses sistemas atômicos, observa-se a maior sensibilidade da energia SCF em relação à variação em $\Delta\Omega$. A mesma observação é feita por Schmidt e Ruedenberg [23a], através do seu método de otimização, utilizando os parâmetros α e β . Tal sensibilidade pode ser explicada pelo efeito que o parâmetro $\Delta\Omega$ exerce nos termos Ω_i , através da Eq. 1.21a . Como $\Delta\Omega$ aparece multiplicado por $(i-1)$ nessa equação, o seu desvio padrão também é multiplicado pelo mesmo fator. Logo, Ω_6 possui uma incerteza maior que Ω_5 , pois o desvio padrão de $\Delta\Omega$ é adicionado 5 e 4 vezes respectivamente aos valores de Ω_i , ao passo que o desvio-padrão de Ω_1 contribui igualmente em ambos os casos. Portanto,

o menor desvio padrão em $\Delta\Omega$ reflete numa melhor formulação dos conjuntos de primitivas.

Em ambas as tabelas, observa-se que o grau de ajuste dos conjuntos de pontos à equação de regressão é mais ou menos similar entre os átomos que possuem elétrons na mesma camada de valência. Nota-se também que as regressões melhores ajustadas são aquelas dos elementos contendo apenas elétrons no orbital 1s. Essas constatações trazem indícios de que o aumento do número de elétrons no sistema tende a modificar as relações formuladas pelas Eqs. 3.1 e 3.2. No estudo dos sistemas com elétrons ocupando orbitais p , ter-se-á oportunidade de fundamentar melhor essa hipótese.

Os coeficientes a' e b' na Tab. 3.1, sugerem que os elementos contendo elétrons na mesma camada de valência partilhem de $\Delta\Omega$ semelhantes. Essa constatação parece atrelada ao aumento do número de elétrons no sistema. Pode-se concluir daí, que as funções primitivas possuem comportamento característico, onde o espaçamento entre os expoentes das funções de átomos com elétrons na mesma camada de valência segue um padrão de repetição semelhante.

Os coeficientes a'' e b'' da Tab. 3.2 possuem comportamentos interessantes, que podem ser relacionados ao raio dos átomos em questão e à completeza dos conjuntos de primitivas. Conforme exposto na introdução, deve-se observar a diminuição de $\Delta\Omega$, conforme o aumento do número de funções, de modo que quando esse parâmetro assumir valores menores que a unidade, o seu $\ln$ deve assumir valores negativos. De fato, o aumento de N implica em valores negativos de $\ln \Delta\Omega$, pois a' é sempre negativo (Tab. 3.1). Portanto, na situação em que o conjunto de primitivas tende a ser completo, ou seja para valores elevados de N , $\Delta\Omega$ é menor que 1, tendendo a zero à medida que N aumenta. Dessa forma, quanto maior o valor de a'' na Eq. 3.2, menor o valor de Ω_1 , pois $\ln \Delta\Omega$ é negativo quando N é grande. Portanto, no limite de $N \rightarrow \infty$, os coeficientes de regressão das Tabs. 3.1 e 3.2 demonstram que $\Delta\Omega \rightarrow 0$ e $\Omega_1 \rightarrow -\infty$, o que comprova matematicamente as tendências anteriormente definidas por Schmidt e Rudenberg [23a].

Durante a ocupação de uma mesma camada, espera-se a redução do raio atômico em uma mesma linha da tabela periódica. Nesse caso, existe a necessidade de melhorar-se a descrição da região interna. Verifica-se essa afirmação através do aumento no valor de b'' (Tab. 3.2), conforme aumenta a ocupação dos orbitais 1s e 2s, individualmente. Valores maiores de b'' implicam em valores maiores de Ω_1 , o que reflete numa região de valência mais contraída para He e Be, comparados respectivamente a H e Li. A diminuição observada no valor de b'' para H e Li, He e Be, está também de acordo com a expansão da nuvem eletrônica, que ocorre quando caminha-se no sentido do aumento do número atômico num mesmo grupo da tabela periódica.

Das Tabs. 3.1 e 3.2, retira-se a conclusão geral de ser possível desenvolver uma interpretação física e matemática para os coeficientes das equações de regressão, através da ocorrência de relações intrínsecas entre os valores de a' , b' , a'' , b'' e o número atômico do elemento a que se referem. Essas conclusões, se observadas para a ocupação de orbitais de simetria p , podem levar à generalização dos comportamentos dos parâmetros Ω_1 e $\Delta\Omega$ em termos do número atômico.

Discute-se adiante a interpretação e conseqüências oriundas da Eq. 3.3, que relaciona as diferenças de energias entre conjuntos consecutivos de funções primitivas.

3.1.2) Estudo do Comportamento de $\ln \Delta E$.

A Tab. 3.3 contém os coeficientes de regressão e seus respectivos desvios padrões para a Eq. 3.3. Observa-se, através dos valores de R^2 e desvios padrões dos coeficientes, o bom ajuste do modelo de 1ª ordem à regressão dos pontos. Porém, gráficos das diferenças entre valores calculados e valores previstos pela regressão, contra os valores previstos pela regressão fornecem uma distribuição parabólica característica para os sistemas de $H(^2S)$ e $He(^1S)$. Este comportamento sugere a formulação de modelos de 2ª ordem [24a].

Tabela 3.3: Valores dos Coeficientes de Regressão, Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.3.

	a	$s(a)$	b	$s(b)$	R^2	Teste F
$H(^2S)$	-0,8676	0,0224	-4,0817	0,2086	0,9954	12,8
$He(^1S)$	-0,8759	0,0173	-2,0787	0,1709	0,9970	232
$Li(^2S)$	-0,7429	0,0141	-0,5067	0,1847	0,9971	2,93
$Be(^1S)$	-0,7439	0,0141	0,1983	0,1749	0,9974	2,34

$$F = \frac{\left[\sum (\hat{Y}_i - Y_i)_{red}^2 - \sum (\hat{Y}_i - Y_i)_{comp}^2 \right] / r}{\sum (\hat{Y}_i - Y_i)_{comp}^2 / (n-p)}$$

red: modelo reduzido; comp: modelo completo.

Definições de s e R^2 encontram-se na Tab. 3.1

Os testes F [24b] listados na Tab. 3.3 referem-se à hipótese do modelo de 2ª ordem ser mais significativo na descrição da regressão dos pontos do que o modelo de 1ª ordem. Comparando-se os valores listados nesta tabela com o valor de $F(1,7,99) = 12,25$, observa-se que a regressão dos valores de $\ln \Delta E \times N$ para o átomo de He é melhor descrita pelo modelo de 2ª ordem. No caso do H, o modelo de 2ª ordem também é preferível, porém não pronunciadamente. Para os átomos de Li e Be não justifica-se estatisticamente a utilização do modelo de 2ª ordem em detrimento do modelo de 1ª ordem. O valor de teste F tabelado diz respeito a um intervalo de confiança de 99% com 1 e 7 graus de liberdade, relativos a diferença entre o número de coeficientes nos modelos de 1ª e 2ª ordens e aos graus de liberdade do modelo de 1ª ordem, respectivamente.

Existe, no entanto, uma razão matemática mais importante para escolher-se o modelo de regressão de 1ª ordem. Através da Eq. 3.3, observa-se que:

$$E_S - E_{S+1} = e^{[Sa+b]}$$

$$E_{S+1} - E_{S+2} = e^{[(S+1)a+b]}$$

$$E_{N-2} - E_{N-1} = e^{[(N-2)a+b]}$$

$$E_{N-1} - E_N = e^{[(N-1)a+b]}$$

Somando-se os termos à esquerda e à direita da igualdade, obtém-se a seguinte expressão:

$$E_N = E_S - e^{(Sa+b)} [1 + e^a + e^{2a} + \dots + e^{(N-S-1)a}] \quad (3.4)$$

Esta equação é capaz de fornecer o valor de energia SCF total para um sistema atômico descrito por N primitivas gaussianas. Ela é composta de um termo independente do número de primitivas, E_S , e de outro contendo os coeficientes a e b da Eq. 3.3.

3.1.2.1) Expressão para o Limite HF da Energia.

A Eq. 3.4 é de fundamental importância. No caso de obter-se um modelo de 1ª ordem bem ajustado, pode-se avaliar a energia SCF de um sistema descrito por N funções de base, tendo como ponto de partida as energias de outros três conjuntos de funções. Obviamente, os modelos formulados não possuem alto grau de ajuste, sendo necessário pois um maior número de pontos para formular a Eq. 3.3, e a partir dessa obter-se a Eq. 3.4.

Estudando-se a convergência da série imbutida na Eq. 3.4, por meio do critério de D'Lambert, conclui-se que esta é convergente quando o número de funções tende a infinito,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{U_{N+1}}{U_N} = e^a \quad (3.5)$$

uma vez que a assume sempre valores negativos e portanto seu exponencial será menor que a unidade. Nessa expressão (3.5), U_i corresponde aos termos sucessivos da série. Aplicando-se a equação que fornece a soma para séries infinitas convergentes, obtém-se a seguinte relação:

$$E_{\infty} = E_S - \frac{e^{(Sa+b)}}{1 - e^a} \quad (3.6)$$

O segundo termo à direita na Eq. 3.6 corrige a diferença existente entre os valores de limite HF e o calculado pelo processo auto-consistente, utilizando-se S primitivas GTO, otimizadas segundo a técnica MCG-DIO. Estabelecendo-se 10 e 13 funções primitivas para os sistemas do 1º e 2º períodos, obtém-se (Tab. 3.4) os valores para os termos de correção (2º termo à direita na Eq. 3.6), que são comparados às diferenças reais entre os cálculos auto-consistentes (E_S) e os fornecidos em [26b].

Apesar de percentualmente os valores listados na 1ª e 2ª colunas serem bastante diferentes, observa-se que ambos possuem a mesma ordem de grandeza, em cada sistema atômico. Conclui-se portanto, que o termo de correção para o limite HF, estabelecido na Eq. 3.6, fornece resultados confiáveis, no sentido de que é possível estabelecer o grau de precisão para os resultados de energia SCF total, obtidos pelo MCG-DIO, em relação aos resultados de

Tabela 3.4 : Correção para a Energia (u.a.) no Limite Hartree-Fock, Utilizando-se a Eq. 3.6 .

	Eq. 3.6	E(ot.) - E[26b]	Δ (E(Eq. 3.6) - E[26b])%
H(² S)	5,288 10 ⁻⁶	4,89 10 ⁻⁶	8,14
He(¹ S)	3,367 10 ⁻⁵	3,24 10 ⁻⁵	3,92
Li(² S)	7,347 10 ⁻⁵	7,58 10 ⁻⁵	-3,07
Be(¹ S)	1,466 10 ⁻⁴	1,45 10 ⁻⁴	1,10

limite HF para essa propriedade.

Na hipótese da Eq. 3.3 ter sido obtida analiticamente, a representaria uma taxa de variação de energia em relação ao número de primitivas GTO empregadas na expansão dos orbitais atômicos. Dessa forma, esse coeficiente seria identificado também com a taxa de convergência para a energia SCF total em termos do número de funções primitivas. Sustentada essa hipótese, o segundo termo à direita da Eq. 3.6 forneceria a correção necessária ao valor de E_S para atingir-se o limite HF, conforme listado na Tab. 3.4 .

Obtém-se portanto, uma forma de avaliar o limite Hartree-Fock fornecido pelo método da coordenada geradora em sua versão DIO, já que no limite de $N \rightarrow \infty$, o conjunto de primitivas tende a um conjunto completo [25]. Deve-se ressaltar que a Eq. 3.6 é obtida a partir de uma equação de regressão linear. Portanto, as diferenças observadas entre os resultados fornecidos por essa expressão e aqueles obtidos por cálculos auto-consistentes, podem ser atribuídas exclusivamente aos desvios intrínsecos à regressão linear.

Há, no entanto, uma restrição para utilizar-se a Eq 3.4. Como o coeficiente a possui um erro intrínseco à regressão, esse erro é propagado pela série através do fator exponencial, o que acumula erros no cálculo de E_N , levando a resultados ligeiramente distorcidos em relação aos valores reais.

Abaixo, apresentam-se alguns cálculos de energia para os sistemas atômicos de H a Be obtidos através da Eq. 3.4 , que são comparados aos valores obtidos a partir do cálculo auto-consistente com funções GTO otimizadas. Para H e He estima-se a energia do conjunto de 10 funções, e para Li e Be a energia do conjunto de 13 funções.

Tabela 3.5 : Resultados de Energia (u.a.) Estimados pela Eq. 3.4 e Obtidos Através da Otimização dos Parâmetros de Discretização.

	Conjunto	-E (Eq. 3.4)	-E(otim.)	Δ (E(Eq. 3.4) - E(otim.))
H(² S)	10s	0,49993782	0,49999511	5,729 10 ⁻⁵
He(¹ S)	10s	2,8612775	2,8616475	3,6995 10 ⁻⁴
Li(² S)	13s	7,4323647	7,4326499	2,8524 10 ⁻⁴
Be(¹ S)	13s	14,572424	14,572876	4,5276 10 ⁻⁴

Os resultados previstos pela Eq. 3.4 subestimam os resultados obtidos através do cálculo auto-consistente, onde os parâmetros Ω_1 e $\Delta\Omega$ são otimizados. Essas discrepâncias podem ser atribuídas ao acúmulo dos desvios em α na Eq. 3.4.

3.1.2.2) Saturação da Base.

A Eq. 3.3, como já mencionado, pode ser utilizada para estimar o número de funções necessárias à saturação da base. Estipulando-se por exemplo um valor de 10^{-8} como a diferença desejada entre cálculos consecutivos, pode-se estimar o número de funções que fornece essa diferença. Substituindo-se o valor de N na Eq. 3.1, obtém-se $\Delta\Omega$, que substituído na Eq. 3.2 fornece o valor de Ω_1 . Dessa forma, avaliam-se os parâmetros de discretização dos conjuntos de primitivas necessários à obtenção da energia SCF, cujo valor está saturado, em termos de primitivas s , até a oitava casa decimal.

A Tab. 3.6 apresenta os valores de energia calculados a partir do procedimento descrito acima. Listam-se também os valores de energia oriundos da otimização de Ω_1 e $\Delta\Omega$ e resultados envolvendo funções STOs otimizadas [26b].

Tabela 3.6: Resultados de Energia Total (u.a.) Estimados pela Eq. 3.4.

	Conjunto	-E(Eqs. 3.1, 3.2)	-E(otim.)	-E[26b]
H(² S)	18s	0,49999998	0,49999998	0,5*
He(¹ S)	19s	2,8616799	2,86167991	2,8616799
Li(² S)	25s	7,4327258	7,43272585	7,4327257
Be(¹ S)	26s	14,573023	14,5730231	14,573021

* *Experimental*

Não se observam diferenças relevantes entre as energias totais calculadas com os parâmetros Ω_1 e $\Delta\Omega$ obtidos pelas Eqs. 3.1 e 3.2, e aquelas calculadas via otimização Simplex. As diferenças concentram-se após a oitava casa decimal, o que sugere que a metodologia desenvolvida para estimar os valores de Ω_1 e $\Delta\Omega$ aplica-se satisfatoriamente nos casos em que o número de primitivas está próximo à saturação da base.

Os resultados de energias totais obtidos pelo MCG-DIO apresentam o mesmo nível de precisão que os resultados de Clementti e Roetti [26b], onde utilizam-se 5 e 6 funções do tipo STO. Apesar do elevado número de funções GTOs empregadas, as sistemáticas propostas para otimização e extrapolação dos parâmetros de discretização integral reduzem significativamente o custo computacional dos cálculos MCG-DIO.

Os resultados apresentados nesse sub-ítem e no anterior sugerem que existe interferência dos desvios inerentes às equações de regressão linear sobre os resultados obtidos pelas Eqs. 3.4 e 3.6. Isso é bastante razoável, uma vez que as Eqs. 3.4 e 3.6 são derivadas a partir de equações de regressão linear. Essas interferências mostram-se significativas, principalmente entre os resultados afixados nas Tabs 3.4 e 3.5. Nesses casos, no entanto, não há prejuízo

qualitativo para formular as conclusões que centram-se em estabelecer expressões matemáticas para o limite HF da energia total e para o grau de saturação dos conjuntos de primitivas.

No caso da utilização conjunta das informações contidas nas Eqs. 3.1, 3.2 e 3.3, obtêm-se resultados quantitativamente coerentes. Não se deve concluir com isso, que o aumento do número de funções GTO diminua os desvios nos coeficientes de regressão. O que ocorre quando extrapolam-se resultados para além do domínio dos pontos de regressão é justamente o aumento da incerteza nos coeficientes [24a]. O fato dos resultados de energia obtidos através de extrapolações serem idênticos aos do cálculo auto-consistente, relaciona-se ao elevado número de funções GTOs utilizadas, o que transporta a incerteza no cálculo e na extrapolação para além das casas decimais, que já contêm uma certa imprecisão numérica.

Com o objetivo de averiguar as relações entre os parâmetros formuladores da malha de funções primitivas e a carga total do sistema, procede-se no estudo de sistemas isoeletrônicos contendo entre 1 e 4 elétrons. A seguir, apresentam-se os resultados para esses sistemas.

3.2) Sistemas Isoeletrônicos:

Estuda-se o comportamento dos parâmetros Ω_1 e $\Delta\Omega$, utilizando-se na expansão dos orbitais atômicos 10 primitivas para os sistemas de 1 e 2 elétrons e 12 primitivas para os sistemas de 3 e 4 elétrons. Os conjuntos contendo 10 e 12 primitivas para os sistemas $H(^2S)$, $He(^1S)$ e $Li(^2S)$, $Be(^1S)$ fornecem valores de 10^{-4} e 10^{-5} para o segundo termo na Eq. 3.6, que representam ordens de grandeza para a saturação das energias totais desses sistemas, conforme agrupados.

Otimizam-se Ω_1 e $\Delta\Omega$ em termos da minimização da energia total dos sistemas catiônicos de He a Ne, formando-se assim um conjunto de sistemas isoeletrônicos, contendo 1 elétron. Os demais conjuntos são também formados a partir de 9 sistemas catiônicos. A parametrização do Simplex para otimização de Ω_1 e $\Delta\Omega$ dos cátions segue a mesma orientação fornecida para os átomos neutros (Apêndice A). As tabelas contendo os valores de Ω_1 e $\Delta\Omega$ para alguns cálculos envolvendo esses sistemas encontram-se afixadas no Apêndice B.

Construindo-se o gráfico de Ω_1 contra o logaritmo do número atômico (Z), observa-se novamente um comportamento bastante característico dos pontos, o que sugere a formulação da seguinte equação de regressão linear:

$$\Omega_1^{iso} = a \ln(Z^{iso}) + b \quad (3.7)$$

onde *iso* refere-se aos sistemas isoeletrônicos de $H(^2S)$, $He(^1S)$, $Li(^2S)$, $Be(^1S)$. A Tab. 3.7 contém os coeficientes de regressão, desvios padrões, R^2 e teste F para a hipótese do modelo de 2ª ordem ser estatisticamente mais significativo que o modelo de 1ª ordem [24b].

Esses resultados contemplam aqueles observados na Tab. 3.3, no sentido de que o melhor ajuste das regressões fica por conta dos sistemas contendo 1 e 2 elétrons. Nos sistemas contendo elétrons no orbital 2s, o modelo de 2ª ordem foi suficiente para corrigir as distorções

Tabela 3.7 : Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.7 .

	a	$s(a)$	b	$s(b)$	R^2	Teste F
H(2S)	2,0000	0,0001	-2,5827	0,0001	1,0000	<0,01
He(1S)	2,2218	0,0173	-3,1945	0,0346	0,9996	168
Li(2S)	2,6602	0,0574	-5,9980	0,1105	0,9977	111
Be(1S)	2,8564	0,0721	-6,5931	0,1442	0,9975	93

Definições de s e R^2 encontram-se na Tab. 3.1 e teste F na Tab. 3.3

do modelo de 1ª ordem, conforme revelam os valores de teste F, que verifica a hipótese do modelo de 2ª ordem ser estatisticamente mais significativo que o modelo de 1ª ordem [24b].

Ao longo de uma mesma série isoeletrônica, deve-se observar a contração da nuvem eletrônica, conforme aumenta o valor de Z , o que implica também no aumento de Ω_1 . Portanto, os valores de a estão de acordo com essa interpretação, uma vez que a mede a taxa de variação de Ω_1^{iso} em relação a LnZ^{iso} .

Observa-se a boa previsão por parte dos modelos formulados para os valores de Ω_1 dos átomos neutros, em cada série isoeletrônica, o que pode ser confirmado comparando-se os resultados obtidos pela Eq. 3.7 e aqueles afixados no Apêndice B. Da mesma forma, obtém-se para o $Li^- (^1S)$ o valor de Ω_1 , através da equação de regressão do sistema isoeletrônico do Be. Esses valores de Ω_1 são obtidos a partir da substituição simples de LnZ na equação do sistema isoeletrônico em questão. Por exemplo, desejando-se conhecer Ω_1 de $Li^- (^1S)$ para um conjunto de 12 primitivas, basta substituir $Ln3$ na Eq. 3.7 com valores de a e b do sistema de Be. O valor de $\Delta\Omega$ pode ser avaliado através da tendência observada entre os $\Delta\Omega$ para o sistema de 4 elétrons.

Abaixo, listam-se os valores de Ω_1 previstos pela extrapolação da Eq. 3.7 e $\Delta\Omega$, baseando-se na tendência observada para esse parâmetro entre os sistemas catiónicos, bem como a energia SCF e os respectivos valores otimizados, para minimização da energia total do ânion.

Tabela 3.8: Valores Extrapolados e Otimizados de Ω_1 , $\Delta\Omega$ e Energia Total (u.a.) para $Li^- (^1S)$; Conjunto (12s).

	Ω_1	$\Delta\Omega$	-E(MCG-DIO)	$\Delta E (E(MCG-DIO)-E([26b])$
Eq. 3.7	-3,9313	1,0514	7,42529548	$2,9344 \cdot 10^{-3}$
Otimiz.	-4,4672	1,1013	7,42782128	$4,086 \cdot 10^{-4}$

Observa-se uma grande diferença entre o valor otimizado de Ω_1 e o previsto pela Eq. 3.7. Isso sugere que os modelos descritos pelos sistemas isoeletrônicos funcionam no caso de cátions e na extrapolação do respectivo átomo neutro. Assim sendo, os padrões de comportamento dos parâmetros Ω_1 e $\Delta\Omega$ parecem relacionar-se à presença de cargas positivas e

negativas no sistema.

Partindo-se de uma nuvem eletrônica altamente contraída no sistema $Al^{+9}(^1S)$, observa-se a expansão da mesma conforme diminuição do número atômico e da carga efetiva, até atingir-se o átomo neutro $Be(^1S)$. Esse comportamento associa-se também à diminuição da eletronegatividade nos sistemas positivamente carregados. No caso do ânion $Li^{-}(^1S)$, a presença de densidade de carga negativa modifica a tendência de expansão da nuvem eletrônica, que apesar de presente, não segue a mesma lógica de distribuição de cargas dos sistemas catiônicos.

A diminuição do valor otimizado de Ω_1 indica a necessidade de melhorar-se a descrição da região de valência. Simultaneamente, o aumento no valor de $\Delta\Omega$ reflete a melhoria na descrição da região de caroço. Deve-se atentar para o fato da diferença entre os valores extrapolados (Eq. 3.7) e otimizados de Ω_1 ser bastante próxima do valor de $\Delta\Omega$, o que indica a necessidade de inclusão de uma função difusa, que siga a mesma tendência no espaçamento. Esse resultado sugere uma nova forma de descrever-se o conjunto de base para sistemas aniônicos.

O interesse nesse tipo de estudo concentra-se no reconhecimento de relações entre a formulação do conjunto de primitivas de um determinado sistema atômico e a presença de carga no mesmo. A partir desse reconhecimento, pode-se tentar transferir o comportamento dos conjuntos de base para sistemas moleculares. Essa transferência pode ser baseada nos valores de análise populacional, como a de Mulliken, ou qualquer outro critério que avalie a carga líquida do elemento no sistema molecular. O valor dessa carga líquida forneceria supostamente o número atômico efetivo do elemento no sistema. Esse valor poderia ser interpolado à Eq. 3.7, estimando-se assim o conjunto de base para o elemento contendo a carga líquida observada.

Outra metodologia que pode ser desenvolvida baseia-se no estudo do elemento variando-se a carga no mesmo, incluindo sistemas catiônicos, neutros e aniônicos. Aplicou-se essa metodologia no estudo do sistema de Li, sem que se observasse um comportamento característico para os parâmetros Ω_1 e $\Delta\Omega$. Num certo sentido, esses resultados contemplam a hipótese de que o comportamento dos parâmetros, que definem os conjuntos de primitivas atômicos, é fortemente dependente da carga total sobre esses sistemas.

4) Sistemas Atômicos Contendo de 5 a 18 elétrons.

No estudo de sistemas atômicos contendo mais de 4 elétrons é necessário incluírem-se funções do tipo p . Tais funções são responsáveis pela descrição dos elétrons que ocupam os orbitais com simetria direcional, associados ao número quântico secundário de valor 1. Particularmente, a inclusão de funções p aumenta o número de expoentes a serem otimizados, caso não se imponha a restrição dos seus valores serem iguais aos valores dos expoentes das funções tipo s . Embora a eficiência computacional diminua quando a restrição não é imposta,

os resultados obtidos nessas condições são mais coerentes, uma vez que a natureza física dos elétrons ocupando orbitais de simetrias diferentes é bastante distinta. Apesar da semelhança na representação da parte radial desses orbitais atômicos, cálculos preliminares revelam a necessidade de considerar-se os expoentes das simetrias s e p distintos, de modo que os resultados de energia SCF total sejam melhor reproduzidos.

Nesse trabalho, opta-se pela relaxação das restrições, sendo portanto necessária a otimização de mais dois parâmetros Ω_1 e $\Delta\Omega$ referentes à simetria p . Procede-se também na otimização simultânea dos parâmetros, de modo que não sejam impostas novas restrições ao sistema. Portanto, o Simplex nessa situação é representado por uma figura quadrimensional de cinco vértices, que deve varrer uma hiperfície na direção de mínimo de energia.

A essa altura, levantam-se algumas questões sobre o comportamento da energia e dos parâmetros da coordenada geradora, em função do número de funções utilizadas, conforme observa-se através das Eqs. 3.1, 3.2 e 3.3. Por exemplo, na avaliação de $Ln\Delta E$, existem agora três possibilidades distintas para definir-se ΔE :

i) Fixando-se o número de funções s e variando-se o número de funções p :
 $\Delta E_{n,m}^p = E_{n,m} - E_{n,m+1}$;

ii) Fixando-se o número de funções p e variando-se o número de funções s :
 $\Delta E_{n,m}^s = E_{n,m} - E_{n+1,m}$;

iii) Variando-se os números de ambos os tipos de funções: $\Delta E_{n,m}^{s,p} = E_{n,m} - E_{n+1,m+1}$;

Qual tipo de relação espera-se obter para cada definição de $Ln\Delta E$? Observa-se dependência de $Ln\Delta E^p$ em relação ao número de funções do tipo s , e vice-versa? Quanto aos parâmetros Ω_1 e $\Delta\Omega$, a situação complica-se ainda mais. Como se deve estabelecer a relação entre $\Delta\Omega$ e o número de pontos para cada simetria? Observa-se dependência entre Ω_1 e/ou $\Delta\Omega$ de diferentes simetrias?

Antes de entrar-se no mérito dessas questões, deve-se resgatar uma observação muito importante oriunda do estudo de sistemas contendo até 4 elétrons. Observa-se ali, a forte dependência entre o número de funções necessárias à saturação da base e o número de elétrons presentes nos sistemas, conforme discutido na seção 3.1.2. Em função disso, opta-se por promover o tratamento diferenciado entre os sistemas H, He e Li, Be, em termos do número de funções empregadas na avaliação de ΔE , Ω_1 e $\Delta\Omega$. Surge então uma dúvida quanto ao tratamento dos átomos contendo elétrons em orbitais p . A pergunta que cabe é: deve-se proceder como anteriormente, aumentando-se o número de funções empregadas nos cálculos, conforme aumento da ocupação dos orbitais? A resposta deve necessariamente contemplar a eficiência computacional. Obviamente, a sistemática empregada no planejamento dos cálculos envolvendo sistemas de até 4 elétrons não pode ser utilizada nesse contexto, pois isso inviabilizaria o estudo do 3º período atômico.

De modo a contornar esses problemas, promove-se um estudo mais extenso sobre os sistemas $B(^2P)$ e $Ne(^1S)$, envolvendo cálculos com 36 e 80 conjuntos de primitivas, respectivamente. Após isso, procura-se balancear o custo computacional e a boa representação das regressões, através do número de primitivas empregadas. Dessa forma, podem-se planejar cálculos para os demais átomos dos 2º e 3º períodos no estado fundamental.

4.1) Átomos Neutros.

4.1.1) Metodologia.

Os sistemas $B(^2P)$ e $Ne(^1S)$ são adotados como objetos de investigação preliminar devido à diferença no número de ocupação do sub-nível p . No primeiro sistema, otimizam-se Ω_1 e $\Delta\Omega$ para os seguintes conjuntos de funções:

10,2	10,3	10,4	10,5	10,6	10,7
11,2	11,3	11,4	11,5	11,6	11,7
12,2	12,3	12,4	12,5	12,6	12,7
13,2	13,3	13,4	13,5	13,6	13,7
14,2	14,3	14,4	14,5	14,6	14,7
15,2	15,3	15,4	15,5	15,6	15,7

onde o primeiro número representa a quantidade de funções do tipo s e o segundo a quantidade de funções do tipo p empregadas.

Denota-se esse planejamento de cálculo por $\{S(10-15), P(2-7)\}$. Dessa forma, o sistema $Ne(^1S)$ é estudado empregando-se um conjunto de cálculos $\{S(5-14), P(3-10)\}$, o que fornece uma matriz semelhante à apresentada acima, contendo 10 linhas e 8 colunas.

A cada elemento dessas matrizes corresponde um valor de energia SCF. Esse valor é denotado por $E_{n,m}$ ou $E_{s,p}$, onde n ou s corresponde ao número de funções do tipo s , e m ou p corresponde ao número de funções do tipo p empregadas. Seguindo-se esse raciocínio, obtêm-se matrizes referentes a Ω_1^s , Ω_1^p , $\Delta\Omega^s$ e $\Delta\Omega^p$, onde o sobrescrito refere-se ao tipo de função GTO.

Retornando-se às proposições do cálculo de ΔE descritas na introdução, obtém-se para a proposição i) uma matriz de ΔE^p , a partir das diferenças entre os valores de $E_{s,p}$ numa mesma linha, ou seja: fixa-se o número de funções tipo s , calculando-se a diferença de energia entre conjuntos sucessivos de funções p , obtendo-se o arranjo:

$\Delta E_{10,2}^p$	$\Delta E_{10,3}^p$	$\Delta E_{10,4}^p$	$\Delta E_{10,5}^p$	$\Delta E_{10,6}^p$
$\Delta E_{11,2}^p$	$\Delta E_{11,3}^p$	$\Delta E_{11,4}^p$	$\Delta E_{11,5}^p$	$\Delta E_{11,6}^p$
$\Delta E_{12,2}^p$	$\Delta E_{12,3}^p$	$\Delta E_{12,4}^p$	$\Delta E_{12,5}^p$	$\Delta E_{12,6}^p$
$\Delta E_{13,2}^p$	$\Delta E_{13,3}^p$	$\Delta E_{13,4}^p$	$\Delta E_{13,5}^p$	$\Delta E_{13,6}^p$
$\Delta E_{14,2}^p$	$\Delta E_{14,3}^p$	$\Delta E_{14,4}^p$	$\Delta E_{14,5}^p$	$\Delta E_{14,6}^p$
$\Delta E_{15,2}^p$	$\Delta E_{15,3}^p$	$\Delta E_{15,4}^p$	$\Delta E_{15,5}^p$	$\Delta E_{15,6}^p$

A matriz ΔE^p contém um número a menos de colunas que a matriz $E_{s,p}$, o que é resultado da operação de subtração entre valores sucessivos de $E_{n,m}$ numa mesma linha. Da mesma maneira, obtém-se ΔE^s contendo um número a menos de linhas, a partir da proposição ii).

Logo, a proposição iii) para $\Delta E^{s/p}$ fornece matrizes com um número a menos de colunas e linhas. Para cada uma dessas proposições, pode-se associar um domínio representado pelos números de funções, em cada simetria, relativos aos primeiros valores de energia no cálculo dos diferentes ΔE . Os gráficos desse domínio, número de funções s e p , contra a imagem, valor de $\text{Ln } \Delta E$ são apresentados a seguir, para o caso do sistema $\text{Ne}(^1\text{S})$.

Observam-se comportamentos bastante característicos para as superfícies desses gráficos. Em termos de regressões, pode-se concluir que as proposições i) e ii) fornecem conjuntos de pontos bem ajustados para um modelo linear de 1ª ordem, enquanto a proposição iii) possui um comportamento tipo hiperbólico. Portanto, surge a possibilidade de sistematizar-se o estudo do comportamento de $\text{Ln } \Delta E^s$ e $\text{Ln } \Delta E^p$ em função do número de primitivas s e p , através de modelos de regressão linear contendo duas variáveis independentes.

No tratamento dos parâmetros formuladores dos conjuntos de primitivas, segue-se a mesma metodologia descrita para os sistemas de 1 a 4 elétrons. Desta feita, fixa-se o número de funções de uma certa simetria, variando-se o número de funções da outra, procedendo-se assim no estudo do comportamento de $\text{Ln } \Delta \Omega^{s/p} \times \text{Ln } N^{s/p}$ e $\Omega_1^{s/p} \times \text{Ln } \Delta \Omega^{s/p}$.

Testes preliminares indicam regularidade nos valores otimizados dos parâmetros de discretização para cada simetria, conforme a variação do número de primitivas em uma certa simetria. O que em outras palavras significa dizer que os valores de Ω_1^s ou Ω_1^p e $\Delta \Omega^s$ ou $\Delta \Omega^p$ são muito semelhantes entre si, conforme a variação do número de primitivas p ou s numa determinada linha ou coluna. Desta forma, opta-se por formular regressões para cada simetria em particular, sem envolver os parâmetros de discretização da outra simetria, o que simplifica a interpretação dos resultados.

Estudam-se os sistemas atômicos de C, N, O e F no estado fundamental para um conjunto de cálculos {S(7-10), P(4-7)}, totalizando uma matriz domínio quadrada de ordem 4, para cada sistema. Empregam-se para os sistemas de Na-Ar, também no estado fundamental, conjuntos de cálculos {S(8-11), P(5-8)}.

4.1.2) Comportamento de $\text{Ln } \Delta E^{s/p}$:

As equações de regressão obtidas através das proposições i) e ii) (Pág. 34) podem ser formuladas da seguinte maneira:

$$\text{Ln } \Delta E^p = b_0 + b_1 N + b_2 M \quad (3.8a)$$

$$\text{Ln } \Delta E^s = c_0 + c_1 N + c_2 M \quad (3.8b)$$

onde N e M representam o número de funções do tipo s e p , respectivamente, e os termos $\Delta E^{s/p}$ encontram-se definidos na Pág. 34. Os valores de b e c para os átomos do 1º período, juntamente com a variância total do modelo de 1ª ordem e o teste F para a hipótese do modelo de 2ª ordem ser estatisticamente mais significativo que o modelo de 1ª ordem, encontram-se listados nas Tabs. 3.9 e 3.10. As diferenças de energia entre cálculos sucessivos

Figura 3.3a

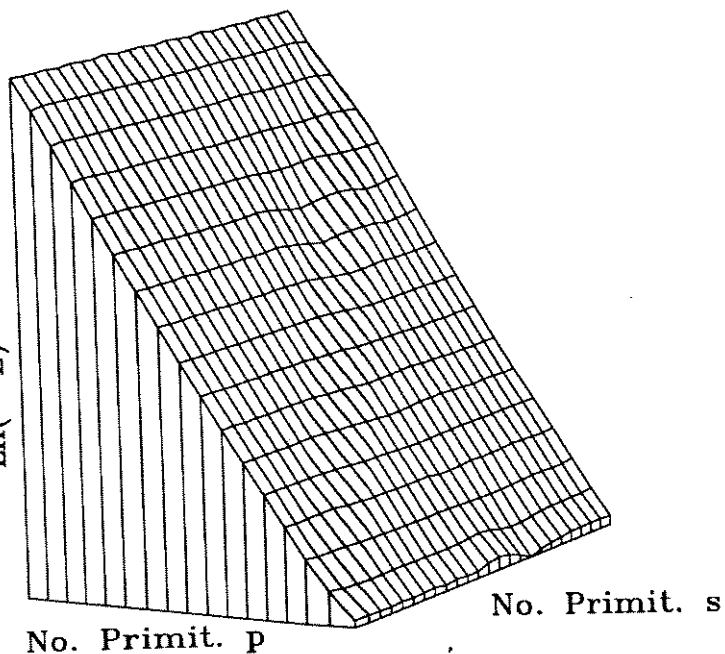


Figura 3.3b

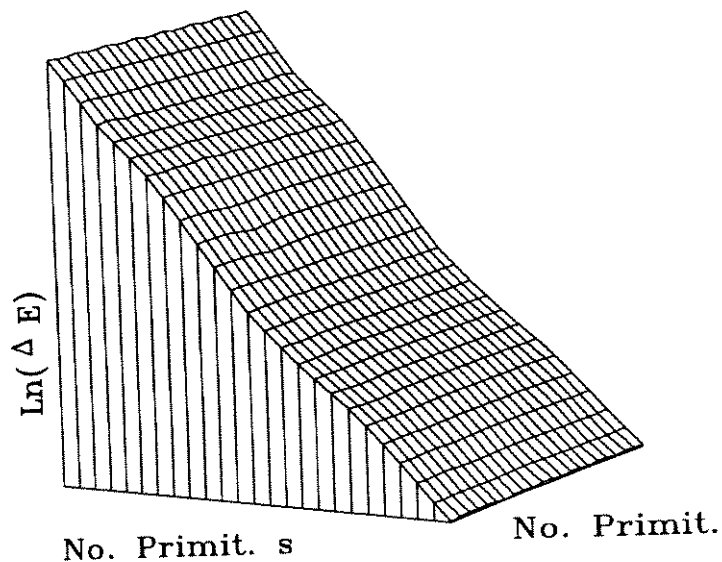
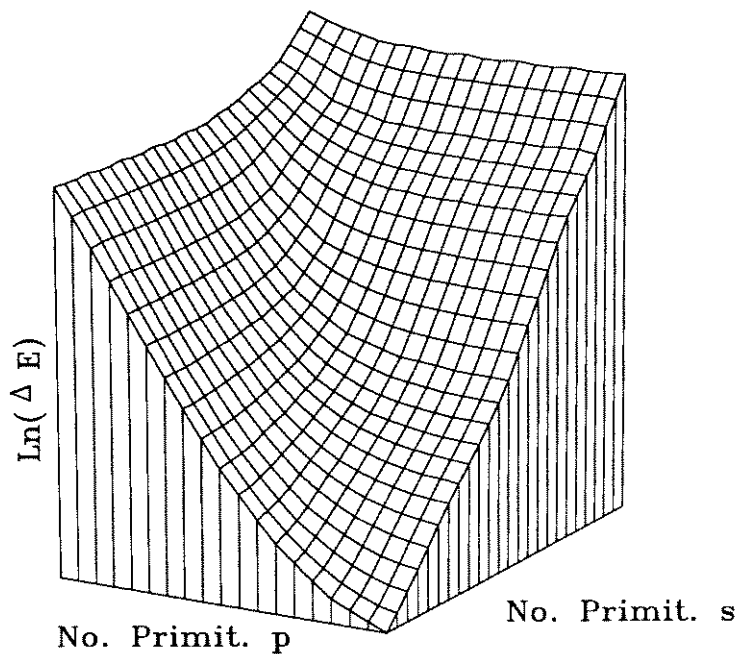


Figura 3.3c



Figuras 3.3: Dependência de $\text{Ln} \Delta E$ com o número de primitivas GTOs do tipo s e p , segundo as proposições i) - Fig. 3.3a ; ii) - Fig. 3.3b ; iii) - Fig. 3.3c .

em ambas as simetrias estão no intervalo de 10^{-2} e 10^{-3} u.a. .

Tabela 3.9: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.8a; 2º período.

	b_0	b_1	b_2	s_T^2	R^2	Teste F
B(² P)	-1,4338	0,0004	-1,3066	0,0016	0,9996	27,3
C(³ P)	-0,3806	0,0008	-1,2820	0,0002	0,9999	15,3
N(⁴ S)	0,4005	0,0015	-1,2799	0,0002	0,9999	11,5
O(³ P)	1,0150	0,0018	-1,2685	0,0001	1,0000	21,0
F(² P)	1,5096	0,0021	-1,2602	0,0001	1,0000	4,7
Ne(¹ S)	1,6217	-0,0006	-1,1788	0,0081	0,9980	157

Definições de s e R^2 encontram-se na Tab. 3.1 e teste F na Tab. 3.3

Tabela 3.10: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.8b; 2º período.

	c_0	c_1	c_2	s_T^2	R^2	Teste F
B(² P)	0,4907	-0,7347	0,0003	0,0048	0,9960	9.1
C(³ P)	3,2256	-0,9977	-0,0002	0,0006	0,9999	$>10^3$
N(⁴ S)	3,5392	-0,9978	-0,0001	0,0005	0,9999	80
O(³ P)	3,7857	-0,9945	-0,0004	0,0003	1,0000	49
F(² P)	4,0000	-0,9911	-0,0007	0,0003	1,0000	1
Ne(¹ S)	2,9073	-0,8201	-0,0014	0,0170	0,9964	30

Definições de s e R^2 encontram-se na Tab. 3.1 e teste F na Tab. 3.3

Da Tab. 3.9, observa-se que b_0 e b_2 possuem comportamentos semelhantes aos observados para a e b no caso dos sistemas contendo apenas elétrons em orbitais s , ou seja, aumento dos valores de b_2 e b_0 conforme aumento do número atômico, sendo a variação em b_0 maior que em b_2 . A mesma observação é obtida para ΔE^s , na Tab. 3.10, o que indica a necessidade de aumentar-se o número de primitivas, quando deseja-se promover a saturação da base em ambas as simetrias, conforme aumenta o número atômico. Deve-se observar que para a mesma faixa de funções tipo s empregadas (7-10) nos sistemas de C(³P) a F(²P), os coeficientes b_2 e c_1 possuem variações menos acentuadas, sendo esse último praticamente constante.

Observa-se de modo geral que os conjuntos de regressões lineares são bem ajustados ao modelo de 1ª ordem. No entanto, os modelos de 2ª ordem são estatisticamente mais confiáveis que os de 1ª ordem, com exceção apenas dos sistemas F(²P) em ambas as simetrias e B(²P) na simetria s . O teste F para 1 e 13 graus de liberdade no intervalo de confiança de 99% é $F(1,13,99) = 5,74$. Os valores maiores de variância total e menores de R^2 para os sistemas B(²P) e Ne(¹S) refletem o fato de utilizarem-se conjuntos contendo maior número de pontos

para o cálculo de suas regressões.

Observa-se também a pequena participação do número de funções relativas à simetria mantida fixa no cálculo de $\Delta E^{s/p}$. Na Tab. 3.9, b_1 (relativo à simetria s) possui baixos valores, enquanto na Tab. 3.10 observa-se o mesmo para os coeficientes c_2 . A participação do número de funções p no cálculo de $\ln \Delta E^s$ é menor que a do número de funções s no cálculo de $\ln \Delta E^p$. Essa constatação implica na pequena interferência de funções de uma simetria na avaliação do número de funções necessárias à saturação da outra simetria.

As Tabs. 3.11 e 3.12 relatam b e c para os átomos do 3º período, relativos a Eqs. 3.8a e 3.8b, respectivamente. As diferenças de energia entre cálculos sucessivos nas simetrias s e p encontram-se no intervalo de 10^{-1} a 10^{-2} u.a. . Esses sistemas apresentam comportamento bastante distinto em relação aos do 2º período, principalmente no que refere-se à validade dos modelos de regressão de 2ª ordem. O caso da simetria s é o mais crítico, onde observa-se que somente o modelo 2ª ordem é capaz de descrever satisfatoriamente a regressão de pontos.

Tabela 3.11: Valores dos Coeficientes de Regressão, Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.8a; 3º período.

	b_0	b_1	b_2	s_f^2	R^2	Teste F
Na(² S)	1,8120	-0,0079	-1,1982	0,0008	0,9994	77
Mg(¹ S)	1,9282	-0,0043	-1,2026	0,0009	0,9993	178
Al(² P)	2,8809	-0,0062	-0,9647	0,0004	0,9995	16
Si(³ P)	3,2864	0,0023	-0,9988	0,0001	0,9999	20
P(⁴ S)	3,5596	-0,0003	-1,0168	0,0002	0,9998	5
S(³ P)	3,7720	0,0007	-1,0181	0,0009	0,9990	129
Cl(² P)	3,9735	-0,0015	-1,0181	0,0016	0,9984	728
Ar(¹ S)	4,1304	0,0016	-1,0212	0,0018	0,9980	365

Definições de s e R^2 encontram-se na Tab. 3.1 e teste F na Tab. 3.3

O modelo de 1ª ordem representa satisfatoriamente as regressões de $\ln \Delta E^p$ x (E^s x E^p). O valor tabelado de 5,74 para o teste F(3,13,99) indica que o modelo de 2ª ordem é estatisticamente mais apropriado à descrição do conjunto de pontos do que o modelo de 1ª ordem. Nesse caso a única exceção é o P(⁴S) na simetria s .

As tendências observadas em b_2 e c_1 no 2º período apresentam-se invertidas para o 3º período. Os outros coeficientes possuem o mesmo comportamento observado no 2º período, acentuando-se as participações das simetrias s e p nos cálculos de $\ln \Delta E^p$ e $\ln \Delta E^s$, respectivamente. Particularmente, os sistemas Na(²S) e Mg(¹S) destoam dos demais elementos do 3º período, no que se refere ao coeficiente b_2 . Esse fato pode ser relacionado ao número constante de elétrons na ocupação da simetria p , o que elimina os efeitos do incremento de elétrons sobre esse coeficiente, que ocorre entre os demais elementos desse período. Já o coeficiente c_1 , que tem comportamento praticamente constante entre os elementos do 2º período, diminui conforme aumento do número atômico. No entanto, entre os sistemas Na(²S) e Mg(¹S), cujos modelos de 1ª ordem está bem adaptado à regressão dos pontos, esse

Tabela 3.12: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.8b; 3º período.

	c_0	c_1	c_2	s_T^2	R^2	Teste F
Na(² S)	2,5660	-0,6076	-0,0006	0,0031	0,9906	>10 ³
Mg(¹ S)	2,7292	-0,6056	-0,0004	0,0022	0,9934	>10 ³
Al(² P)	3,0155	-0,6282	-0,0041	0,0058	0,9838	393
Si(³ P)	3,5065	-0,6758	-0,0017	0,0157	0,9627	>10 ³
P(⁴ S)	4,0469	-0,7275	0,0005	0,0177	0,9637	>10 ³
S(³ P)	4,5768	-0,7766	0,0014	0,0154	0,9726	991
Cl(² P)	5,4750	-0,8542	-0,0183	0,0131	0,9776	469
Ar(¹ S)	5,4138	-0,8492	0,0027	0,0098	0,9849	356

Definições de s e R^2 encontram-se na Tab. 3.1 e teste F na Tab. 3.3

coeficiente não apresenta a tendência observada entre os sistemas de Al(²P) a Ar(¹S), que possuem ajuste pobre para o modelo de 1ª ordem.

Portanto, a menos da exceção no preenchimento do sub-nível p entre Na(²S) e Mg(¹S) e também do fraco ajuste do modelo de 1ª ordem para os sistemas de Al(²P) a Ar(¹S), que pode ser atribuído ao reduzido número de primitivas empregadas nos cálculos auto-consistentes, os comportamentos dos coeficientes de regressão para a Eq. 3.8b, envolvendo os elementos do 3º período, são semelhantes aos observados entre os elementos do 1º período.

Examinando-se o conjunto dos átomos de B a Ar, observa-se que o aumento do número atômico está relacionado à diminuição da capacidade do modelo de 1ª ordem em descrever a proposição ii) (Pág. 34). Observa-se também a necessidade de aumentar-se o número de primitivas de modo a obter-se o grau de saturação adequado para cada simetria. Como o planejamento dos cálculos para os sistemas do 2º e 3º períodos não foi semelhante, não se pode afirmar que o aumento do número atômico prejudique a adequação dos pontos ao modelo de regressão de 1ª ordem, uma vez que os valores de $\Delta E^{s/p}$ para o 2º período são em média uma ordem de grandeza menor que os do 3º período. Portanto, seria necessário trabalhar-se na mesma faixa de $\Delta E^{s/p}$ para certificar-se de que haja algum efeito do número atômico sobre as proposições.

Retomando-se a idéia envolvida na obtenção da Eq. 3.4, pode-se obter a partir das Eqs. 3.8a e 3.8b, as seguintes expressões:

$$E_{S,M} = E_{S,P} - e^{(b_0+b_1S+b_2P)} [1 + e^{b_2} + e^{2b_2} + \dots + e^{(M-P-1)b_2}] \quad (3.9a)$$

$$E_{N,P} = E_{S,P} - e^{(c_0+c_1S+c_2P)} [1 + e^{c_2} + e^{2c_2} + \dots + e^{(M-P-1)c_2}] \quad (3.9b)$$

que possuem a mesma estrutura da Eq. 3.4, a menos da inclusão da nova variável número de funções s/p . Da mesma forma, as séries dessas equações são convergentes, o que pode ser verificado através do teste de D'Lambert.

As equações acima possuem a mesma limitação que a Eq. 3.4, onde os desvios observados nos parâmetros b_2 e c_2 inviabilizam a obtenção de valores confiáveis para $E_{s,m}$ e $E_{n,p}$. Observa-se que não se obtém um valor de extrapolação simultânea de M e $N \rightarrow \infty$, para a energia SCF total, uma vez que os valores de s e p são fixos. Somente a regressão linear sobre a proposição iii) (Pág. 34) poderia fornecer uma expressão capaz de avaliar o possível limite HF para a energia SCF total. Como o comportamento da superfície na Fig. 3.3c é hiperbólico, a regressão linear para a proposição iii) não possui confiabilidade estatística.

Apresentam-se a seguir os resultados de energia SCF para os cálculos contendo 15 funções tipo s e 9 funções tipo p (15s,9p) envolvendo átomos de B a Ne, bem como os cálculos (16s,10p) para os átomos de Na a Ar. Os valores de ΔE para ambas as simetrias situam-se em 10^{-4} u.a. para os cálculos do 2º período, e 10^{-3} u.a. para cálculos do 3º período. Os resultados são comparados aos cálculos de Clementi e Roetti [26b].

Tabela 3.13: Energia SCF Total (u.a.) de Conjuntos (15s,9p); 2º período.

	-E (MCG-DIO)	-E [26b]	ΔE (E(MCG-DIO)-E[26b])
B(² P)	24,528995	24,529057	$6,2 \cdot 10^{-5}$
C(³ P)	37,688509	37,688612	$1,04 \cdot 10^{-4}$
N(⁴ S)	54,400758	54,400924	$1,66 \cdot 10^{-4}$
O(³ P)	74,809146	74,809370	$2,24 \cdot 10^{-4}$
F(² P)	99,408993	99,409300	$3,07 \cdot 10^{-4}$
Ne(¹ S)	128,54663	128,54705	$4,2 \cdot 10^{-4}$

Tabela 3.14: Energia SCF Total (u.a.) de Conjuntos (16s,10p); 3º período.

	-E (MCG-DIO)	-E [26b]	ΔE (E(MCG-DIO)-E[26b])
Na(² S)	161,85776	161,85890	$1,14 \cdot 10^{-3}$
Mg(¹ S)	199,61330	199,61461	$1,31 \cdot 10^{-3}$
Al(² P)	241,87363	241,87668	$3,05 \cdot 10^{-3}$
Si(³ P)	288,85094	288,85431	$3,37 \cdot 10^{-3}$
P(⁴ S)	340,71488	340,71869	$3,81 \cdot 10^{-3}$
S(³ P)	397,50017	397,50485	$4,68 \cdot 10^{-3}$
Cl(² P)	459,47651	459,48187	$5,36 \cdot 10^{-3}$
Ar(¹ S)	526,81105	526,81739	$6,34 \cdot 10^{-3}$

Utilizando-se as equações de regressão 3.8a e 3.8b, através das Tabs. 3.9 - 3.12, estima-se o valor de $\Delta E^{s/p}$ associado ao número de funções utilizadas nos cálculos acima. No caso do 2º período, esses valores encontram-se uma ordem de grandeza abaixo dos valores de diferença entre os cálculos de [26b] e os resultados desta tese. Isso significa que o aumento de uma função primitiva em cada sistema produzirá a diminuição das diferenças entre cálculos MCG-DIO e os cálculos de Clementi e Roetti [26b] em uma ordem de grandeza. Portanto, as Eqs. 3.8a e 3.8b são capazes de fornecer uma boa estimativa da quantidade de funções

necessárias à obtenção de valores de energia SCF coincidentes, até determinada casa decimal, com os resultados de Clementi e Roetti [26b]. A mesma conclusão pode ser formulada para os átomos do 3º período, sendo que nesses as diferenças aumentam em uma ordem de grandeza.

Baseando-se nesse critério, associado ao grau de saturação dos conjuntos em cada simetria, otimizam-se conjuntos (11s,7p) para os elementos do 2º período, onde o valor de $\Delta E^{s/p}$ é da ordem de 10^{-3} u.a. Os valores de $\Omega_1^{s/p}$, $\Delta\Omega^{s/p}$ e energia SCF total para esses conjuntos, bem como (15s,9p) (2º período) e (16s,10p) (3º período) encontram-se no Apêndice B.

De modo geral, pode-se afirmar que os resultados apresentados nas Tabs. 3.13 e 3.14 são de boa qualidade. Cálculos otimizando simultaneamente um grande número de expoentes GTOs, conjuntos (15s,10p) para o 2º período e (17s,12p) para o 3º período fornecem valores menores de energia SCF [27a,b], cujas diferenças em relação aos resultados desta tese encontram-se, na maior parte dos casos, abaixo do nível de precisão química (1,6 mH).

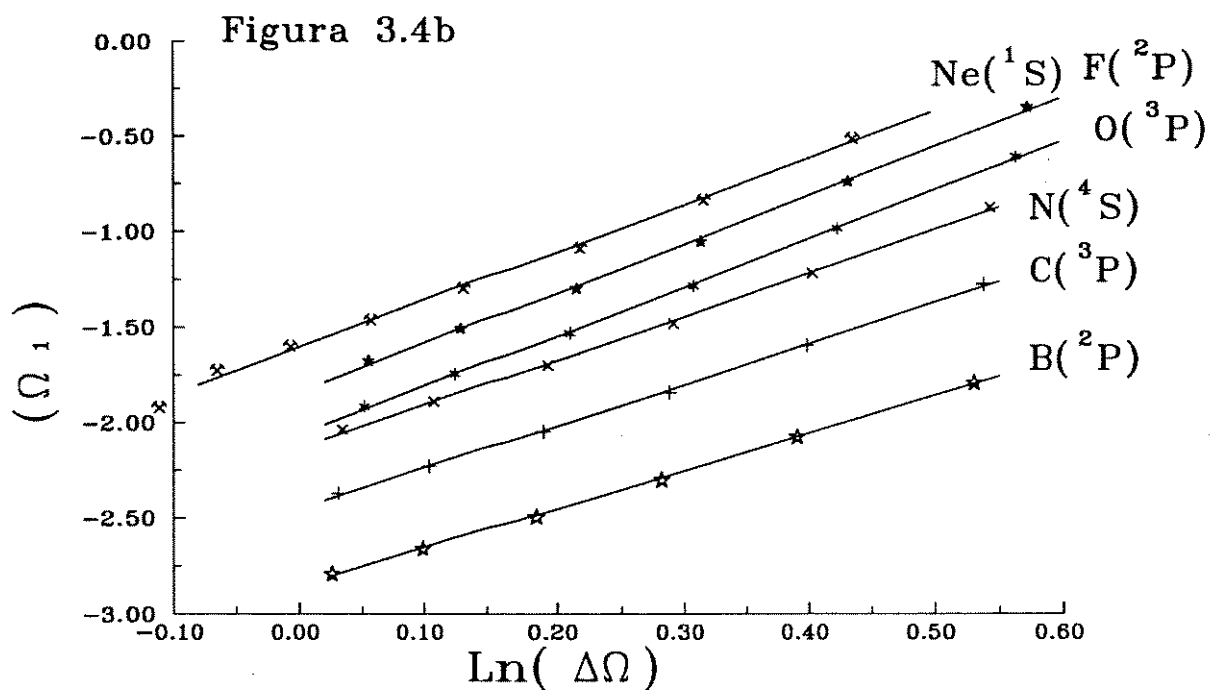
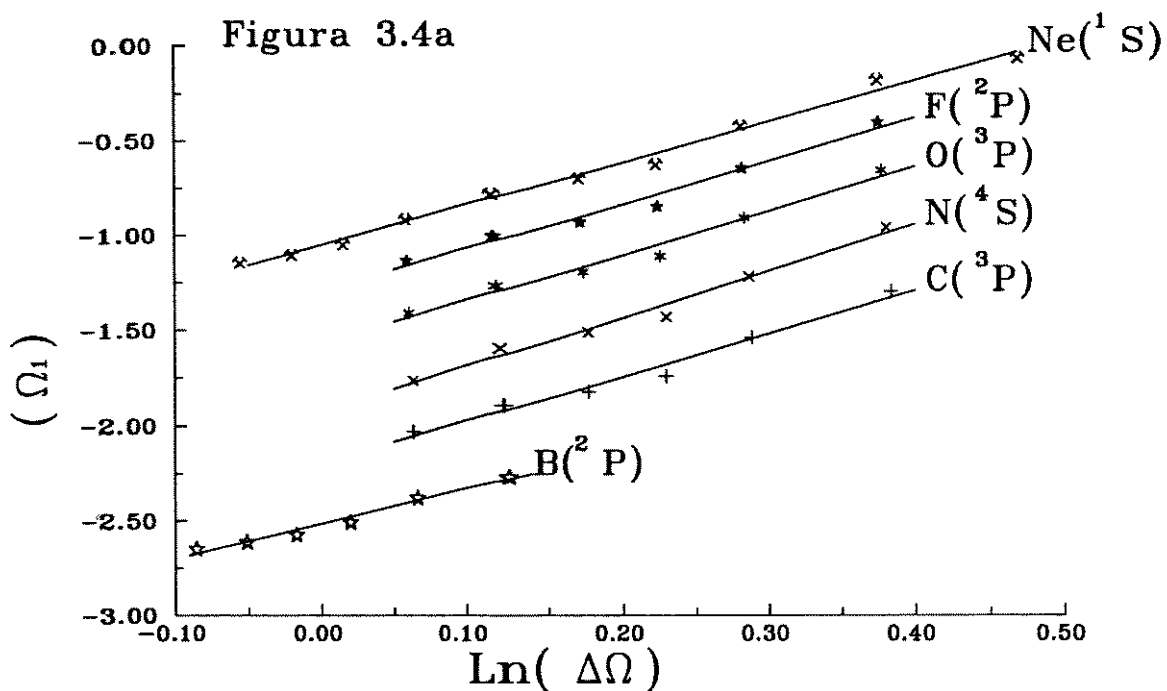
Vale a pena abrir um parênteses para comentar a relação entre o número de parâmetros otimizados de modo a obter-se os conjuntos de primitivas e os valores de energia SCF. A metodologia proposta nesta tese baseia-se na otimização de dois parâmetros que fornecem o conjunto de primitivas para cada tipo de função. Os resultados de energia SCF desses conjuntos estão acima daqueles obtidos pela formulação "well-tempered" [27c], onde otimizam-se 4 parâmetros para cada simetria ocupada. Nesse caso, diminui-se o grau de restrição sobre os expoentes das funções GTOs, obtendo-se melhores resultados de energia, às expensas de maior custo computacional. No caso da otimização simultânea de todos os expoentes [27a,b], os resultados melhoram, mas o custo computacional aumenta ainda mais. Portanto, verifica-se a relação direta entre o aumento do custo computacional e a precisão dos resultados de energia SCF total. No entanto, necessita-se de um estudo mais apropriado sobre a qualidade da função de onda, em termos de outras propriedades atômicas, para que se possa avaliar melhor a relação entre custo computacional e qualidade da função de onda de sistemas atômicos.

4.1.3) Comportamento de $\Omega_1^{s/p}$, $\Delta\Omega^{s/p}$

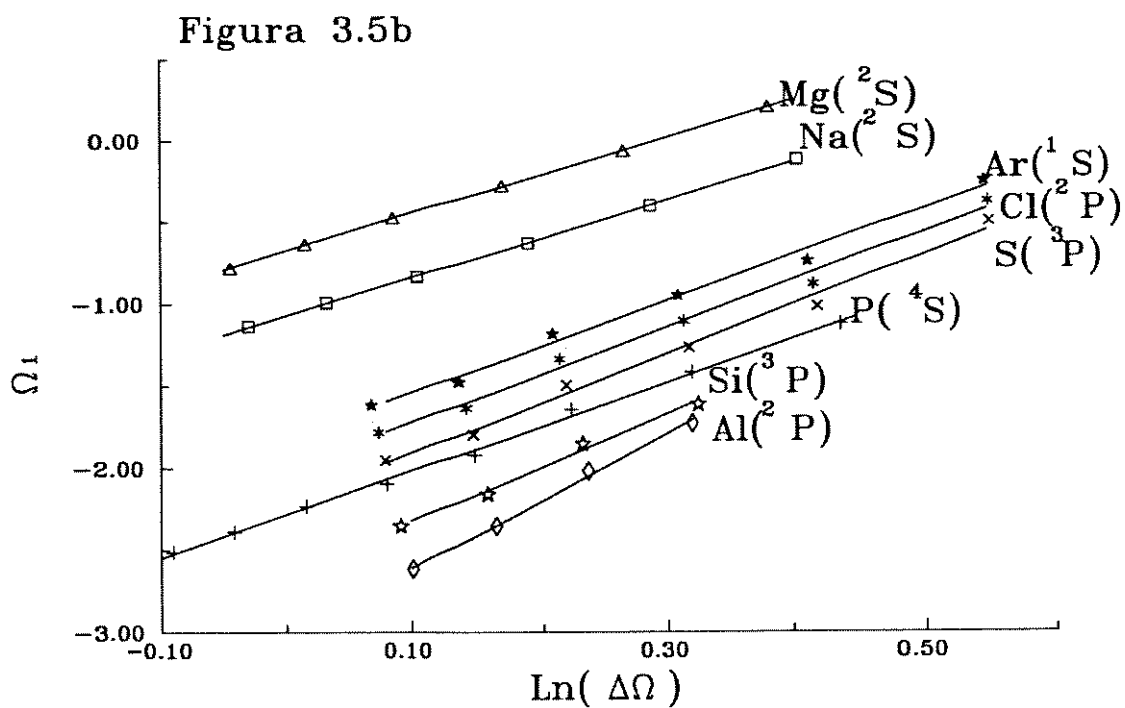
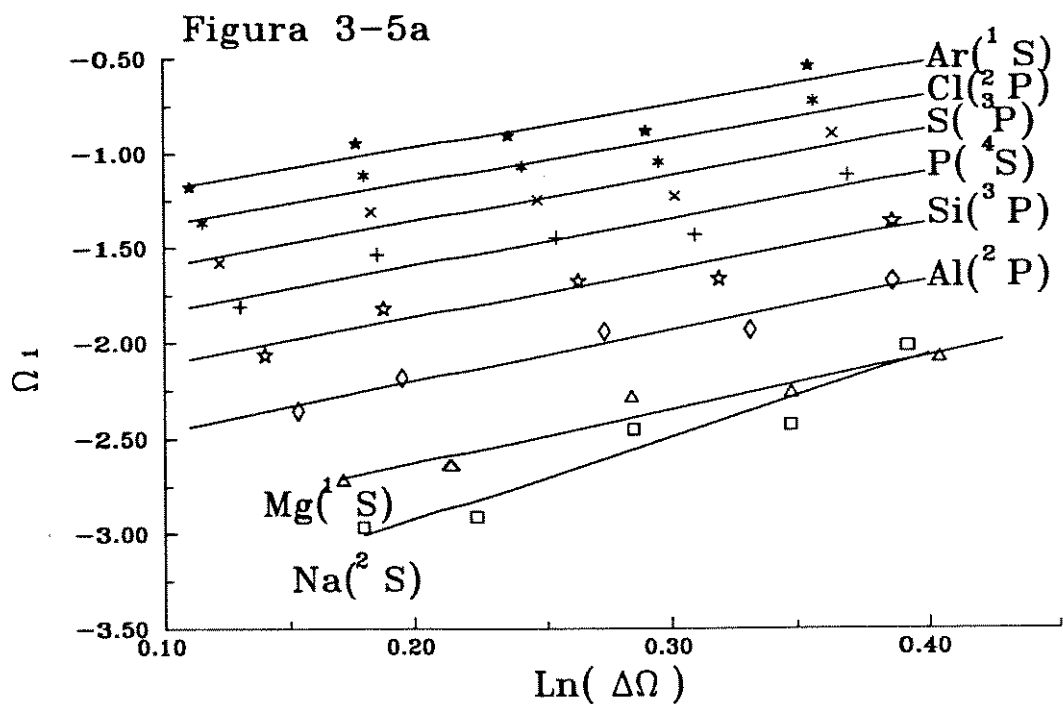
Da mesma forma que no item anterior desta seção, o número de equações de regressão é duplicado, sendo metade relativo à simetria s e metade relativo à simetria p . Conforme já descrito na seção 2.1, fixa-se o número de funções s em 10 e 11, variando-se o número de funções p para os átomos do 2º e 3º períodos, respectivamente. Dessa forma, estudam-se os comportamentos dos parâmetros Ω_1^p e $\Delta\Omega^p$ em função do número de primitivas p . No estudo dos parâmetros Ω_1^s e $\Delta\Omega^s$, fixam-se o número de funções p em 7 e 8 para o 2º e 3º períodos, respectivamente.

As Figs. 3.4-3.6 mostram o comportamento de $\ln\Delta\Omega^{s/p} \times \ln N^{s/p}$ e $\Omega_1^{s/p} \times \ln\Delta\Omega^{s/p}$ para os sistemas de B a Ne e Na a Ar. Apenas os conjuntos de $\ln\Delta\Omega^{s/p} \times \ln N^{s/p}$ para os átomos de N(4S) e P(4S) são representados devido à superposição dos pontos dos outros sistemas sobre esses pontos.

Observa-se que o comportamento dos pontos da simetria p , em ambas as formulações e períodos, é mais regular que o comportamento dos pontos da simetria s . Isso deve implicar



Figuras 3.4: Dependência de Ω_1 com $\text{Ln}\Delta\Omega$ para os átomos neutros de B a Ne, envolvendo a simetria s - Fig. 3.4a e p - Fig3.4b.



Figuras 3.5: Dependência de Ω_1 com $\text{Ln} \Delta\Omega$ para os átomos neutros de Na a Ar, envolvendo a simetria s - Fig. 3.5a e p - Fig. 3.5b.

Figura 3.6a

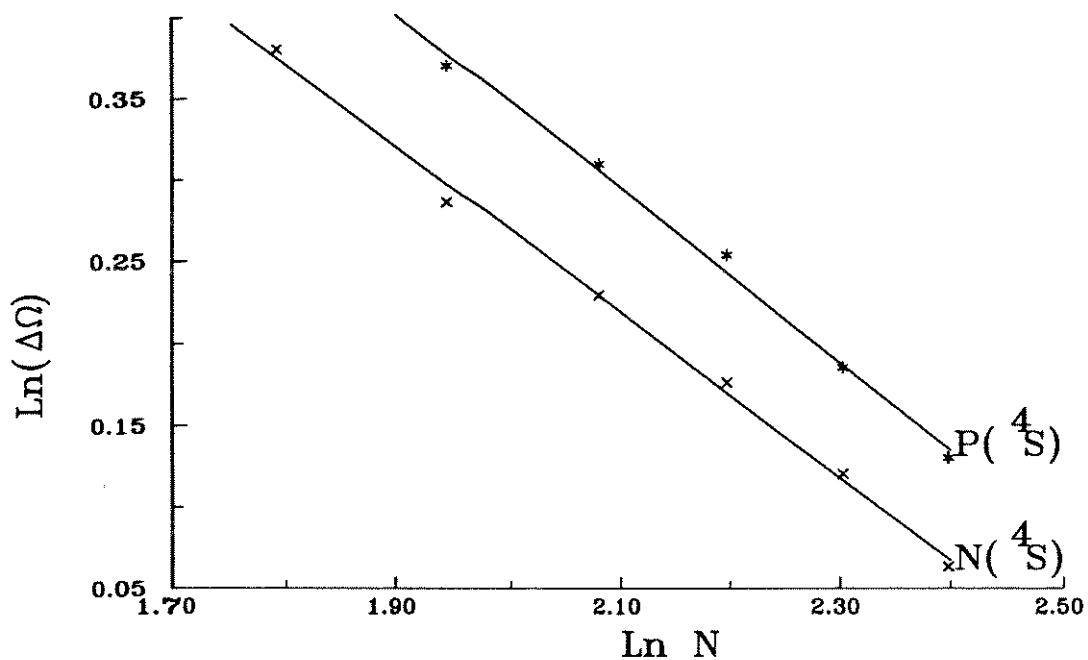
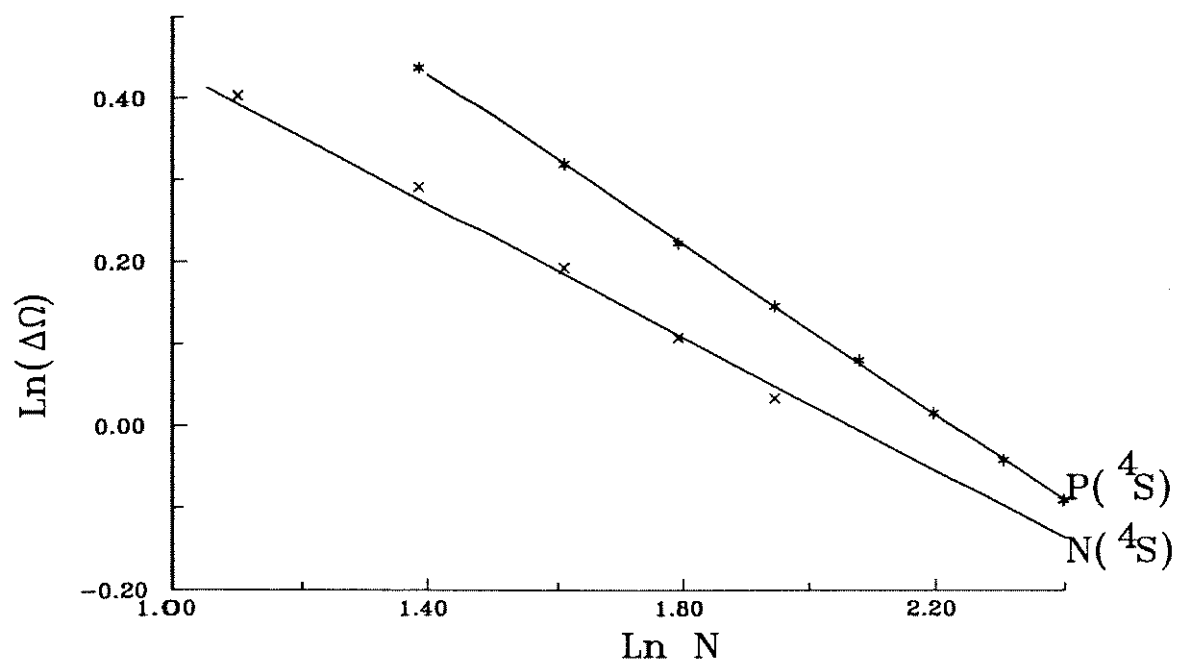


Figura 3.6b



Figuras 3.6: Dependência de $\text{Ln} \Delta\Omega$ com o logaritmo do número de primitivas GTOs ($\text{Ln } N$) para os átomos de N e P, envolvendo a simetria s - Fig. 3.6a e p - Fig. 3.6b.

em regressões estatisticamente mais confiáveis para o conjunto da primeira simetria. Outro fato interessante é o ajuste perfeito dos conjuntos de pontos de Na e Mg na Fig. 3.5b, enquanto para os outros sistemas ocorre um comportamento irregular. Pode-se argumentar nesse caso que a ocupação de orbitais 3p exige o aumento no número de primitivas de modo a obter-se comportamento linear desses pontos. Esse raciocínio é reforçado quando se observa o bom ajuste dos cinco pontos inferiores do conjunto relativo ao sistema $P(^4S)$, onde o número de primitivas tipo p está entre 7 e 11 (Fig. 3.5b). O fato de haver somente um sub-nível p ocupado nos sistemas de $Na(^2S)$ e $Mg(^1S)$ permite obter-se o bom ajuste dos pontos à reta, utilizando-se menor número de primitivas. Baseando-se nessa constatação, opta-se por fazer o estudo das regressões somente para os átomos do 2º período.

As Tabs. 3.15 a 3.18 apresentam os coeficientes das equações de regressão 3.1 e 3.2 para cada tipo de função para os átomos do 2º período. Ao invés do desvio padrão para cada coeficiente, apresenta-se a variância total, assim como R^2 e teste F como forma de avaliar o grau de ajuste dos modelos de 1ª e 2ª ordens.

Observa-se que as regressões envolvendo a simetria p são melhor ajustadas do que aquelas de simetria s , principalmente no que se refere à relação $\Omega_1 \times Ln \Delta\Omega$. Observa-se também que o modelo de 2ª ordem não é capaz de corrigir as distorções presentes na formulação do modelo de 1ª ordem, no caso da simetria s . O valor de teste $F(1,3,99)=34,1$ mostra que a hipótese do modelo de 2ª ordem ser estatisticamente mais confiável que o de 1ª ordem é satisfeita em ambas as regressões envolvendo a simetria p . A única exceção é o $B(^2P)$ para a Eq. 3.2 (Tab. 3.18).

O comportamento dos parâmetros das Eqs. 3.1 e 3.2 para a simetria p é similar ao observado para os sistemas contendo elétrons somente em orbitais s ; ou seja, a diminuição de a' concomitante ao aumento de b' , e o aumento de a' concomitante ao aumento de b'' , relacionam-se ao efeito de contração da nuvem eletrônica, conforme o aumento do número atômico. Nesse sentido, os elétrons em orbitais p são os responsáveis pelo tamanho do raio atômico desses elementos, já que se tratam dos elétrons de valência. O mesmo efeito é observado entre os parâmetros responsáveis pela descrição das funções tipo s . Conclui-se portanto, que a contração da nuvem eletrônica, conforme aumento do raio atômico num mesmo período, trata-se de um fenômeno conjunto entre os elétrons que ocupam diferentes orbitais.

As figuras referentes aos parâmetros dos átomos do 3º período possuem a mesma forma que os do 2º período. Isto sugere que o raciocínio aplicado acima pode ser estendido aos sistemas de Na a Ar. O comportamento não linear dos pontos no caso da simetria s pode estar relacionado ao aumento no número de orbitais ocupados dessa simetria, de modo que as características para a descrição de 1s, 2s e 3s não são contempladas pelas Eqs. 3.1 e 3.2. No caso dos sistemas do 3º período, o aumento do número de funções p , como observado no sistema $P(^4S)$ (Fig. 3.5b), volta a fornecer pontos bem ajustados ao modelo linear. Conclui-se portanto, que em termos de simetria p , deve-se promover o aumento do número de funções de modo a obterem-se regressões capazes de fornecer resultados confiáveis de extrapolação.

Tabelas 3.15 - 3.18: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2):

Tabela 3.15: Eq. 3.1 Simetria s .

	a'	b'	s_T^2	R^2	Teste F
B(2 P)	-0,5115	1,2965	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,9963	8,6
C(3 P)	-0,5130	1,2975	$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,9975	0,0
N(4 S)	-0,5068	1,2833	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,9976	0,0
O(3 P)	-0,5078	1,2822	$4,7 \cdot 10^{-5}$	0,9976	0,0
F(2 P)	-0,5078	1,2802	$4,7 \cdot 10^{-5}$	0,9976	0,0
Ne(1 S)	-0,5075	1,2801	$3,3 \cdot 10^{-5}$	0,9990	0,9

Tabela 3.16: Eq. 3.2; Simetria s .

	a''	b''	s_T^2	R^2	Teste F
B(2 P)	1,8658	-2,5146	0,0006	0,9770	3,4
C(3 P)	2,2971	-2,2085	0,0014	0,9862	0,5
N(4 S)	2,5152	-1,9445	0,0016	0,9872	0,3
O(3 P)	2,3551	-1,5813	0,0015	0,9861	0,6
F(2 P)	2,2898	-1,2994	0,0015	0,9857	1,0
Ne(1 S)	2,1627	-1,0534	0,0014	0,9912	0,0

Tabela 3.17: Eq. 3.1; Simetria p .

	a'	b'	s_T^2	R^2	Teste F
B(2 P)	-0,4048	0,8268	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,9949	182
C(3 P)	-0,4055	0,8343	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,9952	288
N(4 S)	-0,4067	0,8399	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,9954	463
O(3 P)	-0,4095	0,8618	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,9959	427
F(2 P)	-0,4137	0,8740	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,9958	334
Ne(1 S)	-0,4616	0,9526	$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,9989	109

Tabela 3.18: Eq. 3.2; Simetria p .

	a''	b''	s_T^2	R^2	Teste F
B(2 P)	1,9664	-2,8445	$7,2 \cdot 10^{-5}$	0,9996	12,3
C(3 P)	2,1592	-2,4509	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,9992	49
N(4 S)	2,2857	-2,1332	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,9990	67
O(3 P)	2,5565	-2,0613	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,9996	39
F(2 P)	2,5673	-1,8394	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,9988	73
Ne(1 S)	2,3788	-1,5825	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,9975	222

Definições de s e R^2 encontram-se na Tab. 3.1 e teste F na Tab. 3.3

A Tab. 3.19 apresenta os valores de $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega^{s/p}$ calculados através de extrapolações, utilizando-se as equações de regressão de 2ª ordem, e os valores otimizados para o conjunto de funções (15s,9p) do 2º período. Observa-se de modo geral que os resultados extrapolados pelo modelo de 2ª ordem encontram-se próximos dos valores otimizados, principalmente em termos da simetria *p*. Dessa forma, utilizam-se os valores extrapolados como uma boa estimativa inicial para os parâmetros a serem otimizados pelo Simplex.

Tabela 3.19: Valores Extrapolados(*ext*) e Otimizados(*otim*) de $\Omega_{s/p}$ e $\Delta\Omega_{s/p}$, Conjuntos (15s,9p), 2º Período.

	$-\Omega_1^s ext$	$-\Omega_1^s otim$	$\Delta\Omega^s ext$	$\Delta\Omega^s otim$	$-\Omega_1^p ext$	$-\Omega_1^p otim$	$\Delta\Omega^p ext$	$\Delta\Omega^p otim$
B(² P)	2,6800	2,6479	0,9151	0,9180	2,9677	3,0017	0,9393	0,9062
C(³ P)	2,4192	2,3092	0,9124	0,9172	2,5733	2,5990	0,9449	0,9131
N(⁴ S)	2,1687	2,0437	0,9147	0,9164	2,2560	2,2734	0,9477	0,9144
O(³ P)	1,8002	1,6905	0,9112	0,9149	2,1584	2,1940	0,9627	0,9338
F(² P)	1,5168	1,4124	0,9094	0,9138	1,9292	1,9401	0,9656	0,9357
Ne(¹ S)	1,2572	1,1898	0,9101	0,9132	1,7291	1,7244	0,9402	0,9369

4.2) Efeito da Carga e do Número Atômico Sobre os Parâmetros $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega^{s/p}$.

Estuda-se o comportamento de $\Omega_1^{s/p} \times LnZ$ entre os sistemas de B a Ar, contendo conjuntos de (11s,7p) e (16s,10p) primitivas. Agrupam-se os sistemas conforme a ocupação da camada de valência e da simetria, formando-se os seguintes grupos para a simetria *s*:

g1) Li a Ne: contendo 11 funções *s* e 7 *p*.

g2) Na a Ar: contendo 16 funções *s* e 10 *p*.

Para o estudo da simetria *p*, formam-se os seguintes grupos:

g3) B-Mg: contendo 7 funções *p* e 11 *s*.

g4) Al-Ar: contendo 10 funções *p* e 16 *s*.

A Tab. 3.20 relata os coeficientes de regressão para o modelo de 1ª ordem, a variância total, R^2 e o teste F para a hipótese do modelo de 2ª ordem ser estatisticamente mais significativo que o de 1ª ordem. A equação de regressão para esses grupos tem a mesma forma que a Eq. 3.7, onde nesse caso o sobrescrito *iso* perde o significado.

Com exceção do grupo g3, os modelos de 1ª ordem representam satisfatoriamente a regressão dos pontos. O valor de teste F para 1 e 5 graus de liberdade, num intervalo de confiança de 99% - $F(1,5,99) = 13,3$ -, indica que o modelo de 2ª ordem é estatisticamente mais adequado para descrever a regressão dos pontos que o modelo de 1ª ordem.

Os coeficientes *a* das regressões propostas indicam a taxa de variação de $\Omega_1^{s/p}$ em relação a LnZ , sendo sempre positivos. Portanto, o valor de $\Omega_1^{s/p}$ tende a aumentar conforme

Tabela 3.20: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2) da Eq. 3.7; Grupos g1 a g4.

	a''	b''	s_T^2	R^2	Teste F
g1	2,0763	-5,7321	0,0017	0,9980	3,0
g2	3,9535	-12,977	0,0057	0,9895	14,8
g3	2,2648	-6,4930	0,0239	0,9587	2,7
g4	2,9766	-10,529	0,0023	0,9859	1,9

Definições de s e R^2 encontram-se na Tab. 3.1 e Teste F na Tab. 3.3

aumento de LnZ , o que está de acordo com o fenômeno de contração da nuvem eletrônica conforme aumento do número atômico. Interessante notar o fato de que os parâmetros Ω_1^p de Na e Mg indicam a tendência de contração da nuvem eletrônica do sub-nível 2p, mesmo sendo os raios atômicos desses metais maiores que os respectivos do grupo g3. Na verdade Ω_1^p de Na e Mg indicam a necessidade de uma melhor descrição da região de caroço, pois seus valores são maiores que os de B-Ne, fato que relaciona-se com a contração da nuvem eletrônica dos elétrons de 2p.

Estudam-se os sistemas isoeletrônicos contendo entre 7 e 10 elétrons (11s,7p), otimizando-se os parâmetros $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega_1^{s/p}$ em função da energia SCF total. Obtêm-se regressões para os conjuntos de pontos de cada simetria envolvendo cada sistema separadamente. A regressão de $\Omega_1^{s/p}$ contra LnZ fornece uma equação idêntica a Eq. 3.7. No caso desses sistemas isoeletrônicos é possível também estabelecer uma outra regressão linear entre $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega_1^{s/p}$:

$$Ln\Delta\Omega_1^{s/p} = a'\Omega_1^{s/p} + b' \quad (3.10)$$

As Tabs. 3.21 a 3.24 mostram os valores de a e b (Eq. 3.7) e a' e b' (Eq. 3.10) para cada simetria, juntamente com as grandezas de análise estatística.

Os comportamentos dos coeficientes a e b são semelhantes aos observados para os sistemas isoeletrônicos, envolvendo somente a simetria s (seção 3.2). O aumento de a , conforme aumento do número atômico reflete a tendência de contração da nuvem eletrônica presente também nos sistemas catiônicos. Os resultados de teste F indicam que o modelo de 2ª ordem é estatisticamente mais significativo que o modelo de 1ª ordem. Observa-se também que o aumento do número de elétrons presentes nos sistemas é acompanhado pelo melhor ajuste dos modelos de 1ª ordem, que é constatado através do aumento de R^2 e diminuição da variância total.

Já os coeficientes de regressão da Eq. 3.10 possuem comportamento diferenciado no que refere-se à simetria em estudo. Não se observa variação significativa em a' no caso da simetria s que permanece sempre ocupada, independente do sistema catiônico analisado. No entanto, para o caso da simetria p , observa-se a diminuição do valor de a' , conforme aumento do número de elétrons presentes nos sistemas. Pode-se também afirmar que ambos os conjuntos de regressão encontram-se bem ajustados ao modelo de 1ª ordem, ocorrendo no entanto

Tabelas 3.21 - 3.24: Valores dos Coeficientes de Regressão , Desvios padrões (s) e Coeficiente de Correlação (R^2); Sistemas Isoeletrônicos

Tabela 3.21: Eq. 3.7; Simetria s .

	a	b	s_T^2	R^2	Teste F
N	3,0171	-7,4077	0,0013	0,9974	146
O	3,1035	-7,5041	0,0009	0,9980	153
F	3,0347	-7,6623	0,0007	0,9982	132
Ne	3,0694	-7,8558	0,0006	0,9983	148

Tabela 3.22: Eq. 3.7; Simetria p .

	a	b	s_T^2	R^2	Teste F
N	3,2452	-8,0439	0,0027	0,9955	115
O	3,4394	-8,7311	0,0032	0,9942	135
F	3,5499	-9,1872	0,0027	0,9947	111
Ne	3,6459	-9,6028	0,0024	0,9948	125

Tabela 3.23: Eq. 3.10; Simetria s .

	a'	b'	s_T^2	R^2	Teste F
N	-0,0333	0,0133	$9,0 \cdot 10^{-7}$	0,9984	0,1
O	-0,0333	0,0232	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,9977	2,3
F	-0,0328	0,0316	$1,9 \cdot 10^{-6}$	0,9953	7,1
Ne	-0,0318	0,0386	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,9924	13,1

Tabela 3.24: Eq. 3.10; Simetria p .

	a'	b'	s_T^2	R^2	Teste F
N	-0,0414	-0,0634	$7,7 \cdot 10^{-6}$	0,9924	581
O	-0,0451	-0,0468	$5,6 \cdot 10^{-6}$	0,9950	947
F	-0,0473	-0,0327	$4,5 \cdot 10^{-6}$	0,9961	480
Ne	-0,0485	-0,0207	$3,1 \cdot 10^{-6}$	0,9972	276

Definições de s e R^2 encontram-se na Tab. 3.1 e Teste F na Tab. 3.3

um melhor ajuste ao modelo de 2ª ordem no caso da simetria p .

Em sistemas neutros, observa-se que o aumento do número atômico não tem efeito pronunciado sobre a variação de $\Delta\Omega^{s/p}$, quando restringem-se os sistemas a um mesmo número de primitivas. Com a variação da carga total sobre os átomos, que ocorre nas séries isoeletrônicas, observa-se a redução do espaço Ω , conforme aumento dessa carga, o que obviamente reflete o fenômeno de contração da nuvem eletrônica através das séries

isoeletrônicas.

Procede-se também à extrapolação dos resultados de $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega^{s/p}$, utilizando os resultados das Tabs. 3.21 a 3.24, para os sistemas neutros. Nesses casos, observa-se a boa reprodução dos resultados otimizados para os conjuntos (11s,7p) de primitivas. Já os resultados de extrapolação para os sistemas aniônicos não mostram o mesmo desempenho, confirmando o que já se observara com o sistema $\text{Li}^-(^1\text{S})$. De modo a ilustrar esse estudo, detalha-se a seguir os sistemas de nove elétrons.

Tabela 3.25: Valores extrapolados de $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega^{s/p}$ para $\text{O}(^3\text{P})$ e $\text{O}^-(^3\text{P})$, (11s,7p).

	Ω_1^s	$\Delta\Omega^s$	Ω_1^p	$\Delta\Omega^p$	ΔE [26b]
$\text{O}(^3\text{P})$	-1,4107	1,0624	-1,9148	1,0532	$5,670 \cdot 10^{-3}$
$\text{O}^-(^3\text{P})$	-1,5526	1,0725	-2,2117	1,0912	$3,439 \cdot 10^{-3}$

Os resultados de extrapolação para $\text{O}(^3\text{P})$ estão bastante próximos dos valores otimizados (Apêndice B). A diferença em termos dos parâmetros $\Omega_1^{s/p}$ encontra-se na 2ª casa decimal e em termos de $\Delta\Omega^{s/p}$ na 3ª casa, o que coincide aproximadamente com os valores de desvio padrão. Apesar de existir uma diferença razoável em termos da composição do conjunto de primitivas, a extrapolação funciona novamente como uma boa aproximação inicial. No caso do $\text{O}^-(^3\text{P})$, observa-se que o método da extrapolação não privilegia a descrição da região de valência, como seria desejado, já que trata-se de um sistemas negativamente carregados. O decréscimo de $\Omega_1^{s/p}$ em termos do átomo neutro, indica a pequena migração das funções mais externas, em ambas as simetrias, na direção da região de valência. No entanto, essas funções não se caracterizam como difusas.

Simultaneamente, o valor de $\Delta\Omega$ reflete a necessidade de descrever a região de caroço, pois o seu valor aumenta com a introdução da carga negativa. Os valores de ΔE indicam boa proximidade em relação aos cálculos, que utilizam conjuntos (5s,5p) de funções STO [26b].

5) Conclusões.

Neste capítulo, desenvolve-se uma sistemática para otimização dos parâmetros de discretização integral da coordenada geradora, baseando-se na minimização da energia SCF total de sistemas atômicos pertencentes aos três primeiros períodos. Conclui-se que o Simplex adapta-se de forma eficiente à otimização desses parâmetros, não apresentando problemas de convergência e de mínimo local, quando otimizam-se até 4 parâmetros de discretização.

Em relação à sistemática proposta por Schmidt e Rudenberg [23], tanto para extrapolação dos parâmetros de discretização quanto para a energia total, o trabalho desenvolvido nesta tese incorpora um tratamento estatístico na forma de equações de regressão linear. Para tanto, desenvolve-se um planejamento criterioso para os cálculos de otimização, de modo a obter-se confiabilidade estatística para os resultados de regressão linear.

No que se refere à otimização dos conjuntos de base, as equações de regressão linear, representadas pelas Eqs. 3.1 e 3.2 para os modelos de 1ª ordem, fornecem boas estimativas iniciais para os parâmetros $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega^{s/p}$, através de extrapolações para um número maior de primitivas. Conclui-se portanto, que o tratamento estatístico aplicado a essas variáveis possibilita uma economia sensível no tempo de processamento computacional.

Ainda com relação a essas equações, observa-se o evidente compromisso entre o fenômeno de contração/expansão da nuvem eletrônica e o comportamento dos coeficientes de regressão. Conclui-se então, que pode-se atribuir uma interpretação física a esses coeficientes, além do próprio significado intrínseco às equações de regressão linear. Nesse sentido, os resultados da Tab. 3.20 para os grupos g1 a g4 reforçam essa hipótese, já que a Eq. 3.7, a menos do super-índice *iso*, confere aos coeficientes o caráter de taxa de variação do parâmetro $\Omega_1^{s/p}$, responsável pela descrição da região de valência, em função do número atômico dos elementos.

Já com relação à Eq. 3.3, a principal conclusão refere-se à obtenção de uma expressão analítica para o cálculo do limite HF para a energia SCF total (Eq. 3.6) envolvendo sistemas de 1 a 4 elétrons. Mesmo havendo variância intrínseca nos coeficientes da Eq. 3.3, a Eq. 3.6 mostra-se bastante útil para avaliar o grau de precisão dos resultados de energia SCF total, obtidos através da otimização dos conjuntos de primitivas. Portanto, conclui-se que a Eq. 3.6 pode ser utilizada para avaliar a qualidade do conjunto de base, em termos da energia SCF total dos sistemas de H a Be no estado fundamental. No caso da ocupação dos orbitais *p*, a Fig. 3.3c indica a impossibilidade de obter-se expressão semelhante a Eq. 3.6 para os elementos de B a Ar, uma vez que o comportamento da superfície é hiperbólico.

Entre os sistemas de B a Ar, as Eqs. 3.8 fornecem o grau de saturação das simetrias *s/p*, que relaciona as diferenças de energia entre cálculos consecutivos, com o número de primitivas empregadas nesses cálculos. Portanto, conclui-se ser possível avaliar o grau de completeza dos conjuntos de primitivas para cada simetria separadamente. A principal consequência dessa conclusão é o estabelecimento de conjuntos de base com o mesmo grau de saturação em ambas as simetrias, utilizando-se para tanto argumentos matemáticos consistentes, baseados na convergência das Eqs. 3.8. Portanto, os conjuntos de primitivas propostos nesse trabalho possuem a característica de estar saturados no valor de energia total até a 3ª casa decimal - (11s,7p), 2º período; (16s,10s), 3º período - e até a 5ª casa decimal - (15s,9p) 2º período.

Os resultados obtidos no estudo dos sistemas isoeletrônicos e ao longo da ocupação das simetrias *s* e *p* (grupos g1 a g4) confirmam a hipótese de que o melhor ajuste dos pontos às equações de regressão linear cabe aos sistemas com menor número de elétrons. Da mesma forma, os coeficientes de regressão mostram-se fortemente relacionados ao fenômeno de contração/expansão da nuvem eletrônica.

As extrapolações das equações de regressão linear fornecem bons resultados na avaliação dos parâmetros $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega^{s/p}$, de sistemas neutros. Conclui-se então que o fenômeno de expansão da nuvem eletrônica, conforme diminui a carga total sobre os sistemas atômicos, é bem reproduzido pelos sistemas neutros, dentro da mesma série isoeletrônica.

Em termos da avaliação dos mesmos parâmetros para sistemas aniônicos, as extrapolações não fornecem bons resultados, apresentando deficiência na descrição da região de valência. Como essa é a região responsável pela acomodação do elétron sobressalente, conclui-se que o fenômeno de expansão da nuvem eletrônica em sistemas aniônicos não reproduz a mesma tendência observada ao longo da respectiva série isoeletrônica de espécies catiônicas. Uma observação importante extraída da comparação entre os parâmetros otimizados e extrapolados diz respeito à diferença entre $\Omega_1^{s/p\text{ot.}}$ e $\Omega_1^{s/p\text{ex.}}$, que encontra-se próxima ao valor de $\Delta\Omega_1^{s/p\text{ot.}}$. Esse fato serve como indicativo para corrigir-se a descrição da região de valência, quando da presença de cargas negativas, o que é assunto do Cap. IV.

Deve-se observar que este capítulo orientou a discussão sobre a formação dos conjuntos de primitivas apenas em termos da energia SCF total e das expressões oriundas do tratamento estatístico para os parâmetros $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega_1^{s/p}$. No capítulo seguinte procura-se suprir essa deficiência de análise, incluindo as propriedades atômicas, bem como a função peso na avaliação dos conjuntos de base otimizados pela técnica DIO.

Capítulo IV

Refinamientos para Obter Conjuntos de Base.

Sei o que tira a alegria. Os corpos famintos, perseguidos, sofridos, dos pobres e fracos - ah! como é difícil que se alegrem.

A fome, a dor, a doença, a injustiça são todos inimigos da alegria. E para ela queremos preparar o caminho:

quebrar as espadas, queimar as botas, abrir as prisões, distribuir as terras, perdoar as dívidas ... Isto nós sabemos fazer.

Mas a alegria é coisa mágica que vem de dentro, não vem de fora ...

Ela mora no lugar dos sonhos, onde os nossos não podem ir.

Depois das festas, Tainá começou a botar roça grande.

Ninguém entendia o que ele estava fazendo. Saiã de canoa cedinho, procurava terra boa que não ficasse alagada no tempo das chuvas, quando as águas do Araguaia e dos riosinhos sobem pro meio das matas.

Loyud mostrava "haté", a planta selvagem que, antes, alimentava os Karajá. Mostrava "hatamõ", outra planta menor. Mas nenhuma das duas era gostosa, Tainá queria roçar.

Dono do milho era Tainá-hekã. Quer dizer, não é só que ele tivesse o milho mas é que conhecia e controlava o seu plantio e o seu uso, assim como das outras plantas cultiváveis.

Ninguém sabia essas coisas ainda. Karajá caçava um pouco, um caítitu e tava pronto. Gostava mesmo era de pescar. Bastante.

Tainá trouxe sementes do céu, da sua casa. Lá é que tinha uma roça grande, aqui só tinha fruta mangaba, fruta jatobá.

Ele plantou mandioca, milho e abóbora, melancia, urucum, um bocado de coisa.

1) Introdução.

Os conjuntos de base para cálculos de estrutura eletrônica molecular são normalmente desenvolvidos em nível atômico. Esse procedimento garante a generalização dos conjuntos de base, que no entanto devem sofrer correções, de modo a adequar a aproximação de campo central (átomo) às distorções sofridas pela nuvem eletrônica em ambientes moleculares. Dentre os efeitos produzidos pelo ambiente molecular, destaca-se a polarização da nuvem eletrônica. O “aprisionamento” dos elétrons entre dois núcleos atômicos, que formam uma ligação química, ilustra a natureza dos efeitos de polarização em ambientes moleculares.

Sendo a polarização um efeito de natureza molecular, as funções responsáveis pela sua descrição são normalmente desenvolvidas em nível molecular [31a,33a]. Por questões de generalização na aplicação dessas funções, tanto em cálculos moleculares como também atômicos (pós-HF), desenvolvem-se nesse capítulo funções tipo *d* para os átomos do 2º período, baseando-se no critério de minimização da energia auto-consistente de sistemas atômicos.

O tratamento de espécies aniônicas requer a presença das chamadas funções difusas, que permitem descrever de maneira mais adequada o comportamento difuso da nuvem eletrônica na região de valência. Propõe-se nesse capítulo, um critério para introdução dessas funções difusas, baseando-se no comportamento das funções peso na região de valência. Como esse critério foi preliminarmente aplicado no desenvolvimento de conjuntos de base universal, apresentam-se também a metodologia e os resultados obtidos para esses conjuntos, empregando-se a formulação do MCG-DIO [28]. A principal característica dos conjuntos de base universal é a formulação de funções de onda para vários sistemas, tanto atômicos como moleculares, utilizando-se um mesmo conjunto de primitivas.

Outra dificuldade a ser contornada é o elevado número de integrais de dois elétrons. Um artifício matemático frequentemente empregado é a contração dos conjuntos de primitivas, que reduz o número de funções de base, sem reduzir no entanto o número de funções primitivas. Até aqui, os termos funções de base e funções primitivas foram usados indistintamente para referirem-se às funções sobre as quais é feita a expansão dos orbitais atômicos ou moleculares. Com a introdução do conceito de contração, o termo funções de base será aplicado para designar as funções contraídas, que são formadas a partir das combinações lineares das funções primitivas. Normalmente o termo primitivas é usado para referir-se às funções não contraídas.

Propõe-se nesse capítulo conjuntos de base contraídos, segundo o esquema segmentado, utilizando-se os conjuntos de primitivas obtidos no capítulo anterior, para os elementos de H a Ar. Dessa forma, pretende-se obter conjuntos computacionalmente eficientes para serem aplicados em sistemas moleculares, contando com as correções necessárias para descrever a estrutura eletrônica desses sistemas.

2) Inclusão de Funções de Polarização.

Em termos das funções gaussianas cartesianas centradas no núcleo atômico A,

$$\chi_i = N x_A^k y_A^m z_A^n \exp(-\alpha_i r^2)$$

a soma $l=k+m+n$ define o tipo de função empregada, onde l está relacionado ao número quântico de momento angular da função. Para os átomos contendo elétrons em orbitais de simetria s , as funções de polarização são definidas para $l \geq 1$, ou seja: primitivas do tipo p , d , etc. Entre os átomos contendo elétrons ocupando orbitais p , as funções de polarização são definidas para $l \geq 2$, primitivas do tipo d , f , etc.

A necessidade de funções de polarização para descrever as distorções sofridas pelos orbitais atômicos em ambientes moleculares é assunto bastante conhecido na literatura [33,34]. O fato dessas funções, com momento angular maior que a última simetria ocupada, serem importantes na descrição da distribuição de cargas em ambientes moleculares levou a maior parte dos autores a desenvolvê-las a partir de cálculos moleculares [33a]. Existe no entanto, a possibilidade de otimizar essas funções, empregando-se cálculos de correlação eletrônica em nível atômico, como apresentado em [33b,c].

Outra possibilidade de desenvolvimento de funções do tipo d , em cálculos atômicos em nível HF, reside na utilização de seis funções d , que são $(x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz)e^{-\alpha r^2}$, para definir o orbital atômico. Com isso, as funções $(x^2, y^2, z^2)e^{-\alpha r^2}$, que possuem simetria esférica, contribuem para a descrição dos orbitais s [31a], o que pode ser verificado na formulação dos auto-vetores da diagonalização da matriz de Fock. Portanto, ocorre variação da energia total quando variam-se o número de funções d e também o valor dos expoentes que definem essas funções.

Baseando-se nas constatações expostas no parágrafo anterior, otimizam-se conjuntos de 1 e 2 funções do tipo d , para os átomos B, C, N, O e F, todos no estado fundamental. Utiliza-se o Simplex [21] para minimizar a energia total dos sistemas atômicos, em termos do valor dos expoentes das funções do tipo d . Empregam-se conjuntos de primitivas (11s,7p), desenvolvidos no Cap. III, cujos parâmetros de discretização encontram-se no Apêndice C. Esses conjuntos são mantidos fixos durante o processo de otimização das funções do tipo d , tanto em termos do número de primitivas, quanto em termos do valor dos expoentes. Um objetivo preliminar dessa parte do trabalho é mostrar a viabilidade de obterem-se funções d , utilizando seis funções cartesianas na definição dos orbitais atômicos. Dessa forma, essas funções podem ser empregadas em cálculos moleculares e mesmo atômicos, utilizando então apenas cinco funções cartesianas e resgatando assim seus efeitos de polarização. Os valores dos expoentes das funções d para os sistemas citados encontram-se no Apêndice C, e as aplicações em cálculos de afinidade eletrônica de átomos e geometrias de sistemas moleculares serão descritas no Cap. V.

3) Correção das Funções Peso.

Conforme exposto na 2ª parte do Cap. I, o comportamento da função peso é um dos principais responsáveis pela distinção entre o chamado método Hartree-Fock-Roothaan (HFR) e o método Hartree-Fock que emprega as equações de Griffin-Hill-Wheller (GHW-HF). Portanto, para garantir-se a eficiência da aplicação das equações de GHW-HF no desenvolvimento de funções de base atômicas, deve-se examinar com maiores detalhes o comportamento das funções peso entre os orbitais atômicos ocupados.

Em publicação recente [28], propõem-se conjuntos de base universal para os elementos das duas primeiras linhas da tabela periódica, onde o comportamento das funções peso orienta a formação de alguns desses conjuntos. Critérios para a correção do comportamento de $f(\alpha)$ também são propostos. Em seguida, apresentam-se as técnicas empregadas e os resultados obtidos no desenvolvimento das bases universais.

3.1) Conjuntos de Base Universal.

O desenvolvimento de conjuntos de base universal para sistemas atômicos originou-se no final da década de 70 [29], apontando para algumas vantagens em relação aos conjuntos convencionais. Dentre elas, destaca-se a possibilidade de transferir integrais de um e dois elétrons entre diferentes moléculas com as mesmas distâncias internucleares. O desenvolvimento das bases universais depende fortemente da regularidade dos conjuntos de base e pressupõe um bom conhecimento dos conjuntos de base em sistemas atômicos individuais [28]. Nesse sentido, as formulações "even-tempered" [19], "well-tempered" [27b,c] e a própria MCG-DIO possuem os requisitos básicos para o desenvolvimento de conjuntos de base universal. Dessa forma, os conjuntos de base universal propostos até o momento empregam ou a formulação "even-tempered" [29], ou a formulação MCG-DI [18] ou ainda sua versão otimizada (MCG-DIO) [28].

Os diferentes conjuntos de base universal são determinados utilizando-se o número de funções s e p constantes em (16s,10p). Testes preliminares indicam que esses conjuntos são relativamente precisos para descrever propriedades atômicas e portanto podem ser considerados um bom ponto de partida. O primeiro passo para a definição dessas bases é o desenvolvimento de conjuntos (16s,10p) para os átomos individualmente, cuja metodologia é descrita no Cap. III. Além da minimização da energia, através da otimização simultânea de $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega^{s/p}$, observa-se que o procedimento de deslocar o valor otimizado de $\Omega_1^{s/p}$ em uma unidade de $\Delta\Omega^{s/p}$ otimizado, segundo a Eq. 4.1, é capaz de corrigir satisfatoriamente o comportamento de $f(\alpha)$ na região de valência [28].

$$\Omega_1'^{s/p} = \Omega_1^{s/p} - \Delta\Omega^{s/p} \quad (4.1)$$

Os detalhes sobre o comportamento das funções peso são apresentados na próxima seção. Além disso, um outro procedimento de deslocar $\Omega_1^{s/p}$ para $\Omega_1'^{s/p}$, seguido da reotimização de

$\Delta\Omega^{s/p}$ mostra-se importante para melhorar a descrição de propriedades atômicas, tanto em relação aos conjuntos otimizados, quanto em relação aos conjuntos contendo $\Omega_1^{s/p}$ simplesmente deslocado.

A Tab. 4.1 apresenta os resultados dos erros absolutos, devidamente normalizados, para diferentes propriedades atômicas, bem como para as energias dos orbitais e a energia total, empregando-se os conjuntos AT1 e AT2. O conjunto AT1 é obtido através da otimização dos parâmetros de discretização integral, enquanto o conjunto AT2 é obtido empregando-se o procedimento de deslocar $\Omega_1^{s/p}$ (otimizado em AT1), segundo a Eq. 4.1, e reotimizando-se $\Delta\Omega^{s/p}$. Os valores dos parâmetros de discretização integral para esses conjuntos e da energia total dos sistemas encontram-se no Apêndice B. Os resultados das propriedades são listados para o conjunto de todos os átomos, ou seja os sistemas, apesar de otimizados individualmente, contribuem aditivamente para os valores dos erros absolutos. Dessa forma, procura-se estabelecer um julgamento genérico para o procedimento de deslocar $\Omega_1^{s/p}$ na direção da região de valência.

Tabela 4.1: Médias dos erros absolutos das propriedades atômicas (u.a.) normalizados em relação aos resultados de Clementi e Roetti [26b] (He a Ar), utilizando conjuntos otimizados (AT1), e deslocados em $\Omega_1^{s/p}$ com reotimização de $\Delta\Omega^{s/p}$ (AT2), Conjuntos (16s,10p).

Propriedades	AT1	AT2
ϵ_i (a)	$5,661 \cdot 10^{-7}$	$9,680 \cdot 10^{-9}$
$\langle p^n \rangle$ (b)	$5,425 \cdot 10^{-5}$	$4,609 \cdot 10^{-5}$
$\langle r^n \rangle$ (b)	$1,385 \cdot 10^{-4}$	$1,781 \cdot 10^{-6}$
E (c)	$3,969 \cdot 10^{-6}$	$1,013 \cdot 10^{-5}$

(a) Energia dos orbitais ocupados (u.a.);

(b) $n = -2, -1, 1, 2, 3, 4$;

(c) Energia Total (u.a.).

Observa-se que, a menos da energia total, ocorre uma melhora bastante razoável nos valores de erro absoluto das energias dos orbitais atômicos e das propriedades, $\langle p^n \rangle$ e $\langle r^n \rangle$, principalmente de $\langle r^n \rangle$ quando empregam-se os conjuntos (AT2). Portanto, pode-se afirmar que a perda de precisão na energia SCF total, através do deslocamento de $\Omega_1^{s/p}$ (Eq. 4.1) e reotimização de $\Delta\Omega^{s/p}$, é compensada pela melhor descrição das demais propriedades atômicas. Dessa forma, obtêm-se funções de onda comprometidas com a melhor representação da estrutura eletrônica e não apenas com o valor da energia total dos sistemas.

Considerando-se a melhor representação da estrutura eletrônica dos átomos, quando empregam-se os conjuntos AT2, procede-se ao desenvolvimento dos conjuntos de bases universais. Tais conjuntos podem ser obtidos através de três procedimentos genéricos.

O primeiro resgata as informações contidas nos conjuntos de primitivas otimizados para os átomos individualmente, em termos da minimização da energia total. Como o conjunto universal deve cobrir toda a região eletrônica de ambas as simetrias s e p , definem-se Ω_1^s e

Ω_1^p como os valores otimizados para Li(²S) (16s) e B(²P) (16s,10p), respectivamente, uma vez que tais parâmetros possuem os menores valores dentro do conjunto global dos átomos. Dessa forma, garante-se que o valor de corte das funções peso nas regiões de valência dos orbitais 2s (Li) e 2p (B) estão incluídos na formulação do conjunto universal, levando consigo as características dessas regiões. O valor de corte de $f(\alpha)$ na região de valência está associado ao coeficiente de combinação linear da primitiva mais difusa, em ambas as simetrias de s e p . Esse valor fornece o perfil assintótico característico da função peso nessa região, o que implica, segundo o MCG-DI [15], a boa adequação dos conjuntos de primitivas à descrição dos orbitais atômicos. De modo a incluir as características das regiões internas das simetrias s e p , adotam-se os valores de $\Omega_{16}^{s/p}$ do átomo de Ar(¹S) (16s,10p), definindo-se $\Delta\Omega^{s/p}$, como segue:

$$\Delta\Omega^{s/p} = \frac{\Omega_{16}^{s/p}(\text{Ar}) - \Omega_1^{s/p}(\text{Li/B})}{(16 - 1)} \quad (4.2)$$

Essa relação é derivada da Eq. 1.21a, através da simples substituição dos parâmetros otimizados em nível atômico. Portanto, formula-se o conjunto de base BU1 com os parâmetros Ω_1^s (Li), Ω_1^p (B) e $\Delta\Omega^{s/p}$, conforme a Eq. 4.2. O conjunto BU2 segue as mesmas características de BU1, sendo os valores de Ω_1^s (Li), Ω_1^p (B) definidos a partir da Eq. 4.1, utilizando-se os parâmetros de BU1. Com os novos parâmetros de discretização Ω_1^s (Li) e Ω_1^p (B), calculam-se $\Delta\Omega^{s/p}$ através da Eq. 4.2.

Um segundo procedimento possibilita a definição de duas bases universais BU3 e BU4. Os mesmos valores $\Omega_1^{s/p}$ para os conjuntos BU1 e BU2 são utilizados, e otimizam-se $\Delta\Omega^{s/p}$, empregando-se o critério de minimização da energia total do átomo de Ar, mantidos $\Omega_1^{s/p}$ fixos. A escolha do átomo de Ar está relacionada à sua nuvem eletrônica contraída, o que possibilita obter um valor de corte de $f(\alpha)$ que represente adequadamente as regiões internas de todos os sistemas atômicos estudados (He a Ar). Portanto, tal procedimento incorpora tanto as características das regiões de valência dos sistemas de He a Ar, conforme a definição de $\Omega_1^{s/p}$, como as características das regiões internas (simetrias s e p) do átomo de Ar, nesse caso através do espaçamento otimizado entre as funções GTOs.

A Tab. 4.2 apresenta os resultados de erros absolutos para as propriedades atômicas $\langle r^n \rangle$ (u.a.), $\langle p^n \rangle$ (u.a.), energias dos orbitais atômicos ϵ_i (u.a.) e também para a energia total E (u.a.), calculadas em relação aos resultados da referência [26b]. No caso das propriedades atômicas, procede-se à normalização, de modo a considerar o efeito aditivo dos erros absolutos individualmente, evitando assim problemas de unidades diferentes na ponderação dos erros.

Como esperado, o melhor resultado em termos do erro absoluto sobre a energia total é atribuído ao conjunto BU3, uma vez que os parâmetros formuladores desse conjunto são otimizados em termos da minimização da energia total do átomo de Ar. No que se refere às energias dos orbitais atômicos, o deslocamento de $\Omega_1^{s/p}$ concomitante à otimização de $\Delta\Omega^{s/p}$ (BU4) produz o menor erro absoluto. No que diz respeito a $\langle p^n \rangle$, pode-se afirmar que a otimização de $\Delta\Omega^{s/p}$ prejudica a descrição dessas propriedades, visto que os erros absolutos dos conjuntos BU3 e BU4 são maiores que os de BU1 e BU2. Em termos de $\langle r^n \rangle$, o

Tabela 4.2: Bases Universais (16s,10p) e médias dos erros absolutos das propriedades atômicas (u.a.) normalizadas com respeito aos resultados de Clementi e Roetti [26b]; He a Ar.

	BU1 ^(a)	BU2 ^(b)	BU3 ^(c)	BU4 ^(d)
Ω_1^s	-3,7006	-4,5941	-3,7006	-4,5941
Ω_1^p	-2,9989	-3,9269	-2,9989	-3,9269
$\Delta\Omega^s$	1,0630	1,0939	1,0022	1,0467
$\Delta\Omega^p$	1,0649	1,1108	1,0153	1,0904
$\epsilon_i^{(e)}$	4,038 10^{-8}	4,172 10^{-8}	4,049 10^{-8}	2,420 10^{-8}
$\langle p^n \rangle^{(f)}$	1,847 10^{-5}	2,234 10^{-5}	3,587 10^{-5}	4,309 10^{-5}
$\langle r^n \rangle^{(f)}$	3,672 10^{-5}	4,850 10^{-6}	2,609 10^{-5}	3,111 10^{-6}
$E^{(g)}$	2,000 10^{-5}	3,428 10^{-5}	1,083 10^{-5}	3,373 10^{-5}

(a) Ω_1^s e Ω_1^p otimizados para Li e B, respectivamente e $\Delta\Omega^{s/p}$ obtidos da Eq. 4.2

(b) Ω_1^s e Ω_1^p otimizados para Li e B, deslocados segundo a Eq. 4.1, e $\Delta\Omega^{s/p}$ obtidos da Eq. 4.2

(c) Mesmo que (a), fixando $\Omega_1^{s/p}$ e reotimizando-se $\Delta\Omega^{s/p}$ utilizando Ar como referência

(d) Mesmo que (b), fixando $\Omega_1^{s/p}$ e reotimizando-se $\Delta\Omega^{s/p}$ utilizando Ar como referência

(e) Energia dos orbitais ocupados (u.a.);

(f) $n = -2, -1, 1, 2, 3, 4$;

(g) Energia Total (u.a.).

deslocamento de $\Omega_1^{s/p}$ traz benefícios na avaliação dessas propriedades, cujos valores de erro absoluto são uma ordem de grandeza menor (BU3 e BU4) que nos conjuntos onde não procede-se no deslocamento (BU1 e BU2).

O terceiro procedimento para a definição dos conjuntos universais envolve a minimização do erro absoluto para a energia total, cujas referências nesse caso são as próprias energias de todos os sistemas atômicos (He a Ar) otimizados individualmente pela técnica MCG-DIO (Apêndice B). O conjunto BU5 é obtido através desse procedimento e o conjunto BU6, da mesma forma que BU4, determina $\Omega_1^{s/p}$ através da Eq. 4.1, seguindo-se da reotimização de $\Delta\Omega^{s/p}$ em termos da minimização do erro absoluto para a energia total de todos os sistemas atômicos. Uma variação do procedimento que define BU5 e BU6 é estabelecida na formulação de BU7, que envolve a otimização de $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega^{s/p}$, de tal forma que o erro absoluto para a energia total tome por base os sistemas Li, B, Ne, Na, Al e Ar, em seus respectivos estados fundamentais. Na verdade, o valor de $\Omega_1^{s/p}$ em BU7, apresentado na Tab. 4.3, já encontra-se deslocado, conforme a Eq. 4.1. Fixado o valor de $\Omega_1^{s/p}$, procede-se à reotimização de $\Delta\Omega^{s/p}$, tomando por base os sistemas atômicos mencionados acima. Portanto a variação no procedimento para definir-se BU7 está em restringir os sistemas atômicos, cujas energias são tomadas por base na definição do erro absoluto, entre aqueles de nuvens eletrônicas mais expandidas (Li, B, Na e Mg) e mais contraídas (Ne e Ar) em cada período.

Os resultados de $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega^{s/p}$ e erros absolutos para as propriedades atômicas dos conjuntos BU5, BU6 e BU7 são comparados aos da referência [18a], que utiliza a formulação

MCG-DI, denominado aqui por CTMBU. Observa-se que as composições dos conjuntos de base BU5 e CTMBU são semelhantes, sendo que o conjunto proposto no presente trabalho fornece valores menores para os erros absolutos. Novamente, o procedimento de deslocar $\Omega_1^{s/p}$ (Eq. 4.1), seguido da reotimização de $\Delta\Omega^{s/p}$ fornece melhores resultados para as propriedades $\langle r^n \rangle$, $\langle p^n \rangle$ e ϵ_i , em detrimento da perda de precisão na energia total. Pode-se afirmar que não existe diferença considerável entre as composições de BU6 e BU7, o que leva a resultados muito semelhantes quando adota-se um conjunto de átomos reduzidos {Li, B, Ne, Na, Al e Ar} como referência no cálculo dos erros absolutos.

Tabela 4.3: Bases Universais (16s,10p) e médias dos erros absolutos das propriedades atômicas (u.a.) normalizadas com respeito aos resultados de Clementi e Roetti [26b] ; He a Ar.

	BU5 (a)	BU6 (b)	BU7 (c)	CTMBU (d)
Ω_1^s	-3,3195	-4,2941	-4,2731	-3,30
Ω_1^p	-2,4956	-3,4863	-3,4934	-2,40
$\Delta\Omega^s$	0,9746	1,0156	1,0162	0,96
$\Delta\Omega^s$	0,9908	1,0499	1,0562	0,96
$\epsilon_i^{(e)}$	$5,182 \cdot 10^{-6}$	$1,224 \cdot 10^{-8}$	$1,386 \cdot 10^{-8}$	$1,033 \cdot 10^{-5}$
$\langle p^n \rangle^{(f)}$	$1,289 \cdot 10^{-4}$	$5,052 \cdot 10^{-5}$	$4,915 \cdot 10^{-5}$	$1,555 \cdot 10^{-4}$
$\langle r^n \rangle^{(f)}$	$8,675 \cdot 10^{-4}$	$4,435 \cdot 10^{-6}$	$4,761 \cdot 10^{-5}$	$1,210 \cdot 10^{-3}$
$E^{(g)}$	$8,806 \cdot 10^{-6}$	$1,592 \cdot 10^{-5}$	$1,619 \cdot 10^{-5}$	$9,053 \cdot 10^{-6}$

(a) Parâmetros obtidos pela minimização do erro absoluto da energia total para todos os átomos

(b) Mesmo que (a), fixando-se $\Omega_1^{s/p}$ e reotimizando-se $\Delta\Omega^{s/p}$

(c) Mesmo que (b), utilizando o conjunto {Li,B,Ne,Na,Al,Ar} como referência

(d) Base universal da ref. [18a]

(e) Energia dos orbitais ocupados (u.a.);

(f) $n = -2, -1, 1, 2, 3, 4$;

(g) Energia Total (u.a.).

A escolha do melhor conjunto de base universal pode basear-se em critérios estatísticos, utilizando-se por exemplo, a distância de Manhattan [30] entre os resultados de BUn e os da referência [26b]. Tomando-se todas as propriedades calculadas para todos os átomos, empregando-se auto-escalamento entre as propriedades, de forma a evitar a interferência das unidades na ponderação dos erros, observa-se que os conjuntos BU3, BU1 e BU6 fornecem nessa ordem os melhores resultados. Entretanto, as informações das Tabs. 4.2 e 4.3 mostram que não há grande diferença entre os resultados de erro absoluto das propriedades, exceto para os conjuntos BU5 e CTMBU.

Sendo o conjunto BU5 obtido através da minimização do erro absoluto para as energias totais (He a Ar), observa-se que as propriedades $\langle r^n \rangle$, $\langle p^n \rangle$ e ϵ_i são mal descritas, enquanto a energia total está bem representada, quando comparam-se com os resultados dos demais

conjuntos BUn. Conclui-se, portanto, que os conjuntos de base cuja definição está baseada na minimização da energia total, possuem deficiências para representar as demais propriedades atômicas, inclusive a própria energia dos orbitais atômicos. Para melhorar a representação das propriedades atômicas $\langle r^n \rangle$ ou $\langle p^n \rangle$, deve-se incluí-las nos critérios para minimização dos erros absolutos, o que provocará maior similaridade entre BU5 e os demais conjuntos BUn.

Quanto ao conjunto CTMBU [18a], as semelhanças observadas entre os parâmetros de discretização e os próprios valores de erros absolutos, indicam que a técnica utilizada por aqueles autores para formulação de bases universais, baseada na observação da função peso, aproxima-se do critério de minimização da energia SCF. Entretanto, os resultados de BU5 são mais precisos que os de CTMBU, o que pode ser atribuído à superioridade da técnica MCG-DIO, que emprega uma sistemática otimizada para definir os conjuntos de base, no lugar da simples observação do comportamento da função peso.

Portanto, o procedimento de deslocar $\Omega_1^{s/p}$, através da Eq. 4.1, mostra-se importante na formulação de conjuntos de base universal, os quais apresentam melhor comportamento da função peso na região de valência, melhores valores das propriedades $\langle r^n \rangle$ e $\langle p^n \rangle$ e energias dos orbitais atômicos ocupados. Conclui-se também que a melhor definição dessas propriedades é compensada por uma pequena perda de precisão na energia total dos sistemas atômicos.

3.2) Conjuntos de Primitivas Atômicas: Inclusão de Funções Difusas.

Na seção anterior, propõe-se uma metodologia capaz de corrigir o comportamento das funções peso na região de valência para conjuntos de base universal. Nesta seção, apresentam-se dois procedimentos bastante semelhantes, onde procede-se à introdução de uma nova função em cada simetria s e p , visando também corrigir o comportamento de $f(\alpha)$ na região de valência de cada conjunto de primitivas, obtido no Cap. III.

3.2.1) O Comportamento da Função Peso.

A Fig. 4.1 apresenta as funções peso para o átomo de $\text{Be}(^1\text{S})$, utilizando um total de 19 funções GTOs. Observa-se grande semelhança entre o comportamento destas funções peso, e o comportamento das referentes à resolução das analíticas de $\text{H}(^2\text{S})$ [15b]. Examinando-se atentamente a curva de $2s$, observa-se no entanto a ausência de valores próximos de zero para $f(\alpha)$ na região de valência. Essa constatação pode refletir na perda de precisão para descrever a região de valência da nuvem eletrônica. Como variações nos orbitais internos produzem maior variação na energia SCF, pode-se prever uma tendência dos parâmetros de discretização em deslocar a malha de funções para a região dos orbitais mais internos. A consequência é a descrição pobre da função peso na região de valência.

A Tab. 4.4 apresenta os resultados de energia total, energia dos orbitais atômicos e algumas propriedades para os átomos de $\text{H}(^2\text{S})$, $\text{He}(^1\text{S})$, $\text{Li}(^2\text{S})$ e $\text{Be}(^1\text{S})$, utilizando-se 10, 13, 15 e

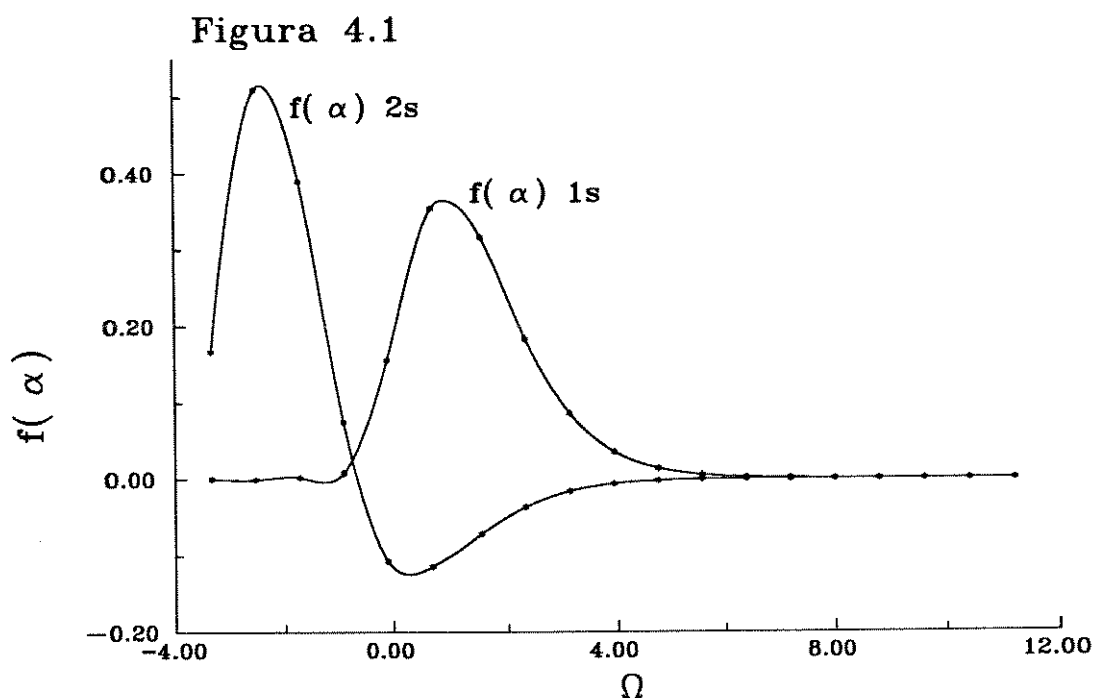


Figura 4.1: Gráfico das funções pesos dos orbitais 1s e 2s; Be(¹S) (19s).

Tabela 4.4: Valores de Propriedades (u.a.) para H, He, Li e Be.

Sistema	Discret.	-E	-ε(1s)	-ε(2s)	$\langle r \rangle$	$\langle r^{-1} \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	Ω_1	$\Delta\Omega$
H(² S)	DIO	0,499995	0,499995		1,50004	0,999990	3,00034	-2,592	0,9506
	DI*	0,499840	0,499840		1,501915	1,000159	3,02227	-2,8	1,28
	EX	0,5	0,5		1,5	1,0	3,0		
He(¹ S)	DIO	2,8616759	0,917954		1,85455	3,37456	2,36966	-2,025	0,9005
	DI*	2,8616722	0,917954		1,85458	3,37455	2,36984	-3,0	0,96
	HF**	2,8616800	0,917956		1,85455	3,37456	2,36984		
Li(² S)	DIO	7,4327081	2,47773	0,19632	5,02026	5,71542	18,629	3,671	0,915
	HF**	7,432769	2,47774	0,196323	5,01991	5,71545	18,632		
Be(¹ S)	DIO	14,57302	4,732658	0,309267	6,12875	8,40880	17,3185	-3,344	0,8102
	DI*	14,573003	4,732665	0,309270	6,12881	8,40877	17,3188	-3,6	0,78
	HF**	14,573023	4,7326705	0,309270	6,12882	8,4088	17,31877		

* conjuntos de base referência [15e]

** Resultados numéricos [26a]

19 funções GTOs, respectivamente. Comparando-se os resultados para os parâmetros de discretização otimizados com aqueles obtidos através da observação de $f(\alpha)$ [15], pode-se verificar que tais resultados são muito semelhantes, tanto em termos de propriedades como de energia, com exceção do átomo $H(^2S)$, onde o conjunto otimizado (DIO) fornece melhores resultados. Observa-se que a composição dos conjuntos de funções de base difere marcadamente nos casos de $H(^2S)$ e $He(^1S)$. Em todas as situações, as energias SCF totais obtidas pela técnica DIO são menores que as obtidas através da observação de $f(\alpha)$ (DI).

Comparando-se com cálculos numéricos próximos ao limite HF [26a], conclui-se que as propriedades $\langle r^n \rangle$ para He, Li e Be, obtidas em ambos os trabalhos são bem reproduzidas. O sistema $H(^2S)$ está melhor representado pelo conjunto de base desenvolvido pela técnica DIO.

Preliminarmente, pode-se verificar que a técnica DIO obtém resultados semelhantes aos obtidos pela técnica DI, a partir de composições distintas dos conjuntos de base. Dessa forma, a nível atômico e da ocupação dos orbitais de simetria s , o prejuízo na descrição da função peso na região de valência parece afetar pouco a formulação da função de onda. No entanto, torna-se necessário uma análise mais detalhada da qualidade dos conjuntos de base quando inclui-se a simetria p na ocupação eletrônica.

3.2.2) Critérios para Introdução de Funções Difusas.

Como nesta fase do trabalho o interesse está centrado na obtenção de conjuntos otimizados para os sistemas atômicos individualmente, propõe-se uma abordagem complementar com vistas à correção das deficiências de $f(\alpha)$ na região de valência. Desta forma, após a otimização dos conjuntos de primitivas, procede-se à introdução de mais uma primitiva em ambas as simetrias, obtida ainda a partir do "deslocamento" de $\Omega_1^{s/p}$, conforme a Eq. 4.1. Portanto, a idéia de deslocamento de $\Omega_1^{s/p}$ na direção da região de valência é substituída pela simples adição de primitivas na região de valência para corrigir as deficiências de $f(\alpha)$ nessa região. Dois procedimentos distintos podem então ser utilizados para definir o valor de $\Omega_1^{s/p}$ adicionado:

O primeiro utiliza os valores de $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega^{s/p}$ otimizados nos átomos neutros para determinar os parâmetros de discretização que corrigem a função peso através da Eq. 4.1 e será denominado AN. Portanto, esse procedimento baseia-se no comportamento de $f(\alpha)$ na região de valência do átomo neutro, cuja representação adequada depende fortemente da presença de funções difusas. O segundo procedimento utiliza os resultados das extrapolações das regressões lineares para os sistemas isoeletrônicos de cada ânion em particular, e será denominado por ISO. Nesse caso, toma-se por referência a descrição da região de valência do ânion, com o objetivo de determinar as funções difusas, cuja presença também é fundamental para representar adequadamente essa região [31b]. Conforme descrito nas seções 3.2 (Pág. 32) e 4.2 (Pág. 51) do Cap. III, os resultados de extrapolação das regressões lineares para sistemas aniônicos não reproduzem satisfatoriamente a composição dos conjuntos de primitivas desses sistemas, já que os valores extrapolados de $\Omega_1^{s/p}$ apresentam-se relativamente altos para descrever suas nuvens eletrônicas difusas. Para corrigir essa deficiência, substituem-se os valores

extrapolados de $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega^{s/p}$ para o ânion de cada série isoeletrônica na Eq. 4.1, obtendo-se o valor adicional de $\Omega_1^{s/p}$. Dessa forma, $\Omega_1^{s/p}$ obtido pelo procedimento ISO incorpora as características do comportamento dos parâmetros de discretização das séries isoeletrônicas, através da extrapolação desses parâmetros para os ânions.

Na Fig. 4.2, apresentam-se as funções peso para os orbitais 2s e 2p do átomo de $O(^3P)$, empregando-se um conjunto (11s,7p) acrescido de uma função em cada simetria ocupada, obtidas a partir da Eq. 4.1, utilizando-se os valores otimizados para o átomo neutro (AN). O comportamento de $f(\alpha)$, é muito semelhante quando os conjuntos são acrescidos de primitivas por qualquer dos procedimentos (ISO ou AN). Devido ao caráter de descrição da região de valência e ao baixo valor dos expoentes ($\alpha_s(AN)=0,084326$; $\alpha_p(AN)=0,051409$; $\alpha_s(ISO)=0,073140$; $\alpha_p(ISO)=0,038590$) essas funções introduzidas em cada simetria podem ser identificadas como funções difusas [31].

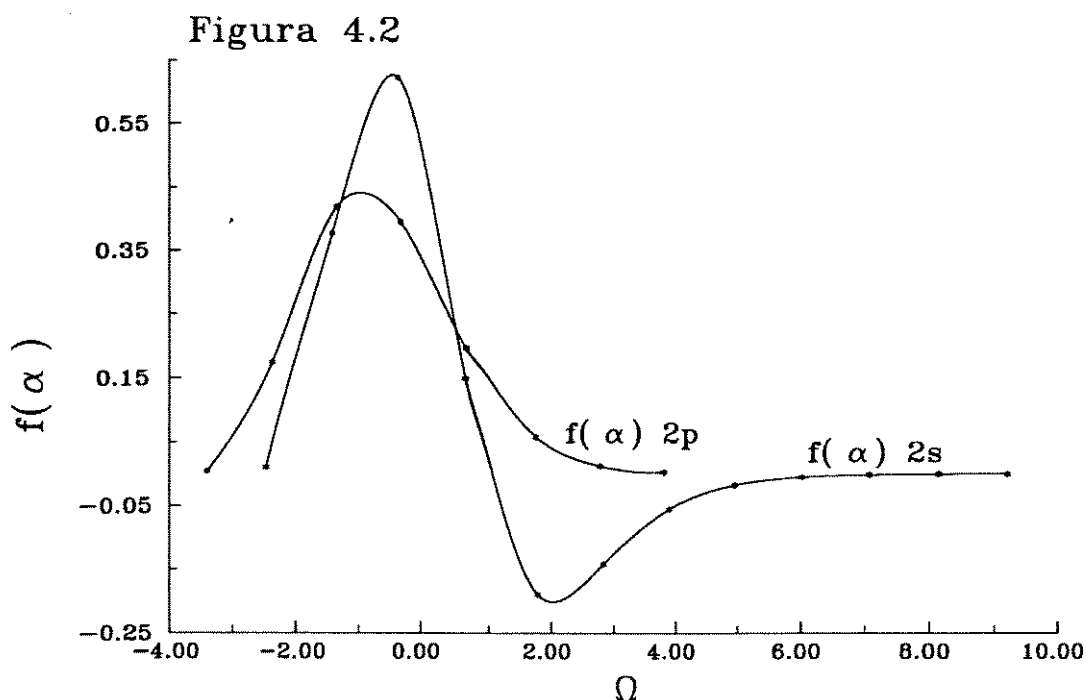


Figura 4.2 : Gráficos das funções peso dos orbitais 2s e 2p; $O(^3P)$ (11s,7p) +AN

Observa-se que a ausência de valores de $f(\alpha)$ próximos a zero na região de valência pode ser suprida pela introdução de funções difusas, uma vez que o comportamento da curva é assintótico nessa região (Fig.4.2). Dessa forma, obtêm-se funções peso com o mesmo perfil observado através da técnica DI [15], mediante introdução de funções difusas em ambas as simetrias, o que demonstra a aplicabilidade da técnica de otimização dos conjuntos de primitivas, sem que ocorra prejuízo na descrição das funções peso. Resta avaliar qual o nível de interferência dessa correção em $f(\alpha)$ sobre os valores das propriedades atômicas e também estabelecer qual método de introdução de difusas reproduz melhor os resultados das propriedades atômicas em nível HF. Na Tab. 4.5, apresentam-se os valores de diversas propriedades atômicas para conjuntos de base (11s,7p) do átomo $O(^3P)$, contendo difusas em

ambas as simetrias, que são comparados aos valores obtidos quando empregam-se os conjuntos da referência [26b].

Tabela 4.5: Propriedades Atômicas (u.a.) de $O(^3P)$.

Prop	Clementi[26b]	(11s,7p)	(11s,7p)+ AN	(11s,7p)+ ISO	(11s,7p)2+ AN
$\langle p^{-2} \rangle$	7,50147	7,36832	7,48211	7,54878	7,50119
$\langle p^{-1} \rangle$	5,55282	5,53167	5,55056	5,56493	5,55204
$\langle p^1 \rangle$	23,7208	23,7237	23,7190	23,6974	23,7190
$\langle p^2 \rangle$	149,619	149,608	149,601	149,426	149,601
$\langle p^3 \rangle$	1746,60	1744,13	1744,09	1742,05	1744,09
$\langle p^4 \rangle$	39249,6	37556,3	37555,5	37516,3	37555,5
$\langle r^{-2} \rangle$	257,252	256,846	256,841	256,638	256,841
$\langle r^{-1} \rangle$	22,2593	22,2584	22,2574	22,2422	22,2574
$\langle r^1 \rangle$	7,61026	7,60642	7,61152	7,61985	7,61134
$\langle r^2 \rangle$	11,1726	11,1451	11,1759	11,1928	11,1751
$\langle r^3 \rangle$	21,0765	20,9126	21,0693	21,0843	21,0689
$\langle r^4 \rangle$	48,5616	47,5925	48,3801	48,3103	48,4119
ϵ_{1s}	-20,668663	-20,667339	-20,668259	-20,668233	-20,668231
ϵ_{2s}	-1,244332	-1,243932	-1,244416	-1,244399	-1,244401
ϵ_{2p}	-0,631923	-0,631418	-0,632018	-0,632003	-0,631998

(11s,7p) refere-se ao conjunto de primitivas

+ (1 e 2) refere-se ao número de difusas

AN e ISO referem-se aos critérios para introdução de difusas

Para estudar a descrição da região de valência devem-se analisar as propriedades $\langle p^{-n} \rangle$ e $\langle r^n \rangle$ para n positivo, visto que essas são fortemente dependentes do comportamento da nuvem eletrônica a grandes distâncias do núcleo [32]. As demais propriedades $\langle p^{-n} \rangle$ e $\langle r^n \rangle$ estão mais relacionadas à descrição da região interna e também à condição de "cusp".

Com relação às propriedades $\langle r^n \rangle$ ($4 \geq n \geq 1$) e $\langle p^n \rangle$ ($n = -1, -2$), pode-se afirmar que a introdução de funções difusas em ambas as simetrias aprimora a descrição da região de valência, pois os resultados dessas propriedades são significativamente melhorados quando o conjunto de primitivas contém tais funções. Observa-se que os resultados de $\langle p^n \rangle$ ($4 \geq n \geq 1$) e $\langle r^n \rangle$ ($n = -1, -2$) obtidos pelo conjunto (11s,7p) são ligeiramente melhores que os obtidos pelos conjuntos contendo difusas. Logo, a correção da função peso de átomos neutros na região de valência parece implicar numa pequena alteração da descrição da nuvem eletrônica na região interna, não restringindo-se apenas às propriedades diretamente relacionadas à valência.

Deve-se observar entretanto que as alterações das propriedades mais dependentes da região de valência são mais significativas do que no caso das propriedades relacionadas ao caroço. O desvio médio das propriedades $\langle r^n \rangle$ ($4 \geq n \geq 1$) e $\langle p^n \rangle$ ($n = -1, -2$), com relação aos respectivos valores de Clementi [26b], é da ordem de 0,9% para o conjunto (11s,7p) e

0,12% para o conjunto (11s,7p) +AN. Além disso, observa-se que as energias dos orbitais ocupados são melhoradas quando da adição de difusas.

No que diz respeito aos critérios para introdução de difusas (AN e ISO), observa-se que todas as propriedades, com exceção de ϵ_{2s} e ϵ_{2p} , cujas diferenças encontram-se na ordem de 0,01mH, são melhor reproduzidas pelo conjunto contendo difusas obtidas a partir do átomo neutro (11s,7p)+ AN. Logo, a função de onda formada pelo conjunto contendo difusas do átomo neutro está melhor formulada que aquela formada pelo conjunto contendo difusas da série isoeletrônica. Portanto, recomenda-se adotar o critério AN para introdução de funções difusas nas simetrias s e p .

A introdução do segundo conjunto de difusas pelo critério AN não altera as propriedades relacionadas ao caroço, quando comparado aos valores fornecidos pelo conjunto (11s,7p)+ AN para essas propriedades. No entanto, a média dos desvios das propriedades relacionadas à valência cai para 0,08% quando emprega-se o conjunto (11s,7p)2+ AN. Da mesma forma, as energias dos orbitais de valência também são melhoradas com a introdução do segundo conjunto de difusas. Porém, deve-se atentar para o fato de que esse procedimento majora o número de primitivas de 36 para 40 funções, o que certamente deve ser levado em consideração quando empregarem-se os conjuntos atômicos em cálculos moleculares.

A Fig. 4.3 apresenta as funções peso dos orbitais 2s e 2p para os sistemas $O^-(^2P)$, $O(^3P)$ e $O^+(^4S)$, utilizando o conjunto de primitivas (16s,10p), otimizado para minimização da energia do átomo neutro [28]. Os conjuntos são também acrescidos de funções difusas em ambas as simetrias, aplicando-se o critério AN. As diferenças entre os comportamentos das nuvens eletrônicas, provenientes das diferentes cargas totais, podem ser relacionadas aos comportamentos de $f(\alpha)$ na região de valência, conforme discute-se a seguir.

Observa-se que mesmo na ausência de funções difusas (Figs. 4.3a e 4.3c), as funções peso do sistema $O^+(^4S)$ possuem comportamento assintótico na região de valência. Com a introdução de difusas aos conjuntos de primitivas, em ambas as simetrias, acentua-se o perfil assintótico de $f(\alpha)$ na região de valência. Portanto, a presença de difusas em conjuntos de primitivas de sistemas catiônicos não produz alterações relevantes sobre o comportamento das funções peso.

Já no caso do átomo neutro, a introdução de difusas corrige o comportamento de $f(\alpha)$ na região de valência, conforme se observa nas Figs. 4.3a e 4.3c. Confirma-se dessa forma, a aplicabilidade do critério AN para adição de difusas aos conjuntos de base, independente do número de primitivas presentes nesses conjuntos. Dos três sistemas estudados, observa-se que a maior deficiência no comportamento de $f(\alpha)$ na região de valência está associada ao ânion $O^-(^2P)$. No caso da simetria s , a presença de 1 difusa é suficiente para que $f(\alpha)$ assumam valores próximos de 0,01, que é considerado satisfatório para a descrição da função peso na região de valência [15d]. No caso da simetria p , o valor de $f(\alpha)$ para difusa adicionada está em torno de 0,05. Certamente, a adição de uma nova função difusa, segundo o critério AN, deve fornecer um valor próximo de 0,01 para a função peso nesse ponto.

A importância das funções difusas conforme diminui a carga total sobre o sistema atômico fica caracterizada no comportamento das funções peso dos orbitais 2s e 2p. Observa-

Figura 4-3a

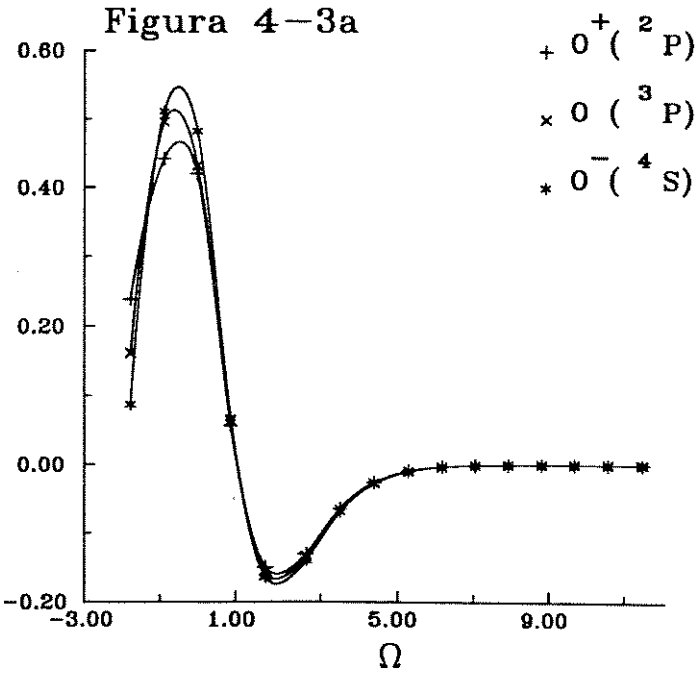


Figura 4-3b

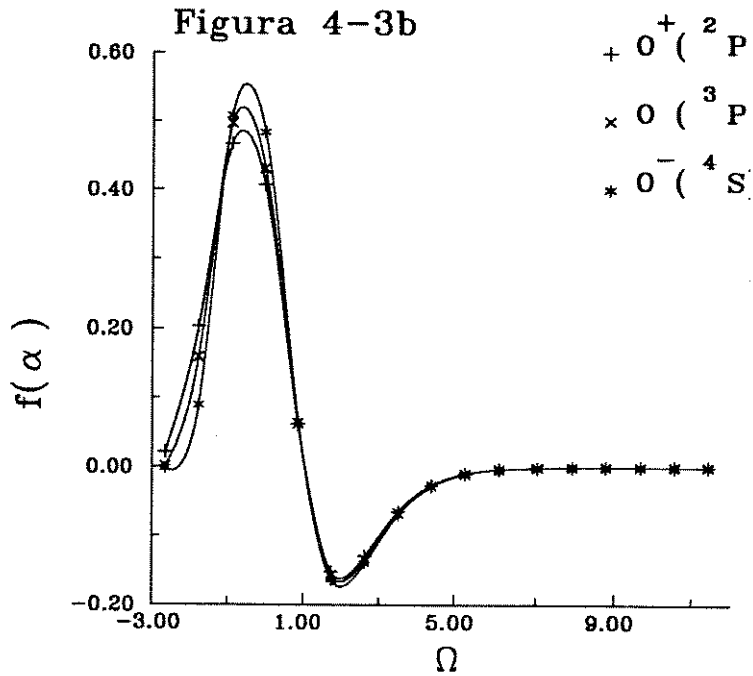


Figura 4-3c

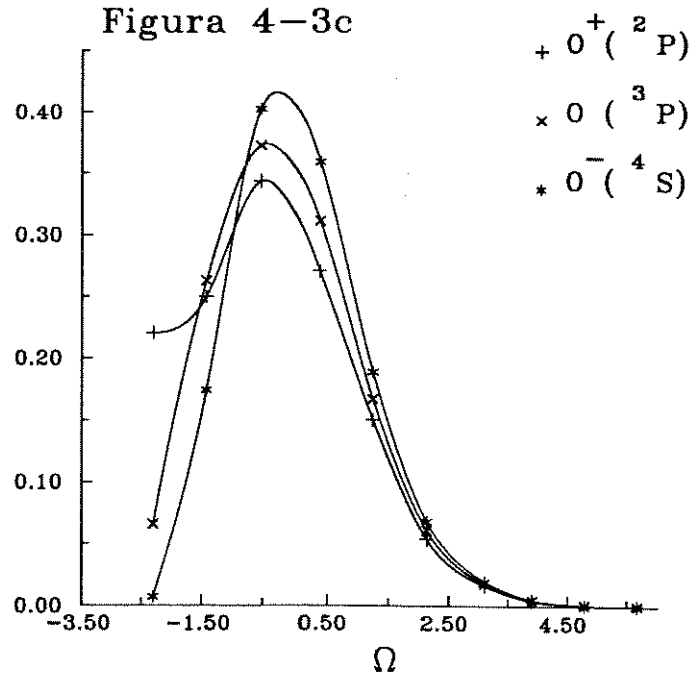


Figura 4-3d

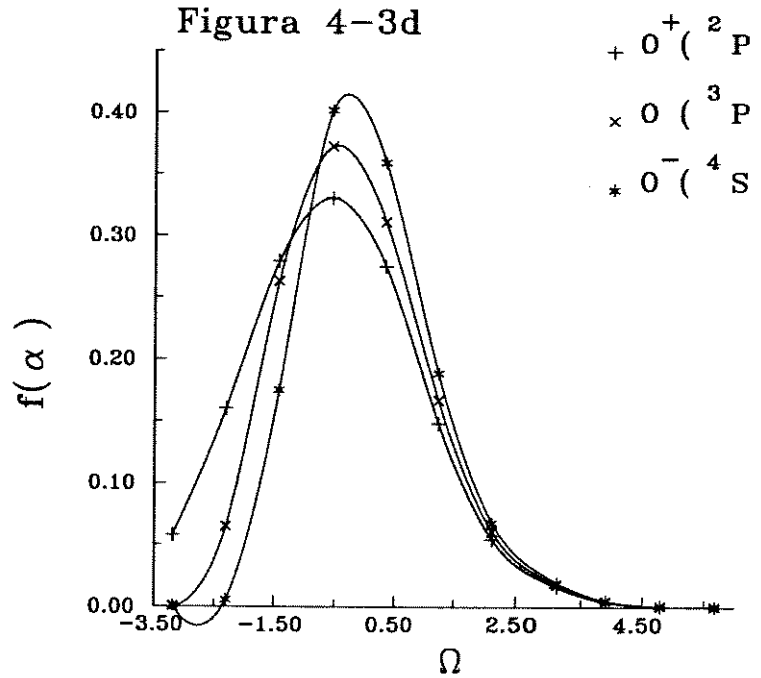


Figura 4.3: Gráficos das funções peso dos sistemas $O^-({}^2P)$, $O({}^3P)$ e $O^+({}^4S)$; (16s,10p).
a) Orbital 2s, sem difusas; b) Orbital 2s, com difusas; c) Orbital 2p, sem difusas; d) Orbital 2p, com difusas.

se que para valores altos de Ω , a curva de $f(\alpha)$ para $O^+(^4S)$ permanece acima da curva de $f(\alpha)$ para $O(^3P)$, que por sua vez permanece acima de $f(\alpha)$ para $O^-(^2P)$. Portanto, existe uma tendência em privilegiar a descrição da região intermediária da nuvem eletrônica de sistemas catiônicos e neutros, comparados ao sistema aniônico. Para valores negativos de Ω , observa-se a inversão nas posições das curvas de $f(\alpha)$, indicando o maior privilégio em descrever a região de valência do sistema aniônico, comparado ao átomo neutro a ao cátion. Portanto, a presença de carga negativa está associada a maior contribuição das primitivas de menor expoente na descrição dos orbitais atômicos mais difusos, o que comprova a necessidade de funções difusas em conjuntos de base de sistemas aniônicos.

Nesta seção, formaliza-se um critério para introdução de funções difusas em conjuntos atômicos otimizados pela técnica DIO. Utiliza-se a correção da função peso na região de valência para justificar teoricamente esse procedimento. Os resultados de propriedades monoelétrônicas em nível HF atestam a melhor qualidade dos conjuntos contendo funções difusas. Portanto, a melhor descrição dessas propriedades está relacionada à melhor descrição da função peso, em todo o seu perfil. Conclui-se que as funções difusas são necessárias mesmo em nível HF, quando deseja-se reproduzir com maior precisão as funções de onda de átomos neutros. Certamente, cálculos envolvendo ânions mostram que presença de difusas é igualmente importante na formulação de seus conjuntos de base, tanto em termos de propriedades, quanto em termos do comportamento de $f(\alpha)$.

Outro fato importante a se considerar é a singularidade das funções difusas para cada conjunto de primitivas otimizado em nível atômico. Ou seja, o conjunto (11s,7p), otimizado para um dado sistema atômico, gera através da Eq. 4.1 funções difusas para as simetrias s e p , que são unicamente definidos para esse conjunto. No caso de necessitar-se de difusas para um conjunto (16s,10p) do mesmo sistema atômico, os valores otimizados de $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega^{s/p}$ para esse conjunto devem ser substituídos na Eq. 4.1, fornecendo o conjunto de difusas também único para (16s,10p). Logo, cada conjunto de primitivas terá seu próprio conjunto de difusas (s e p), através da simples substituição dos valores otimizados de $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega^{s/p}$ na Eq. 4.1.

4) Contração do Conjunto de Primitivas.

A contração do conjunto de funções primitivas que dá origem ao conjunto de funções de base, surgiu principalmente da necessidade de reduzir-se a memória destinada ao armazenamento das integrais de repulsão eletrônica. A relação deste espaço de memória com a quarta potência do número de funções de base pode tornar os cálculos de estrutura eletrônica molecular proibitivos, mesmo para sistemas relativamente simples. Um outra característica importante da contração das primitivas é a diminuição do tempo de processamento, já que as dimensões das matrizes envolvidas no cálculo auto-consistente também são reduzidas [36].

A contração do conjunto original implica também na diminuição do número de configurações de estados excitados possíveis já que a quantidade de orbitais virtuais também

diminui. Esse aspecto é particularmente importante quando faz-se uso de cálculos pós-HF, como a interação de configurações. Além do aumento na eficiência computacional, a contração dos conjuntos GTO revela um outro aspecto teórico importante. Conforme o número de funções contraídas por simetria, tais conjuntos podem ser classificados em termos da notação n-Zeta. Essa notação é por vezes utilizada como referência para estabelecer o grau de extensão do conjunto de base empregado.

Apesar de ser normalmente desenvolvido em nível atômico, o maior interesse pela contração dos conjuntos de primitivas está na sua aplicação em cálculos moleculares. Em função disso, diversos autores [36,39,40,41,43] discutiram os efeitos da contração de primitivas em moléculas, principalmente diatômicas e triatômicas. Neste capítulo, a formulação dos conjuntos de funções contraídas, bem como a discussão dos resultados está restrita aos sistemas atômicos. A aplicação desses conjuntos em cálculos moleculares será feita no Cap. V.

4.1) Definições.

No desenvolvimento de funções de base para cálculos moleculares a preparação de um conjunto de primitivas é o primeiro passo do processo. Estabelecido esse conjunto, conforme descrito no Cap. III procede-se então à contração do mesmo. A contração de um conjunto de primitivas é definida como uma combinação linear de funções, sendo os coeficientes dessa combinação $c_{p\mu}$ chamados de coeficientes de contração [35b]:

$$\phi_{\mu} = \sum_{p=1}^L c_{p\mu} \chi_p \quad (4.3)$$

Os centros das funções gaussianas contraídas ϕ_{μ} e não contraídas χ_p são normalmente considerados coincidentes. É importante observar que o somatório em p ocorre entre primitivas de mesma simetria. Surgem nesse contexto duas formas de tratamento para o processo de contração: os esquemas segmentado e generalizado.

4.1.1) Contração Segmentada.

O esquema segmentado baseia-se em argumentos físicos e foi utilizado por Dunning [36], que forneceu uma melhor fundamentação para os trabalhos originais de Clementi e Davies [35], difundindo o conceito de contração através de duas regras genéricas para a formulação de conjuntos contraídos. Este esquema está centrado na prerrogativa de que uma primitiva só pode contribuir na formação de uma única função contraída, através da combinação linear (Eq. 4.3). Além disso Dunning propôs que os coeficientes de contração fossem obtidos diretamente dos cálculos atômicos, de modo a garantir a generalidade de aplicação do método [36a].

A justificativa física na escolha da segmentação está relacionada aos valores dos coeficientes de expansão dos orbitais atômicos. Neste esquema, os grupos de primitivas

formados são definidos conforme a contribuição das primitivas aos orbitais atômicos. Portanto, aquelas primitivas com valores grandes de expoentes têm maior peso na formação do orbital mais interno, e aquelas com expoentes menores possuem maior peso na formação do orbital de valência, o que pode ser observado nos valores de seus respectivos coeficientes de combinação linear do orbital atômico. No caso de uma certa primitiva contribuir na formação de ambos os orbitais, ela deve formar um grupo particular, ou seja, separada das demais.

Com essa receita, baseada em duas regras resumidas no parágrafo anterior, Dunning [36c] contraiu conjuntos de primitivas obtidas por Huzinaga [37] para os átomos de $B(^2P)$ a $F(^2P)$. Esses conjuntos constituídos de funções gaussianas otimizadas variacionalmente, sendo 9 de simetria s e 5 na simetria p , receberam a notação (9,5). Testes com sistemas moleculares simples revelaram que se as funções mais difusas fossem flexibilizadas, ou seja formassem grupos separados, os resultados de energia SCF total e de outras propriedades reproduziriam melhor o cálculo feito com o conjunto não contraído. Estabeleceram-se assim diferentes conjuntos de contração para o mesmo conjunto de primitivas, (9,5)→[4,2], (9,5)→[4,3] e (9,5)→[5,3], onde o primeiro e o segundo números entre colchetes, referem-se aos números de conjuntos contraídos nas simetrias s e p , respectivamente. Esses conjuntos recebem a denominação genérica D95.

Uma consequência direta da contração é o aumento dos valores de energia SCF total e dos orbitais atômicos, comparados aos valores para conjuntos estendidos. Tal perda de energia por contração pode ser atribuída à diminuição do número de funções que compõem o orbital atômico, através da combinação linear. Na formulação original de Löwdin, entende-se que o aumento do número de funções implica na aproximação do conjunto de funções de base a um conjunto completo, na medida que $L \rightarrow \infty$ (Eq. 4.3) [9].

Gianolio e colaboradores [38] publicaram um trabalho bastante elucidativo, discutindo os efeitos do número atômico, da periodicidade e do tamanho do conjunto de primitivas sobre a diferença de energia entre cálculos com conjuntos contraídos e estendidos. Observou-se que o aumento do número atômico produzia aumento do valor de energia de perda por contração. Essa perda tende a ser minimizada quando utilizam-se conjuntos mais extensos de primitivas.

A principal vantagem do esquema segmentado encontra-se na utilização de rotinas de integração semelhantes àquelas empregadas para conjuntos não contraídos, sendo portanto de grande difundibilidade. A dificuldade está na formulação dos grupos de funções contraídas, conforme aumenta o número de orbitais ocupados na mesma simetria. Nesse caso, diversas primitivas passam a contribuir significativamente para a expansão de mais de 1 orbital atômico, e portanto segundo a regra de Dunning, a perda de energia por contração só é minimizada mediante aumento do número de funções contraídas [36c].

4.1.2) Contração Generalizada.

Em 1973, Raffinetti propôs um novo esquema de contração, conhecido como contração generalizada [39]. Nesse esquema, todas as primitivas de mesma simetria são combinadas de modo a formar uma única função contraída. A maior dificuldade para implementar esse

esquema de contração foi contornada propondo-se uma nova rotina de integração. Essa rotina deve conter um mecanismo que contabilize as integrais entre funções primitivas apenas uma vez. Por exemplo, para calcular uma integral do tipo

$$\int \phi_1^*(1)\phi_2^*(2) r_{12}^{-1} \phi_3(1)\phi_4(2) d\tau_1 d\tau_2$$

devem-se expandir $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ em termos das primitivas $\{\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_i\}$, obtendo-se várias integrais envolvendo χ_i . Deve-se portanto, evitar o cálculo repetido de integrais χ_i e simultaneamente definir um algoritmo para armazenar os valores dessas integrais, utilizando-se ainda os índices das funções de base ϕ_μ .

Os objetivos principais desse esquema podem ser resumidos na reprodução de propriedades moleculares da região de valência e na redução do número de funções contraídas [39]. A melhor fundamentação matemática desse esquema encontra-se no fato da combinação linear abranger um maior número de funções, o que fornece conjuntos de base mais próximos do completo.

Raffenetti estudou dois procedimentos para adicionar novas funções contraídas ao conjunto de base mínima: adição individual de primitivas e por orbital atômico virtual. Observou-se que o esquema generalizado necessita de uma quantidade de funções contraídas igual ao número de orbitais ocupados acrescido de uma ou no máximo duas funções primitivas individuais, sendo portanto independente do tamanho do conjunto de primitivas [39]. Nesse trabalho [39] avaliou-se apenas a qualidade do esquema de contração através da energia SCF total. No caso do 2º período não se observaram diferenças relevantes entre os resultados fornecidos pelos esquemas propostos por Dunning [36] e Raffenetti [39], pois o número de orbitais ocupados é pequeno e o acréscimo de funções previstos pelo segundo autor coincide com o número de funções contraídas necessárias no esquema segmentado.

A pouca difundibilidade do esquema generalizado, devido à necessidade de implementar-se uma rotina especial de integração, não permite uma análise completa sobre a aplicabilidade desse esquema em cálculos de estrutura eletrônica molecular. Os trabalhos existentes na literatura limitam-se a avaliar os esquemas em termos das próprias funções não contraídas [19c,d,f]. De modo geral, o esquema generalizado reduz os erros de superposição do conjunto de base na energia molecular e confere também maior simplicidade na análise populacional da matriz densidade [19c]. Em contrapartida, a eficiência computacional do esquema segmentado é responsável pela larga utilização do método.

Alguns conjuntos de base foram montados tendo em vista a avaliação de diferentes propriedades moleculares. Os conjuntos escalonados obtidos por Pople e colaboradores [40] são largamente utilizados no cálculo de energia e geometria de equilíbrio de moléculas orgânicas. Uma aproximação questionável na formulação das bases tipo "split-valence" é a igualdade entre os expoentes de mesma camada eletrônica e diferentes simetrias. A redução do tempo de otimização de parâmetros não-lineares é contraposta pelos resultados pobres de energia SCF total e energia dos orbitais moleculares. Além disso, deve-se levar em consideração que a dessemelhança física e matemática na formulação das diferentes simetrias é um argumento bastante forte para proceder-se à otimização independente dos expoentes das simetrias.

Uma característica comum aos esquemas abordados até aqui é a obtenção dos coeficientes de contração a partir de cálculos em nível HF. A relação entre os coeficientes de expansão dos orbitais atômicos das funções não contraídas e os coeficientes dos orbitais das funções contraídas é suficiente para fornecer os coeficientes de contração [39]. A origem desses coeficientes de expansão é bem determinada: auto-vetores decorrentes da diagonalização da matriz de Fock.

Argumenta-se que a utilização desses conjuntos contraídos em nível HF em cálculos de interação de configuração produz baixas taxas de convergência na energia de correlação. O que em última análise significa a necessidade de um grande número de configurações, quando tenta-se melhorar a energia de correlação. Essa limitação dos esquemas descritos acima levou alguns pesquisadores a propor um novo esquema de contração, que fosse capaz de reproduzir satisfatoriamente a energia de correlação [41].

4.1.3) Esquemas Pós-Hartree-Fock.

Utilizando o conceito de orbitais naturais, introduzido por Löwdin [42], Almlöf e colaboradores propuseram um novo esquema de contração generalizado, cujo objetivo principal era fornecer um conjunto de base capaz de recuperar a maior fração possível da energia de correlação eletrônica [41]. O fato dos orbitais naturais terem fornecido funções de onda convergentes e normalmente boa convergência para a energia de correlação eletrônica justificou a utilização dessa metodologia.

Os orbitais naturais são obtidos a partir da diagonalização da matriz densidade de ordem um, constituindo-se nos seus auto-vetores [42]. A importância relativa dos orbitais naturais para a construção dos conjuntos de funções contraídas é avaliada através do número de ocupação desses orbitais, que corresponde aos respectivos auto-valores. Portanto, o esquema de contração proposto utiliza-se de uma transformação unitária sobre uma matriz gerada em cálculos de interação de configuração.

O critério adotado por Almlöf e colaboradores para a seleção dos orbitais naturais foi o valor dos números de ocupação. Conforme a definição do limite do número de ocupação, diversos conjuntos de funções contraídas podem ser formulados, a partir de um único cálculo de interação de configuração.

Resultados para o átomo de Ne [41a] mostraram uma ligeira superioridade dos esquemas utilizando orbitais naturais em relação ao esquema generalizado de Raffennetti [39], no que diz respeito à energia de correlação. Comparando-se os conjuntos contraídos (13,8)→[5,4], o primeiro esquema obtém um valor 5 mH menor que o segundo, para a energia de correlação. Em termos da energia SCF, o esquema de Raffennetti fornece um resultado 60 mH mais estável que o esquema de orbitais naturais. Portanto, para um conjunto contraído de tamanho médio, o esquema de orbitais naturais também é capaz de fornecer resultados satisfatórios para a energia SCF.

Sem dúvida, o esquema de contração generalizado por orbitais naturais oferece grande aplicabilidade em cálculos pós-HF, tendo em vista o melhor grau de convergência observado

na energia de correlação. Em seu trabalho original [41a], Almlöf e colaboradores reivindicam a consistência no tamanho da base como uma característica única do seu esquema. Essa consistência é entendida como a invariância do número de funções contraídas conforme o aumento do número de primitivas. De fato, observa-se que os esquemas segmentados são largamente dependentes do tamanho do conjunto de funções primitivas [38]. Essa é uma característica importante, já que o aumento do conjunto de primitivas aumenta a precisão nos resultados de energia e algumas propriedades em cálculos de sistemas moleculares.

Recentemente, surgiu na literatura um esquema de contração em nível HF que mantém características intermediárias entre os esquemas generalizado e segmentado [43]. Trata-se da contração dos conjuntos de primitivas do tipo "well-tempered" [27b,c]. Observou-se que esse esquema misto é capaz de fornecer convergência na energia de correlação tão eficiente quanto o esquema de orbitais naturais. Portanto, a boa recuperação da energia de correlação não é uma característica única do esquema pós-HF.

4.2) Contração dos Conjuntos de Primitivas MCG-DIO .

Neste trabalho, opta-se por contrair os conjuntos de primitivas, segundo o esquema segmentado. Justifica-se essa escolha por duas razões principais. A primeira refere-se à já discutida difundibilidade que esse esquema possui, se comparado aos esquemas generalizados. O outro ponto favorável é a relação observada no comportamento das funções peso e a receita de agrupamento das funções primitivas em conjuntos contraídos. A Fig. 4.4 apresenta o gráfico das funções peso dos orbitais 1s e 2s do átomo de $O(^3P)$, empregando-se um conjunto de primitivas (11s,7p).

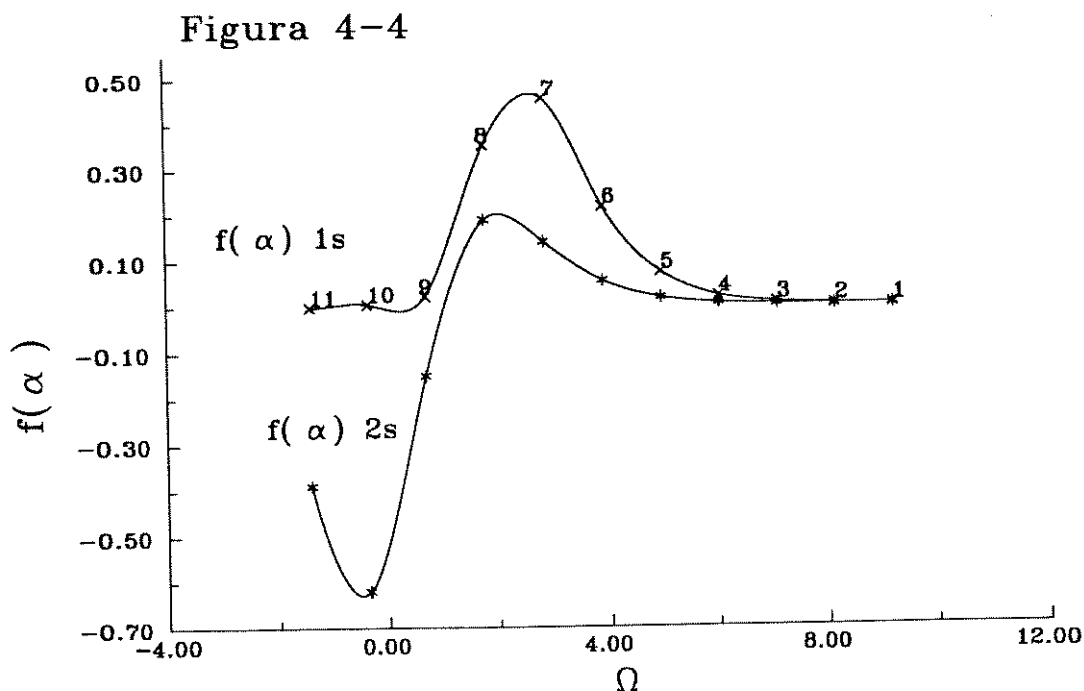


Figura 4.4: Gráficos das funções peso dos orbitais 1s e 2s; $O(^3P)$ (11s,7p)

Observa-se nesta figura que para valores grandes de Ω_i a função peso do orbital 1s possui valores maiores que a função peso do orbital 2s. Essa situação prolonga-se até o sexto ponto sobre cada curva, o que indica a formação do primeiro grupo de gaussianas primitivas, constituindo a primeira função contraída. Nos dois pontos seguintes, continua prevalecendo a função peso de 1s, cuja curva situa-se acima da curva de 2s. Desta feita porém, as ordens de grandeza dos valores de $f(\alpha)$ de 1s e 2s são iguais, o que sugere, segundo a regra de Dunning [36c], a formação de dois grupos distintos, contendo cada um apenas uma primitiva. Finalmente, os três últimos pontos indicam a maior contribuição das primitivas na descrição de 2s, formando assim mais um grupo de funções.

No caso da simetria p , observa-se o mesmo comportamento das funções peso entre os átomos de Al a Ar. Já para os casos de B a Mg, podem-se formular os grupos de funções tanto pelo valor da função peso, quanto pela ordem de grandeza dos expoentes, uma vez que apenas 1 orbital de simetria p encontra-se ocupado. Para esses átomos, não se observa diferença significativa na formação dos grupos, quando uma ou outra orientação é seguida.

Os cálculos de contração são executados, utilizando-se o programa ATOMSCF [23a]. O átomo de $O(^3P)$ é utilizado como objeto preliminar de estudo, de modo a obter-se vários conjuntos de contração para dois conjuntos distintos de funções primitivas. O primeiro constituído de (11s,7p) e o segundo de (15s,9p). Esses conjuntos são escolhidos tendo como critério o valor de saturação de ΔE em cada simetria, conforme descrito no Cap. III.

A Tab. 4.6 indica os expoentes das funções primitivas do átomo de $O(^3P)$ para o conjunto (11s,7p) e as funções peso correspondentes. A numeração das primitivas é utilizada para definir-se a formação dos conjuntos de contração, por exemplo: 6,2,2,1;4,3 representa a formação de 4 conjuntos contraídos na simetria s , e 2 conjuntos na simetria p . O primeiro grupo de simetria s contém 6 primitivas, o segundo e o terceiro contêm 2 primitivas cada e o quarto contém apenas 1 primitiva. Os 2 grupos de simetria p contêm 4 e 3 primitivas, respectivamente.

Tabela 4.6 : Expoentes α e Função Peso $f(\alpha)$; $O(^3P)$ (11s,7p).

N	α_s	α_p	$f_{1s}(\alpha)$	$f_{2s}(\alpha)$	$f_{2p}(\alpha)$
1	10026,2	81,7909	0,000674	-0,000153	0,003118
2	3465,44	28,5314	0,001199	-0,000273	0,012345
3	1197,78	9,95270	0,006082	-0,001384	0,058259
4	413,999	3,47185	0,020611	-0,004753	0,197032
5	143,093	1,21110	0,073776	-0,017393	0,395446
6	49,4584	0,42247	0,217493	-0,055195	0,417642
7	17,0946	0,14737	0,455187	-0,141230	0,177501
8	5,90855		0,352802	-0,189841	
9	2,04221		0,022651	0,152156	
10	0,70586		0,005468	0,616395	
11	0,24397		-0,001349	0,388782	

A perda de energia por contração, definida como a diferença entre a energia SCF total do sistema contraído e a correspondente do sistema não contraído (ΔE), assim como o módulo do termo virial (V/T) podem ser utilizados como indicadores da qualidade do conjunto de base contraído. De modo geral, observam-se variações pouco significativas nos valores das propriedades atômicas $\langle p^n \rangle$ e $\langle r^n \rangle$, da ordem de $10^{-3}\%$, quando empregam-se conjuntos contraídos. Essas pequenas variações confirmam o que já encontra-se reportado na literatura [32]. A Tab. 4.7 apresenta os resultados obtidos para o átomo de $O(^3P)$, utilizando um conjunto de primitivas (11s,7p).

Tabela 4.7: Conjuntos de Contração; $O(^3P)$, (11s,7p)

	Contração	Conjuntos	$\Delta E(u.a.)$	$-(V/T)$
1	[4,2]	6,2,2,1;4,3	$9,82(10^{-3})$	1,99652
2	[4,2]	6,2,2,1;3,4	$9,82(10^{-3})$	1,99653
3	[4,2]	5,3,2,1;3,4	$3,43(10^{-2})$	1,99105
4	[4,2]	6,1,1,3;4,3	$3,52(10^{-3})$	1,99910
5	[4,3]	6,2,2,1;3,2,2	$9,82(10^{-3})$	1,99652
6	[4,3]	6,2,2,1;4,2,1	$9,82(10^{-3})$	1,99652
7	[5,2]	6,1,1,2,1;4,3	$1,15(10^{-3})$	1,99968
8	[5,3]	6,1,1,2,1;4,2,1	$1,15(10^{-3})$	1,99968

Analisando-se os dois primeiros conjuntos, 1 e 2, observa-se que não ocorre variação nos resultados em nível atômico, quando procede-se ao agrupamento das quatro primeiras ou das quatro últimas primitivas p para formar o primeiro e o segundo conjuntos contraídos, respectivamente. O conjunto 3 indica a necessidade de formar-se um grupo com seis primitivas na simetria s , uma vez que seus resultados são inferiores aos do conjunto 1. Já o conjunto 4, que possui as primitivas 7 e 8 descontraídas, apresenta ganho de energia de 6 mH e $8 \cdot 10^{-3}$ unidades do coeficiente virial, em relação aos conjuntos 1 e 2. Esses resultados expressam claramente a necessidade de relaxar-se as primitivas que têm importância na descrição de mais de um orbital.

Dos conjuntos 5 e 6, constata-se que não existe diferença em nível HF nos sistemas atômicos em promover-se a relaxação ou não das primitivas p mais internas ou mesmo na região de valência, aumentando-se o número de funções contraídas de 2 para 3. O conjunto 7, por sua vez, demonstra a necessidade de relaxar-se a região de valência de simetria s , de modo a melhorar os resultados de energias e propriedades. O conjunto 8 reforça a hipótese de não ser necessário promover relaxação da região de valência na simetria p , pelo menos em nível atômico.

Pode-se concluir a partir dos conjuntos de contração MCG-DIO apresentados que das regras de Dunning [36c], deve-se priorizar a relaxação entre as primitivas que possuem maior peso na descrição de mais de um orbital atômico. Nesse caso, apesar de observado o cumprimento da regra relativa às primitivas da região de valência, constata-se que seu

emprego traz menor contribuição à energia SCF total, bem como às energias dos orbitais atômicos e aos valores do coeficiente virial.

Os resultados para os demais átomos pertencentes ao 2^o período, todos no estado fundamental, são apresentados na Tab. 4.8. As tendências observadas são idênticas às aquelas já verificadas para o sistema O(³P). As contrações [4,2] - 6,1,1,3;4,3 - fornecem perdas de energia por contração dentro da faixa tolerável, referente ao grau de precisão química (1,6 mH), com exceção dos sistemas F(²P) e Ne(¹S). Aumentando-se em uma função contraída, através da relaxação da região de valência de *s*, somente o sistema Ne(¹S) ultrapassa o valor de precisão química.

Observa-se a mesma formação dos conjuntos de contração entre os elementos do 2^o período, a menos do sistema Li(²S). No caso desse metal alcalino, a descrição da região intermediária não permite que as três primitivas de menor expoente sejam agrupadas. Como aquela de maior expoente (entre essas três) possui contribuição semelhante para os orbitais 1s e 2s, ela forma um grupo unitário distinto (conjunto 7,1,1,2). Conseqüentemente, constata-se o deslocamento da sétima primitiva para a composição do orbital 1s. Dessa forma, melhora-se o resultado de ΔE em 1 ordem de grandeza, comparando-se ao conjunto 6,1,1,3. A necessidade dessa terceira primitiva de menor expoente em formar um grupo distinto fica estabelecida, quando comparam-se os valores de ΔE entre os conjuntos 7,2,1,1 e 7,1,1,2. No caso do conjunto 7,2,1,1, a presença dessa primitiva no segundo grupo, destacado em negrito, faz com que haja uma perda de 1 ordem de grandeza no valor de ΔE desse conjunto, comparado ao conjunto 7,1,1,2, onde a terceira primitiva de menor expoente forma um grupo distinto.

Os resultados apresentados na Tab. 4.8 tornam-se ainda mais interessantes, quando comparados aos descritos na literatura por Dunning [36] e Gianolio e colaboradores [38]. No presente trabalho, observa-se uma economia no número de funções contraídas na simetria *p*, sem prejuízo na qualidade da função de onda do sistema atômico. A conseqüência imediata é a economia no tempo de processamento, uma vez que a ordem das matrizes formadas nas rotinas de auto-consistência é diminuída. O aumento de funções contraídas na simetria *s* produz cálculos computacionalmente mais eficientes do que o correspondente aumento na simetria *p*.

Os resultados podem ser considerados satisfatórios, uma vez que todos os conjuntos referentes a todos os átomos estudados fornecem melhores valores de energia SCF total, energias dos orbitais atômicos e coeficiente virial, quando comparados aos conjuntos (9,5) → [5,3] propostos por Dunning [36a]. Obtêm-se dessa forma, conjuntos "double-zeta" [4,2] em condições de competir com outros conjuntos de base comprovadamente eficientes. Cumpre lembrar que as comparações estabelecidas com os conjuntos D95 são válidas para cálculos atômicos, uma vez que a perda de energia por contração (ΔE) é definida aqui para sistemas atômicos.

A contração dos conjuntos (15s,9p) para os átomos de B a Ne e (15s) para Li e Be forneceu qualitativamente os mesmos resultados obtidos para a contração dos conjuntos (11s,7p), obtendo-se desta feita conjuntos "triple-zeta". Os resultados são apresentados na Tab. 4.9.

Observa-se que as perdas de energia por contração diminuem em uma ordem de grandeza em relação às contrações dos conjuntos (11s,7p). Novamente, a regra de flexibilização da

Tabela 4.8 : Conjuntos de Contração para Átomos do 2º Período, (11s,7p)

Átomo	Contração	Conjuntos	$\Delta E(\text{u.a.})$	$-(V/T)$
Li(² S)	[4]	6,1,1,3	$2,7859(10^{-3})$	1,994354
	[4]	7,2,1,1	$3,5984(10^{-4})$	1,999550
	[4]	7,1,1,2	$6,0938(10^{-5})$	1,999905
	[5]	6,1,1,2,1	$1,5432(10^{-3})$	1,996675
Be(¹ S)	[4]	6,2,2,1	$3,4464(10^{-3})$	1,993133
	[4]	6,1,1,3	$1,6557(10^{-3})$	1,997777
	[5]	6,1,1,2,1	$6,6406(10^{-4})$	1,998972
B(² P)	[4,2]	6,2,2,1;4,3	$5,1001(10^{-3})$	1,994309
	[4,2]	6,1,1,3;4,3	$2,2465(10^{-3})$	1,998238
	[5,2]	6,1,1,2,1;4,3	$8,285(10^{-4})$	1,999241
	[5,3]	6,1,1,2,1;4,2,1	$8,285(10^{-4})$	1,999241
C(³ P)	[4,2]	6,2,2,1;4,3	$5,6941(10^{-3})$	1,996260
	[4,2]	6,1,1,3;4,3	$1,8040(10^{-3})$	1,999033
	[5,2]	6,1,1,2,1;4,3	$5,994(10^{-4})$	1,999636
	[5,3]	6,1,1,2,1;4,2,1	$5,994(10^{-4})$	1,999636
N(⁴ S)	[4,2]	6,2,2,1;4,3	$6,1362(10^{-3})$	1,997576
	[4,2]	6,1,1,3;4,3	$1,2814(10^{-3})$	1,999527
	[5,2]	6,1,1,2,1;4,3	$4,374(10^{-4})$	1,999856
	[5,3]	6,1,1,2,1;4,2,1	$4,374(10^{-4})$	1,999856
F(² P)	[4,2]	6,2,2,1;4,3	$1,3589(10^{-2})$	1,991665
	[4,2]	6,1,1,3;4,3	$5,8830(10^{-3})$	1,998908
	[5,2]	6,1,1,2,1;4,3	$1,9316(10^{-3})$	1,999583
	[5,3]	6,1,1,2,1;4,2,1	$1,9316(10^{-3})$	1,999583
Ne(¹ S)	[4,2]	6,2,2,1;4,3	$1,6402(10^{-2})$	1,996334
	[4,2]	6,1,1,3;4,3	$7,2994(10^{-3})$	1,998958
	[5,2]	6,1,1,2,1;4,3	$2,3791(10^{-3})$	1,999604
	[5,3]	6,1,1,2,1;4,2,1	$2,3791(10^{-3})$	1,999604

região de valência não tem efeito tão destacado, quanto a da relaxação das primitivas de peso semelhante entre os orbitais de mesma simetria, pelo menos quando analisam-se os resultados em nível atômico. Observa-se também que a composição dos conjuntos do átomo de Li(²S) não sofre alterações quando comparada à composição dos conjuntos dos demais elementos desse período. Dessa forma, o aumento do número de primitivas nos conjuntos de base parece aproximar a descrição dos orbitais atômicos dos elementos de um mesmo período.

Tabela 4.9: Conjuntos de Contração para Átomos do 2º Período, (1s,9p)

Átomo	Contração	Conjuntos	$\Delta E(\text{u.a.})$	$-(V/T)$
Li(² S)	[5]	5,5,1,1,3	$3,577(10^{-5})$	1,999970
	[6]	5,4,1,1,1,3	$3,22(10^{-6})$	1,999991
	[7]	5,5,1,1,1,1,1	$3,498(10^{-5})$	1,999944
Be(¹ S)	[6]	5,4,1,1,1,3	$2,277(10^{-5})$	1,999979
	[7]	5,4,1,1,1,2,1	$2,236(10^{-5})$	1,999980
	[8]	5,4,1,1,1,1,1,1	$2,109(10^{-5})$	1,999986
B(² P)	[6,3]	5,4,1,1,1,3;4,3,2	$5,008(10^{-5})$	1,999982
	[7,3]	5,4,1,1,1,2,1;4,3,2	$5,002(10^{-5})$	1,999983
	[8,3]	5,4,1,1,1,1,1,1;4,3,2	$4,925(10^{-5})$	1,999986
	[7,4]	5,4,1,1,1,2,1;4,2,2,1	$5,002(10^{-5})$	1,999983
C(³ P)	[6,3]	5,4,1,1,1,3;4,3,2	$1,0059(10^{-4})$	1,999984
	[7,3]	5,4,1,1,1,2,1;4,3,2	$1,0052(10^{-4})$	1,999984
	[8,3]	5,4,1,1,1,1,1,1;4,3,2	$1,0047(10^{-4})$	1,999984
	[7,4]	5,4,1,1,1,2,1;4,2,2,1	$1,0052(10^{-4})$	1,999984
N(⁴ S)	[6,3]	5,4,1,1,1,3;4,3,2	$1,8633(10^{-4})$	1,999984
	[7,3]	5,4,1,1,1,2,1;4,3,2	$1,8554(10^{-4})$	1,999983
	[8,3]	5,4,1,1,1,1,1,1;4,3,2	$1,8510(10^{-4})$	1,999982
	[7,4]	5,4,1,1,1,2,1;4,2,2,1	$1,8554(10^{-4})$	1,999983
O(³ P)	[6,3]	5,4,1,1,1,3;4,3,2	$2,2351(10^{-4})$	1,999987
	[7,3]	5,4,1,1,1,2,1;4,3,2	$2,222(10^{-4})$	1,999987
	[8,3]	5,4,1,1,1,1,1,1;4,3,2	$1,829(10^{-4})$	1,999990
	[7,4]	5,4,1,1,1,2,1;4,2,2,1	$2,222(10^{-4})$	1,999987
F(² P)	[6,3]	5,4,1,1,1,3;4,3,2	$2,8152(10^{-4})$	1,999986
	[7,3]	5,4,1,1,1,2,1;4,3,2	$2,7887(10^{-4})$	1,999986
	[8,3]	5,4,1,1,1,1,1,1;4,3,2	$2,7889(10^{-4})$	1,999986
	[7,4]	5,4,1,1,1,2,1;4,2,2,1	$2,7889(10^{-4})$	1,999986
Ne(¹ S)	[6,3]	5,4,1,1,1,3;4,3,2	$3,6640(10^{-4})$	1,999986
	[7,3]	5,4,1,1,1,2,1;4,3,2	$3,619(10^{-4})$	1,999985
	[8,3]	5,4,1,1,1,1,1,1;4,3,2	$3,619(10^{-4})$	1,999985
	[7,4]	5,4,1,1,1,2,1;4,2,2,1	$3,619(10^{-4})$	1,999985

A comparação desses resultados com aqueles obtidos recentemente por Dingle e colaboradores [43a] aponta para a economia no número de funções s e p dos conjuntos MCG-DIO contraídos, apesar dos resultados de energia SCF total serem inferiores aos da contração das bases "well-tempered". Vale lembrar que esse tipo de função de base é desenvolvido através da otimização de quatro parâmetros por simetria.

Devido à grande extensão dos conjuntos de primitivas, poder-se-ia esperar também conjuntos extensos de funções contraídas, de modo a obter-se pequenas perdas de energia por contração. No entanto, em termos dos valores de perda de energia por contração, observa-se que os conjuntos de base obtidos na contração $(15,9) \rightarrow [6,3]$ fornecem excelentes resultados em nível atômico, já que os valores de ΔE encontram-se abaixo do grau de precisão química. O fato de outros conjuntos extensos, como os "well-tempered" formarem conjuntos maiores com o mesmo grau de precisão que os apresentados neste trabalho, revela mais uma importante característica das bases MCG-DIO.

A Tab. 4.10 apresenta os conjuntos de contração para os elementos do 3^o período. Testes preliminares com o sistema $S(3P)$ foram realizados de modo a verificar quais as formações de conjuntos de primitivas fornecem as menores taxas de perda de energia por contração. Os mesmos critérios de relaxação das primitivas nas regiões intermediária e de valência são aplicados na composição dos conjuntos de base contraídos. A ocupação da terceira camada eletrônica traz dificuldades em compor os conjuntos contraídos, cujas variações aumentam significativamente, revelando-se de fato como a maior dificuldade na aplicação do esquema segmentado.

Opta-se por trabalhar com um conjunto extenso de primitivas $(16s,10p)$, de modo a obter-se menores perdas de energia por contração. Dessa forma, obtém-se uma composição ótima para os conjuntos de primitivas, que fornece bases "triple-zeta" para todos os átomos desse período. A Tab. 4.10 resume os resultados, apresentando o agrupamento das primitivas, as perdas de energia por contração (ΔE) e o módulo do coeficiente virial ($-V/T$) para todos os elementos do 3^o período.

Nesses cálculos não obtêm-se valores de perda de energia inferiores ao grau de precisão química, com exceção de $Na(2S)$ e $Mg(1S)$, sem que o número de funções contraídas seja proibitivamente aumentado. No entanto, a perda de energia por contração não ultrapassa o valor de 2 kcal/mol, com exceção apenas do Ar, o que leva a considerar satisfatória a formação dos conjuntos contraídos, tendo em vista a periodicidade e a extensão dos conjuntos de primitivas.

Os elementos $Na(2S)$ e $Mg(1S)$ constituem-se novamente em exceções, não só devido ao valor de perda de energia por contração, mas também à composição dos conjuntos contraídos na simetria p . O fato de não haver ocupação dessa simetria na terceira camada evita a concorrência entre as primitivas para definição de dois orbitais atômicos, o que em última análise representa a possibilidade de agrupá-las em grupos maiores, sem prejuízo aos resultados de energia.

Em resumo, pode-se dizer que conjuntos "double" e "triple-zeta" para os átomos dos três primeiros períodos, no estado fundamental, são obtidos empregando-se o MCG-DIO. Os valores de perda de energia por contração e termo virial indicam a boa qualidade dos conjuntos de base. A função peso apresenta-se novamente como uma ferramenta adicional na análise

Tabela 4.10: Conjuntos de Contração para Átomos do 3º Período, (16s,10p)

Átomo	Contração	Conjuntos	$\Delta E(\text{u.a.})$	$-(V/T)$
Na(² S)	[9,3]	5,3,1,1,1,1,1,2,1;5,3,2	$8,373(10^{-4})$	1,999969
Mg(¹ S)	[9,3]	5,3,1,1,1,1,1,2,1;5,3,2	$7,770(10^{-4})$	1,999977
Al(² P)	[9,6]	5,3,1,1,1,1,1,2,1;3,2,1,1,2,1	$1,8192(10^{-3})$	1,999835
Si(³ P)	[9,6]	5,3,1,1,1,1,1,2,1;3,2,1,1,2,1	$2,2736(10^{-3})$	1,999821
P(⁴ S)	[9,6]	5,3,1,1,1,1,1,2,1;3,2,1,1,2,1	$2,5031(10^{-3})$	1,999830
S(³ P)	[9,6]	5,3,1,1,1,1,1,2,1;3,2,1,1,2,1	$2,4074(10^{-3})$	1,999873
Cl(² P)	[9,6]	5,3,1,1,1,1,1,2,1;3,2,1,1,2,1	$3,0046(10^{-3})$	1,999865
Ar(¹ S)	[9,6]	5,3,1,1,1,1,1,2,1;3,2,1,1,2,1	$3,5988(10^{-3})$	1,999860

e composição da função de onda. Desta feita, seu comportamento revela a importância da relaxação das primitivas significativamente envolvidas na descrição de mais de um orbital atômico, no sentido de diminuir as perdas de energia por contração e melhorar o termo virial.

Os conjuntos de base contraídos neste trabalho revelam uma aplicação potencial em cálculos de estrutura eletrônica molecular, visto que os resultados estão no mesmo nível de outros conjuntos já largamente utilizados, empregando-se no presente caso um número menor de funções contraídas. A opção pelo esquema segmentado, tomada principalmente em função da aplicabilidade, não refuta a possibilidade de um estudo futuro, sobre a aplicação do esquema generalizado por orbitais naturais, na contração das primitivas obtidas através do MCG-DIO.

5) Conclusões.

Neste capítulo, refinam-se os conjuntos de primitivas obtidas pela técnica MCG-DIO, através de adições de funções difusas e de polarização. Aumenta-se também a eficiência computacional desses conjuntos, mediante contração dos mesmos segundo o esquema segmentado.

Com a obtenção de conjuntos de funções tipo d para os elementos B, C, N, O e F nos respectivos estados fundamentais, utilizando-se ainda a aproximação HF, conclui-se ser possível otimizar variacionalmente essas funções, quando faz-se uso das funções gaussianas cartesianas do tipo d de simetria esférica $(x^2, y^2, z^2)e^{-\alpha r^2}$ em cálculos atômicos. A operacionalidade dos expoentes d como funções polarização será avaliada no próximo capítulo em cálculos de afinidade eletrônica de átomos e em cálculos de geometria molecular.

Na 3ª seção, desenvolvem-se conjuntos de base universais utilizando três procedimentos genéricos. A análise desses conjuntos de base, obtidos pelo critério de minimização da energia total aponta para a deficiência na avaliação das propriedades atômicas dependentes da região de valência. Com a correção da função peso na região de valência, através da redefinição de $\Omega_1^{s/p}$ (Eq. 4.1), obtêm-se valores menores para os erros absolutos das propriedades $\langle r^n \rangle$ e $\langle p^n \rangle$ às custas de uma pequena perda de precisão da energia total. Conclui-se então que para a melhor descrição das propriedades atômicas relacionadas à valência, deve-se observar o comportamento assintótico das funções peso nessa região, o que estabelece uma correlação entre a qualidade da função de onda e o perfil apresentado pela função peso.

Ainda nessa seção, propõe-se um critério para introdução de funções difusas em conjuntos de primitivas otimizados em nível atômico, baseando-se na correção do comportamento das funções peso na região de valência dos átomos neutros. Como nesse caso as primitivas são adicionadas aos conjuntos já previamente otimizados, observam-se além da melhor descrição das propriedades atômicas relacionadas à região de valência, melhores valores para a energia total dos sistemas. Essa correção fornece funções de onda melhor descritas do que as obtidas pelo critério de extrapolação dos parâmetros de regressão linear para as séries isoeletrônicas. Conclui-se que as informações contidas nos valores otimizados de $\Omega_1^{s/p}$ e $\Delta\Omega^{s/p}$ do átomo neutro são suficientes para corrigir as deficiências das funções de onda na região de valência, quando essas funções são expandidas em termos de conjuntos de primitivas obtidas pelo critério variacional de minimização da energia SCF. Deve-se observar que essas informações são consequência do caráter seqüencial (Eq. 1.21a) dos conjuntos MCG-DIO, estando portanto diretamente relacionadas ao perfil da função peso.

Utilizando-se o esquema de contração segmentado, obtêm-se conjuntos "double" e "triple-zeta" para os sistemas de H a Ar. Conclui-se que, pelo menos em nível atômico, deve-se privilegiar a relaxação de primitivas responsáveis pela descrição de mais de um orbital, em detrimento da relaxação de primitivas responsáveis pela descrição da região de valência. Os resultados obtidos em nível atômico indicam a boa formação dos conjuntos contraídos, pois os valores de perda de energia por contração encontram-se abaixo do grau de precisão química entre os sistemas do 2º período, e próximos a esse valor no caso dos sistemas do 3º período.

Capítulo V

**Aplicações: Afinidade Eletrônica de Átomos
e Geometria de Moléculas.**

- Ah! Menina, você nos pergunta sobre o segredo da alegria. Sabemos que é nos sonhos que ele mora. Alegria é quando o sonho se realiza. Como quando se espera pelo regresso da pessoa amada. Antes é a saudade, o vazio. Depois o abraço. Alegria é isto: poder abraçar o que se ama.

Mas é preciso saber, primeiro o nome do que se ama. E é este nome que aparece, disfarçado nos sonhos. Conte-nos os sonhos do seu pássaro!

O casamento com Loyuá era bom. Ela fazia carinho no velho, dormia com ele na sua esteira estendida no chão. Noitadas de calor, ficavam enrolados na esteira fora da casa, na praia, dormindo debaixo da noite.

O pessoal da aldeia ficou com um pouco de raiva dele porque casou com índia nova. Mas ele ia sempre trazendo coisas, carne de caça, fruta doce, mel, bastante peixe.

Loyuá gostava de tudo dele.

Tiveram um filho. Depressinha, já estava um menino forte.

Quando Tainá saía pra trabalhar, sempre sozinho, o menino ficava procurando, queria ir também.

Um dia, Loyuá e o garoto resolveram ir pra roça escondidos, ver Tainá trabalhando. Foram chegando devagar, pra não fazer barulho.

Já de longe, Loyuá viu um rapaz muito bonito, alto, forte, cabelo grande, fazendo roça. Ficou assustada pensando que não era seu marido, mas chamou. Tainá respondeu, era ele sim. Veio junto dela e o garoto. Estava muito jovem, cabelo comprido e trançado, com uma beleza resplandecente de estrela mesmo.

Quando ia pra roça, Tainá tirava a pele mais velha, ficava rapazinho. Deixava a pele velha pendurada pra usar depois. Parecia imortal, só trocando a pele que nem cobra.

Estrela, faz tempo que não morre uma. Fica brilhando sem parar, um tempão no céu.

Tainá ficou no mato trabalhando, Loyuá e o filho voltaram pra casa. De tardinha ele voltou pra aldeia, como velho. Loyuá dormiu com ele velho mesmo. Fazia carinho, gostava de ficar com ele.

1) Afinidade Eletrônica.

A afinidade eletrônica (AE) de um átomo A é calculada através da diferença entre as energias totais de A e seu ânion A^- , em seus respectivos estados fundamentais [44]:

$$EA(A) = E_{tot}(A) - E_{tot}(A^-) \quad (5.1)$$

Por estado fundamental entende-se a menor energia referente ao nível de estrutura fina, quando o termo de interação spin-órbita é diferente de zero [44]. A energia total pode ser formulada por:

$$E_{tot} = E_{HF} + E_C + E_{SO} + \delta \quad (5.2)$$

onde, E_{HF} é a energia Hartree-Fock de tipo restrito; E_C é a energia de correlação eletrônica; E_{SO} é a energia de interação spin-órbita e δ incorpora vários termos como polarização de massa, efeitos radiativos e relativísticos [44a]. No caso dos átomos do 2º período é perfeitamente aceitável considerar-se os termos E_{SO} e δ do átomo neutro e seu ânion como sendo iguais, sendo essas contribuições desprezíveis no cálculo de AE [45a]. Já a contribuição desses termos para o cálculo de AE para os sistemas do 3º período pode chegar a valores da ordem de 0,05 eV [45b]. Entretanto, no presente estudo, a contribuição desses termos não é levada em consideração, uma vez que o objetivo é discutir a contribuição de funções difusas e de polarização no conjunto de base, e seus efeitos sobre os termos de energia de correlação eletrônica no cálculo da AE.

Um dos problemas freqüentemente apontados na literatura referente aos cálculos de AE, é a ineficiência da função de onda em nível HF em descrever satisfatoriamente sistemas aniônicos [45]. Dessa forma, necessita-se empregar cálculos pós-HF, que são capazes de fornecer termos de correlação eletrônica, de modo a suprir as deficiências da aproximação HF. Os ânions $B^-(^3P)$ e $O^-(^2P)$ são casos clássicos onde o método HF prevê erroneamente a instabilidade desses sistemas. Mesmo os demais elementos do 2º período têm suas energias de AE melhorada em até três vezes, quando incorporam-se fatores de correlação eletrônica nos cálculos.

Alguns autores atribuem a falha do método HF em descrever sistemas aniônicos à sua inabilidade em fornecer caráter difuso ao orbital do $(Z+1)^0$ elétron [47a]. Tal inabilidade é uma consequência direta da incorporação do termo de troca no operador hamiltoniano, que produz funções de onda mais concentradas na região nuclear, conforme descrito na seção 1.2 do Cap. I (Pág. 6). É importante ressaltar que a correção na descrição da região de valência, através da introdução de funções difusas em conjuntos GTO, não elimina as deficiências da função de onda para descrever sistemas aniônicos, já que essas deficiências são inerentes à aproximação HF. Portanto, conclui-se que o conjunto de funções de base deva conter uma parcela de funções responsáveis pela difusibilidade da nuvem eletrônica no ânion, de modo que os efeitos de correlação eletrônica incorporem esse caráter difuso. Da mesma forma, a inclusão de funções de polarização, que são importantes para a recuperação da energia de

correlação, contribuem significativamente para a descrição de sistemas aniônicos quando tratados por métodos pós-HF.

Outro fato importante a ressaltar são os pequenos valores das energias de AE, da ordem de alguns eV, o que acusa a baixa estabilidade dos ânions em relação aos átomos neutros. Como para o cálculo de AE utiliza-se a diferença entre as energias dos sistemas envolvidos, efeitos de completude dos conjuntos de base devem influenciar fortemente os resultados de AE. Recentemente, apresentou-se um estudo bastante rigoroso [48c] sobre a AE do $O(^3P)$, empregando-se conjuntos de base "even-tempered" próximos da saturação, através de cálculos de interação de configuração (CI). Nesse trabalho, obteve-se um valor de 1,36 eV para a energia de AE do $O(^3P)$ (7% abaixo do valor experimental), onde o conjunto de base recuperou mais de 95% da energia de correlação eletrônica para ambos $O(^3P)$ e $O(^2P)$. Concluiu-se que diferenças de energia não podem convergir mais rapidamente que os componentes individuais. Mencionou-se também que cálculos em nível MP4, utilizando o mesmo conjunto de base "even-tempered" superestimam o valor de AE obtido pelo cálculo CI em 0,1 eV, fornecendo assim praticamente o valor experimental. Para uma avaliação crítica sobre o tratamento variacional (interação de configurações), a teoria de perturbação MP e as influências da qualidade do conjunto de base para a descrição da AE, devem-se confrontar os resultados e discussões da referência [48c] com aqueles de [47b].

1.1) Métodos e Objetivos.

Neste capítulo, apresentam-se cálculos de energia de AE para os sistemas atômicos do 2º e 3º períodos, excluindo-se os elementos Be, Mg, Ne e Ar, cujos ânions são reconhecidamente instáveis [44]. O principal objetivo destes estudos é testar a eficiência dos conjuntos de base desenvolvidos no capítulo anterior em cálculos atômicos incluindo correlação eletrônica. Dessa forma, aplica-se o método de perturbação de muitos corpos de Møller-Plesset (MP) [49] de segunda (MP2), terceira (MP3) e quarta (MP4) ordens.

Deve-se ressaltar que não é objetivo deste estudo julgar qual a melhor metodologia para recuperação da energia de correlação eletrônica. Dessa forma, apresentam-se resultados que procuram nortear uma discussão qualitativa sobre os efeitos da composição dos conjuntos de base em termos de uma propriedade estritamente relacionada à correlação eletrônica.

Para efeito de discussão, é importante considerar-se o cálculo de AE a partir de duas contribuições distintas. Através da simples substituição da Eq. 5.2 na Eq. 5.1 e considerando-se desprezíveis as diferenças ΔE_{SO} e $\Delta \delta$ entre o átomo neutro e o ânion, obtém-se a seguinte expressão:

$$EA(A) = [E_{HF}(A) - E_{HF}(A^-)] + [E_C(A) - E_C(A^-)] \quad (5.3)$$

A primeira diferença entre colchetes, ΔE_{HF} , está associada à estabilização do ânion em relação ao átomo neutro em nível HF, enquanto a segunda diferença, ΔE_C , refere-se à mesma estabilização devida a efeitos de correlação eletrônica (MP). Quando comparam-se resultados de AE produzidos por diferentes conjuntos de base, podem-se definir diferenças entre os

termos $E_{HF}(A/A^-)$ produzidos pelos diferentes conjuntos de base, e também entre os termos $E_C(A/A^-)$. Dessa forma, podem-se analisar as estabilizações dos sistemas separadamente (A ou A^-), em nível HF e MP, conforme alteração do conjunto de base.

Procede-se então ao estudo da energia de AE do átomo de $O(^3P)$, com o objetivo de elucidar algumas prerrogativas sobre a composição dos conjuntos de base a serem empregados em cálculos de correlação eletrônica para sistemas aniônicos, principalmente no que se refere à definição das funções difusas. Resgatam-se os critérios AN e ISO, propostos no capítulo anterior, para definir as funções difusas nas simetrias ocupadas. Dessa forma, pretende-se relacionar os resultados das propriedades atômicas em nível HF, que também foram discutidas no capítulo anterior, com os resultados de AE, ressaltando a importância das funções difusas na composição dos conjuntos de base. Procede-se ainda no estudo do efeito da quantidade de funções difusas presentes nos conjuntos de base sobre os resultados de AE para alguns sistemas do 2º e 3º períodos.

Outra característica importante na formulação de conjuntos de base para ânions, conforme descrito em [48b,c], é a relaxação das primitivas de valência no esquema de contração. Estudam-se alguns conjuntos contraídos para o átomo de $O(^3P)$ de modo a obter-se o melhor compromisso entre a eficiência computacional e a relaxação das primitivas de valência.

Calculam-se as energias de AE para os átomos do 2º período, utilizando-se conjuntos de base acrescidos de funções do tipo d , que foram desenvolvidas no capítulo anterior. Através desses cálculos procura-se avaliar a qualidade das funções do tipo d obtidas em nível atômico, como funções de polarização, em cálculos que envolvem correlação eletrônica. Calculam-se ainda as energias de AE para os átomos do 3º período, utilizando-se funções de base com e sem a presença de difusas. Nesse caso, não empregam-se funções do tipo d , já que esse tipo de função não foi otimizada para os sistemas do 3º período, ficando portanto a análise restrita às funções difusas.

Os expoentes das funções gaussianas e os coeficientes de contração para os conjuntos de base empregados neste capítulo, assim como os expoentes das funções difusas e de polarização, encontram-se no Apêndice C. Nos cálculos para os sistemas de Li e Na permitem-se excitações simples e duplas, inclusive dos elétrons do caroço. Para os demais sistemas, procede-se ao congelamento dos elétrons do caroço.

1.2) Resultados e Discussão.

1.2.1) Influência das Funções Difusas.

Na Tab. 5.1, apresentam-se os resultados para as energias SCF, incluindo também os termos de perturbação de 2ª, 3ª e 4ª ordem para a energia dos sistemas $O(^3P)$ e $O(^2P)$, bem como os valores de energia de AE. Os resultados para AE estão em elétron-volt (eV) e os demais resultados de energia em Hartree (u.a.). Os conjuntos de base representados na 2ª coluna encontram-se na notação contraída, entre colchetes, enquanto a notação para difusas é

acompanhada do critério utilizado na definição dessas funções, AN e ISO, conforme descrito no capítulo anterior.

Tabela 5.1 : Energias totais (u.a.) e de AE (eV) para $O(^3P)$ e $O(^2P)$; (11s,7p)

Sistema	Conjunto*	$-E_{SCF}$	$-E_{UMP2}$	$-E_{UMP3}$	$-E_{UMP4}$
$O(^3P)$	[5,2]	74,806160	74,841383	74,843474	74,844258
$O(^2P)$		74,694818	74,742391	74,743888	74,745154
AE		-3,030	-2,694	-2,710	-2,697
$O(^3P)$	[5,2]	74,807251	74,845526	74,847747	74,848893
$O(^2P)$	+ISO	74,768891	74,855688	74,847335	74,872202
AE		-1,044	0,277	-0,011	0,634
$O(^3P)$	[5,2]	74,807687	74,847733	74,850046	74,851444
$O(^2P)$	+AN	74,777664	74,868672	74,861198	74,882483
AE		-0,817	0,570	0,303	0,845
$O(^3P)$	[8,5]	74,810677	74,875937	74,881616	74,884532
$O(^2P)$	+AN	74,790316	74,912676	74,909532	74,922790
AE		-0,554	1,000	0,760	1,041

Os conjuntos de base são empregados em ambos os sistemas

* Notação de conjuntos de base contraídos [n,m], n e m: número de funções s e p respectivamente

+ISO, +AN: notação para funções difusas, adicionadas segundo os critérios de série isoeletrônica e átomo neutro

Valor Experimental: 1,461 eV

Observa-se que o conjunto [5,2], que não contém funções difusas, fornece resultados negativos para a energia de AE em todas as ordens de perturbação. Esses resultados são bastante semelhantes entre si e diferem em média em 0,33 eV do valor obtido em nível HF. Com a introdução de funções difusas (ISO) em ambas as simetrias, os resultados de energia para o ânion são sensivelmente reduzidos, apontando para a estabilização desse sistema em até 0,13 u.a. (MP4). Como a estabilização relativa do átomo neutro não é maior do que 4 mH (cálculos [5,2] e [5,2]+ISO), a consequência imediata é a produção de resultados positivos para a energia de AE, nos níveis MP2 e MP4. Nesse caso, resultados de perturbação de 2^a, 3^a e 4^a ordem diferem entre si tanto qualitativa quanto quantitativamente.

Os resultados para o conjunto [5,2] acrescido de difusas segundo o critério AN demonstram novamente a grande sensibilidade na descrição da região de valência em termos da

composição do conjunto de base. Em nível MP2, o sistema aniônico apresenta uma estabilização relativa maior, em torno de 12 mH, que o átomo neutro, 2,2 mH em média, quando compara-se ao resultado do conjunto [5,2]. No entanto, o ganho de até 0,3 eV na energia de AE para as aproximações MP2 e MP3 é em grande parte decorrente da maior estabilização do ânion em nível HF, conforme descreve-se a seguir.

Em relação ao cálculo empregando o conjunto [5,2]+ISO, a energia SCF do ânion é diminuída em 9 mH, enquanto a estabilização do átomo neutro é da ordem de 0,4 mH, quando empregam-se difusas AN. Portanto, a estabilização relativa à utilização de difusas AN em nível HF é de 8,6 mH em favor do sistema aniônico. Em termos da recuperação da energia de correlação eletrônica, por exemplo $E_{UMP2} - E_{UHF}$, observa-se a estabilização do ânion em 4 mH e a do átomo neutro em 2 mH, quando empregam-se difusas AN ao invés de difusas ISO. Logo, o saldo é de 2 mH em favor da estabilização do ânion. Assim, de 0,30 eV recuperados no valor de AE, cerca de 0,24 eV (8,6 mH) são decorrentes da estabilização do ânion em nível HF. Portanto, pode-se afirmar que 80% da energia de AE, recuperada pela simples mudança no critério de definição de funções difusas, é explicada pela melhor descrição do ânion em nível HF. Esses resultados comprovam que o critério AN é o mais adequado também para corrigir a descrição da região de valência de ânions, tanto em cálculos em nível HF, conforme exposto na seção 3.2 do Cap. IV, quanto em cálculos pós-HF.

O emprego do conjunto [8,5]+AN produz incrementos variados na energia de AE para os diferentes níveis de aproximação. O ganho em nível MP4 é da ordem de 0,20 eV, enquanto em nível HF é da ordem de 0,26 eV, quando comparados aos resultados fornecidos pelo conjunto [5,2]+AN. Novamente, as perturbações de 2^a e 3^a ordem apresentam maior ganho absoluto no cômputo de AE: 0,43 eV e 0,46 eV, respectivamente. Tais incrementos ocorrem em função da relaxação do conjunto de base contraído, onde somente um orbital em cada simetria é formado pela combinação linear de mais de uma primitiva. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos em [48b], onde recomenda-se a relaxação das primitivas responsáveis pela descrição da região de valência no conjunto de base contraído, de modo a recuperar um maior percentual da energia de AE. Deve-se ressaltar que a relaxação total, ou seja, ausência de contração, não modifica os resultados de energia de AE, quando utiliza-se o conjunto [8,5].

Investigando-se as causas para a melhor descrição da energia de AE decorrente da relaxação das primitivas no conjunto contraído, observa-se que essas causas estão novamente divididas entre a estabilização do ânion em nível HF (0,27 eV) e a maior recuperação da energia de correlação eletrônica (0,16 eV), quando consideram-se os cálculos MP2 e MP3. Já no caso do resultado MP4, sendo o ganho na energia de AE da ordem de 0,20 eV em relação ao cálculo empregando [5,2]+AN, observa-se que o efeito da recuperação da energia de correlação eletrônica atua no sentido da maior estabilização do átomo neutro, ao contrário do observado entre os cálculos MP2 e MP3.

Para averiguar a relação entre o número de difusas presentes no conjunto de base e os resultados de AE, apresentam-se cálculos em nível HF e MP2, envolvendo os sistemas Li, Na, B e Al. A Tab. 5.2 contém os resultados para as energias desses sistemas, assim como para suas energias de AE, empregando-se conjuntos (16,10) → [9,6], acrescidos de uma até três difusas por simetria, segundo o critério AN. No caso do Li, utilizam-se conjuntos (16s), ou seja, sem a presença de funções *p*, e sem contração.

Tabela 5.2 : Energias totais (u.a.) e de AE (eV) para Li, Na, B, Al e seus ânions; (16s,10p)→[9,6].

Difusas *	Sistema	$-E_{HF}$	$-E_{MP2}$	Sistema	$-E_{HF}$	$-E_{MP2}$
1+	Li(² S)	7,4327410	7,4463403	Na(² S)	161,85697	162,00225
	Li ⁻ (¹ S)	7,4280059	7,4445431	Na ⁻ (¹ S)	161,85265	162,00558
	AE	-0,129	-0,049	AE	-0,117	0,091
2+	Li(² S)	7,4327414	7,4463407	Na(² S)	161,85697	162,00258
	Li ⁻ (¹ S)	7,4282227	7,4449171	Na ⁻ (¹ S)	161,85315	162,01119
	AE	-0,123	-0,039	AE	-0,104	0,234
3+	Li(² S)	7,4327416	7,4463409	Na(² S)	161,85698	162,00276
	Li ⁻ (¹ S)	7,4282239	7,4449218	Na ⁻ (¹ S)	161,85315	162,01201
	AE	-0,123	-0,039	AE	-0,104	0,252
1+	B(² P)	24,529271	24,555693	Al(² P)	241,87241	241,89026
	B ⁻ (¹ P)	24,519194	24,551837	Al ⁻ (¹ P)	241,87401	241,89304
	AE	-0,274	-0,139	AE	0,044	0,075
2+	B(² P)	24,529271	24,555697	Al(² P)	241,87248	241,89039
	B ⁻ (¹ P)	24,519269	24,552064	Al ⁻ (¹ P)	241,87448	241,89390
	AE	-0,272	-0,099	AE	0,054	0,096
3+	B(² P)	24,529271	24,555696	Al(² P)	241,87251	241,89043
	B ⁻ (¹ P)	24,519249	24,552010	Al ⁻ (¹ P)	241,87450	241,89395
	AE	-0,273	-0,100	AE	0,054	0,096

* n+: Número de difusas (n) em cada simetria ocupada
Sistemas Li: conjunto (16s)

De modo geral, observam-se pequenas variações nas energias em nível HF e MP2 tanto entre os sistemas neutros como aniônicos, conforme a inclusão do 2º e do 3º conjuntos de difusas em ambas as simetrias. A única exceção entre esses sistemas abordados é o Na(²S), onde a diferença entre as recuperações da energia de correlção eletrônica, $E_{UMP2}-E_{HF}$, dos conjuntos contendo 1 e 2 grupos de difusas é da ordem de 5,5 mH no caso do sistema carregado. Essa diferença é justamente a responsável pela melhor avaliação da energia de AE, quando utiliza-se o conjunto contendo 2 difusas por simetria. Com a introdução do 3º grupo de difusas, a estabilização do ânion em nível MP2, relativamente ao conjunto [9,6] 2(+), é da ordem de 0,8 mH, o que explica a recuperação da energia de AE em 0,02 eV. O mesmo argumento pode explicar as diferenças entre os conjuntos [9,6] 1(+) e [9,6] 2(+) no caso do sistema Al(²P), inclusive no que se refere ao valor de energia recuperada.

Entre os sistemas do 2º período, $\text{Li}^2(\text{S})$ e $\text{B}^2(\text{P})$, a recuperação na energia de correlação eletrônica do ânion continua sendo a responsável pela melhor descrição da energia de AE, quando utilizam-se conjuntos de base contendo 2 grupos de difusas. No caso do $\text{B}^-(^3\text{P})$, tal recuperação é da ordem de 2 mH, o que representa o dobro do valor correspondente para o $\text{Al}^-(^3\text{P})$. Com exceção do sistema $\text{Na}^2(\text{S})$, a introdução do 3º grupo de difusas não produz qualquer efeito sobre os valores de energia de AE calculados em nível MP2. Essa observação pode ser estendida às demais ordens de perturbação da teoria Möller-Plesset.

Deve-se observar que no caso do sistema $\text{Li}^2(\text{S})$ as funções difusas adicionadas referem-se apenas à simetria *s*. No entanto, para o sistema $\text{Na}^2(\text{S})$, a adição de difusas na simetria *p* pode ser apontada como uma forma de incorporar-se características de polarização ao conjunto de base. Uma vez que a ocupação dessa simetria ocorre numa região interna da nuvem eletrônica (orbital 2p), valores baixos dos expoentes *p* estão mais relacionados à descrição do orbital não ocupado 3p, do que propriamente à descrição do orbital ocupado 2p. De fato, a análise da função de onda confirma esse raciocínio, onde observa-se um valor alto para o coeficiente relativo à primitiva difusa na combinação linear que forma os orbitais 3p.

Na Tab. 5.3, apresentam-se os resultados de energia total, em nível HF e MP, para os sistemas neutros e aniônicos dos átomos de Si, P, S e Cl, assim como as respectivas energias de AE. Utilizam-se conjuntos (16,10) → [9,6] com e sem a presença de funções difusas, com o objetivo de ressaltar a importância dessas funções na avaliação da AE entre os átomos do 3º período. Nessa parte do trabalho, o efeito de funções de polarização sobre o cálculo dessa propriedade não é estudado, uma vez que tais funções não foram otimizadas para esses sistemas. A contração [9,6] mostra-se bastante eficiente, sendo que testes preliminares envolvendo o sistema $\text{S}^3(\text{P})$ não apontam para alterações significativas nos resultados de AE, quando utilizam-se conjuntos com menor grau de contração.

Valendo-se dos mesmos argumentos utilizados na interpretação dos resultados da Tab. 5.1, procede-se à análise das causas da melhor descrição da AE, quando incorporam-se funções difusas nos conjuntos de base. Novamente, observa-se entre os sistemas do 3º período que a introdução de difusas nos conjuntos de base atua no sentido da estabilização do ânion em nível HF, sendo essa estabilização a principal responsável pela melhor avaliação da energia de AE, quando utilizam-se conjuntos [9,6]+. Deve-se ressaltar no entanto, que também ocorre estabilização do átomo neutro, conforme a adição de difusas, tanto em nível HF como MP. Porém, o ganho de energia do ânion é maior, o que ressalta a importância dessas funções na descrição de ânions.

Para o sistema $\text{Si}^3(\text{P})$, a adição de difusas estabiliza a energia SCF em 0,6 mH, enquanto o respectivo ânion sofre uma estabilização relativa de 9 mH. Portanto, o saldo de 8,4 mH é responsável pela recuperação de aproximadamente 0,23 eV, ou seja, 76% da diferença (0,30 eV) entre os resultados MP2 de energia, quando empregam-se os conjuntos [9,6]+ e [9,6]. Logo, a recuperação da energia de correlação eletrônica, mediante introdução de difusas no conjunto de base, responde por 24% do incremento observado no resultado de AE, quando comparam-se os valores de cálculos MP2. Na ausência de funções de polarização, os resultados em nível MP2 e MP4 subestimam o valor experimental de AE em 0,35 e 0,37 eV, respectivamente.

Tabela 5.3 : Energias totais (u.a.) e de AE (eV): Sistemas Si a Cl; (16s,10p)

Sistema	Conjunto *	$-E_{UHF}$	$-E_{UMP2}$	$-E_{UMP3}$	$-E_{UMP4}$	Exper. [44b]
Si(3P)	[9,6]	288,848841	288,864463	288,869871	288,872006	
Si(4S)		288,875749	288,891434	288,895570	288,896938	
AE		0,732	0,734	0,699	0,678	
Si(3P)	[9,6] +	288,849475	288,865467	288,870940	288,873107	1,385
Si(4S)		288,884905	288,903456	288,908373	288,910320	
AE		0,964	1,034	0,788	1,013	
P(4S)	[9,6]	340,712672	340,725997	340,728947	340,729890	
P(3P)		340,680793	340,705014	340,7098088	340,711330	
AE		-0,868	-0,571	-0,521	-0,505	
P(4S)	[9,6] +	340,713449	340,727324	340,730366	340,731365	0,747
P(3P)		340,696430	340,725727	340,730428	340,732817	
AE		-0,463	-0,043	-0,002	0,040	
S(3P)	[9,6]	397,491794	397,510718	397,513712	397,514752	
S(2P)		397,510996	397,543345	397,547712	397,549469	
AE		0,523	0,888	0,925	0,945	
S(3P)	[9,6] +	397,494282	397,514417	397,517561	397,518690	2,077
S(2P)		397,527715	397,565591	397,569736	397,572633	
AE		0,910	1,393	1,420	1,468	
Cl(2P)	[9,6]	459,474295	459,504508	459,507843	459,509192	
Cl(1S)		459,559880	459,607618	459,611075	459,613267	
AE		2,239	2,806	2,809	2,832	
Cl(2P)	[9,6] +	459,475244	459,506454	459,510026	459,511435	3,671
Cl(1S)		459,569281	459,621632	459,624628	459,62805	
AE		2,559	3,143	3,119	3,173	

Os conjuntos de base foram empregados em ambos os sistemas

* Notação de conjuntos de base contraídos $[n,m]$, n e m : número de funções s e p respectivamente

+: 1 função difusa por simetria ocupada

Aplicando-se o mesmo procedimento na análise dos resultados para $P(^4S)$, $S(^3P)$ e $Cl(^2P)$, observa-se que o efeito da maior estabilização relativa dos ânions em nível HF é responsável por 75%, 76,5% e 64,6% dos incrementos nos valores de energia de AE, quando incorporam-se funções difusas aos conjuntos de base. Dessa forma, ainda na ausência de funções de polarização, os resultados de cálculos MP4 subestimam os valores experimentais de AE em

0,70 ; 0,60 e 0,45 eV para os sistemas acima, na ordem em que foram citados.

1.2.2) Influência de Funções de Polarização.

Ressaltada a importância da presença e do número de funções difusas, bem como do grau de contração dos conjuntos de base no cálculo da energia de AE, apresentam-se na Tab. 5.4 os resultados para os sistemas do 2º período (B a F), utilizando-se conjuntos de base (16,10) → [9,6] contendo funções difusas e de polarização. As difusas são definidas a partir do critério AN, e as funções *d* são obtidas conforme descrito na seção 3.2 do Cap. IV. Os resultados dos cálculos de energia de AE são comparados aos valores experimentais, que foram recentemente revisados [44b].

De modo geral, os resultados podem ser considerados satisfatórios, uma vez que a presença de apenas duas funções do tipo *d* nos conjuntos de base [9,6]+ é capaz de recuperar uma fração significativa do valor experimental da energia de AE. No caso do sistema B(²P), o resultado de AE em nível MP4 subestima em 0,09 eV o valor experimental, enquanto o cálculo MP2 para o sistema C(³P) subestima em 0,10 eV. Entre os sistemas de O(³P) e F(²P), obtêm-se também melhores resultados através da aproximação de 2ª ordem, subestimando-se em 0,22 eV o valor experimental para o sistema O(³P) e recuperando-se praticamente 100% da energia de AE no caso do F(²P). A única exceção é o sistema N(⁴S), cuja estabilidade do átomo neutro em relação ao ânion é superestimada por todas as ordens de perturbação.

A introdução de funções do tipo *d* aos conjuntos de base praticamente não altera os resultados de energia de AE em nível HF, tanto nos sistemas neutros como nos aniônicos. A consequência imediata é a pequena contribuição dos termos $\Delta E_{UHF}(A/A^-)$, onde a diferença refere-se aos conjuntos contendo 1 e 2 funções *d*, no cálculo da energia de AE. Portanto, a melhor descrição da energia de AE, quando procede-se na introdução de funções de polarização, decorre principalmente da maior recuperação da energia de correlação eletrônica nos sistemas aniônicos, relativamente aos sistemas neutros.

Analisando-se os resultados em nível MP4, observa-se que os incrementos nos valores da energia de AE, conforme introdução da 2ª função *d*, encontram-se por volta de 0,1 eV, com exceção do sistema N(⁴S). Como o valor experimental dessa propriedade aumenta conforme o aumento do número atômico, excluindo-se novamente o sistema N(⁴S), observa-se maior taxa de convergência na energia de AE para os sistemas B(²P) e C(³P). Essa evidência pode ser explicada através da teoria de correlação do par eletrônico [50], onde a energia de correlação é obtida através da soma de contribuições independentes, $e(i,j)$, chamadas energia de correlação de par eletrônico. Esta aproximação está intimamente relacionada à teoria de orbitais atômicos para a estrutura eletrônica [5c], o que simplifica a compreensão de efeitos como a polarização e a degenerescência entre os orbitais.

A remoção de 1 elétron nos sistemas F(¹S), O(²P) e N(³P) envolve a diminuição do número de pares eletrônicos, ao passo que entre os sistemas B(³P) e C(⁴S) não ocorre qualquer variação no número de pares eletrônicos quando retira-se um elétron. Sendo os efeitos da interação entre os pares eletrônicos os maiores responsáveis pela descrição da correlação

Tabela 5.4 : Energias totais (u.a.) e de AE (eV): Sistemas B a F; (16s,10p).

Sistema	Conjunto *	$-E_{UHF}$	$-E_{UMP2}$	$-E_{UMP3}$	$-E_{UMP4}$	Exper. [44b]
B(2P)	[9,6]	24,532516	24,573622	24,586048	24,591542	0,277
B(3P)	+	24,520913	24,575399	24,589933	24,595092	
AE	1d	-0,316	0,048	0,106	0,097	
B(2P)	[9,6]	24,532915	24,576338	24,588156	24,593549	
B(3P)	+	24,521465	24,580571	24,595056	24,600507	
AE	2d	-0,312	0,115	0,188	0,189	
C(3P)	[9,6]	37,693027	37,752547	37,766341	37,770959	1,263
C(4S)	+	37,710228	37,790704	37,804813	37,808732	
AE	1d	0,468	1,038	1,047	1,028	
C(3P)	[9,6]	37,693504	37,756351	37,771364	37,776275	
C(4S)	+	37,710228	37,798904	37,813093	37,817464	
AE	2d	0,455	1,158	1,136	1,121	
N(4S)	[9,6]	54,404428	54,485254	54,498316	54,501173	-0,07
N(3P)	+	54,343201	54,451035	54,456182	54,462841	
AE	1d	-1,666	-0,931	-1,146	-1,043	
N(4S)	[9,6]	54,404428	54,493285	54,505777	54,508621	
N(3P)	+	54,343198	54,459108	54,463626	54,470751	
AE	2d	-1,666	-0,930	-1,147	-1,031	
O(3P)	[9,6]	74,816699	74,936297	74,947611	74,950697	1,461
O(2P)	+	74,795763	74,977621	74,977666	74,989213	
AE	1d	-0,570	1,125	0,818	1,048	
O(3P)	[9,6]	74,817179	74,951075	74,962359	74,966035	
O(2P)	+	74,796211	74,996621	74,996347	75,008459	
AE	2d	-0,571	1,239	0,925	1,154	
F(2P)	[9,6]	99,414011	99,579758	99,586502	99,590372	3,399
F(1S)	+	99,459242	99,700832	99,687472	99,707369	
AE	1d	1,231	3,295	2,748	3,148	
F(2P)	[9,6]	99,414473	99,601570	99,608217	99,612748	
F(1S)	+	99,459242	99,726423	99,712487	99,732962	
AE	2d	1,218	3,397	2,837	3,271	

Os conjuntos de base foram empregados em ambos os sistemas

* Notação de conjuntos de base contraídos [n,m], n e m: número de funções s e p respectivamente

+: 1 função difusa por simetria ocupada

nd: Número de funções do tipo d

eletrônica [50c], a diminuição no número de pares eletrônicos diminui a taxa de convergência da energia de AE, uma vez que essa propriedade é fortemente dependente da correlação eletrônica.

Quanto aos resultados para o sistema $N^-(^3P)$, a teoria de correlação do par eletrônico simetricamente adaptado, que é um refinamento da teoria do par eletrônico, prevê uma contribuição significativa de funções do tipo f e g na recuperação da energia de correlação [50c]. Portanto, a má qualidade dos resultados de energia de AE para esse sistema pode ser atribuída à necessidade da presença de funções de momento angular maior na formação dos conjuntos de base do sistema neutro e principalmente aniônico.

1.3) Conclusões.

Os resultados de AE para os átomos dos 2º e 3º períodos confirmam a necessidade de funções difusas na formulação dos conjuntos de base de sistemas neutros e aniônicos. Portanto, os efeitos da adição dessas primitivas aos conjuntos de base não se restringem apenas às propriedades em nível HF, conforme observado no capítulo anterior, mas estendem-se também sobre a avaliação da AE.

Quanto aos critérios propostos para a definição das funções difusas, conclui-se que a continuidade da malha de funções do átomo neutro (AN) pode ser apontada como o melhor critério para a definição dessas funções em conjuntos de base MCG-DIO. Confirma-se novamente através de cálculos pós-HF, a grande sensibilidade das propriedades atômicas em termos da descrição das regiões de valência de sistemas neutros e aniônicos, a qual está intimamente relacionada à qualidade das funções difusas presentes nos conjuntos de base.

No que se refere ao número de funções difusas, conclui-se que a presença de apenas 1 difusa por simetria ocupada é suficiente para recuperar a maior fração da energia de correlação eletrônica decorrente da presença desse tipo de primitiva em conjuntos de base de sistemas neutros e aniônicos. Dessa forma, ponderando-se o custo computacional e o incremento nos resultados tanto de correlação eletrônica quanto de AE, recomenda-se a adição de apenas 1 função difusa por simetria aos conjuntos de base.

A relaxação da região de valência, quando procede-se na contração dos conjuntos de primitivas, apresenta-se como um fator fundamental em cálculos de correlação eletrônica envolvendo sistemas aniônicos. No entanto, quando utiliza-se a aproximação de eliminar os elétrons do caroço das possíveis excitações em cálculos MP, conclui-se que as primitivas relacionadas à descrição do orbital interno podem permanecer contraídas.

Da participação de funções do tipo d , que foram otimizadas em nível HF para os átomos neutros, conclui-se que essas funções comportam-se como funções de polarização, já que são eficientes para a recuperação da energia de correlação eletrônica, tanto dos sistemas neutros quanto aniônicos. Conclui-se também que essas funções são importantes na avaliação da energia de AE, sendo que o aumento do seu número aprimora sensivelmente os resultados dessa propriedade. Dessa forma, apesar do aumento do custo computacional, recomenda-se a utilização de um número maior de funções de polarização em cálculos de AE.

2) Cálculos Moleculares.

2.1) Métodos e Objetivos.

Nesta seção, aplicam-se os conjuntos de base desenvolvidos nos Caps. III e IV em cálculos de estrutura eletrônica molecular. Estudam-se os sistemas CH_4 , NH_3 , H_2O e HF que possuem a característica de conter 5 orbitais duplamente ocupados. O principal objetivo aqui é avaliar as potencialidades dos conjuntos de base MCG-DIO para otimização de geometria, cálculo de energia SCF total e de algumas propriedades monoelétrônicas desses sistemas.

Numa primeira etapa, discutem-se os efeitos da contração dos conjuntos de base (11s,7p) ($\text{O}(^3\text{P})$), e (5s) ($\text{H}(^2\text{S})$), sobre os resultados de propriedades monoelétrônicas, energia total e energia dos orbitais moleculares ocupados da molécula H_2O ($^1\text{A}_1$). Em seguida, adicionando-se funções difusas e de polarização, discutem-se os mesmos efeitos da contração dos conjuntos de base sobre as propriedades moleculares (H_2O) já mencionadas. Finalmente, apresentam-se as geometrias otimizadas e propriedades moleculares de $\text{CH}_4(\text{Td})$, $\text{NH}_3(\text{C}_{3v})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{C}_{2v})$ e $\text{HF}(\text{C}_{\infty v})$, empregando-se conjuntos (11,7;5) $\rightarrow$ [4,2;2]+ ** (MCG-DIO) e (9,5;4) $\rightarrow$ [4,2;2]+ ** (D95) [36].

Na notação dos conjuntos de base, os números entre parênteses referem-se às primitivas dos átomos pesados (C,N,O,F) e leve (H), que estão separados por “;”. Portanto, (11,7;5) significa 11 funções *s* e 7 funções *p* definindo o conjunto de primitivas do átomo pesado, enquanto 5 funções *s* definem o conjunto do átomo de hidrogênio. Os números entre colchetes, referem-se às contrações dos conjuntos de primitivas, segundo a mesma ordem definida para os conjuntos estendidos. O sinal “+” indica a presença de funções difusas. No caso dos conjuntos MCG-DIO, adicionam-se difusas a ambas as simetrias ocupadas, enquanto aos conjuntos D95, adicionam-se somente difusas do tipo *p* [31a]. O sinal “***” refere-se à presença de funções do tipo *d* nos conjuntos dos átomos pesados e funções do tipo *p* nos conjuntos do átomo de hidrogênio.

Os cálculos foram executados em estações de trabalho SUN-SPARC 1+ utilizando-se o programa GAMESS [22c]. Empregou-se a aproximação Hartree-Fock restrita (RHF), mantendo-se constantes as opções de cálculo entre os sistemas moleculares e conjuntos de base empregados.

2.2) Resultados e Discussão.

A Tab. 5.5 apresenta os resultados de energia total, energias dos orbitais moleculares ocupados e algumas propriedades monoelétrônicas da molécula de H_2O ($^1\text{A}_1$), empregando-se diferentes conjuntos contraídos. A última coluna refere-se aos resultados do cálculo empregando o conjunto estendido (11,7;5), que é tomado como referência na discussão dos resultados dos cálculos que empregam conjuntos contraídos. O objetivo é estudar a convergência das propriedades moleculares em função do grau de contração dos conjuntos de base.

Tabela 5.5 : Propriedades Moleculares da H_2O (1A_1), empregando-se conjuntos contraídos MCG-DIO.

Prop. (u.a.)	[4,2;2]	[5,2;2]	[5,3;2]	[5,3;3]	[8,5;3]	(11,7;5)
$-E_{HF}^{(a)}$	75,983548	75,990623	76,011429	76,019062	76,021363	76,022316
$-\epsilon_{1a_1}^{(b)}$	20,4879	20,5185	20,5611	20,5601	20,5619	20,5637
$-\epsilon_{2a_1}$	1,3380	1,3502	1,3694	1,3660	1,3651	1,3663
$-\epsilon_{1b_2}$	0,7012	0,7134	0,7433	0,7408	0,7403	0,7416
$-\epsilon_{3a_1}$	0,5340	0,5427	0,5625	0,5601	0,5596	0,5607
$-\epsilon_{1b_1}$	0,4903	0,5052	0,5136	0,5095	0,5087	0,5097
$\mu^{(c)}$	0,9426	0,9593	0,9266	1,0024	0,9999	1,0009
$\Theta_{xx}^{(d)}$	-1,5282	-1,4738	-1,7955	-1,8272	-1,8020	-1,8030
Θ_{yy}	1,7956	1,8024	2,3133	2,3006	2,2797	2,2811
Θ_{zz}	-0,2674	-0,3287	-0,5178	-0,4734	-0,4777	-0,4782
$\Theta_{xxx}^{(e)}$	-0,0110	-0,0099	-0,0091	-0,0097	-0,0097	-0,0098
Θ_{yyz}	0,0290	0,0274	0,0247	0,0272	0,0273	0,0274
Θ_{zzz}	-0,0180	-0,0174	-0,0156	-0,0176	-0,0176	-0,0176
$E_z(O)^{(f)}$	-0,2155	-0,1830	-0,1606	-0,1623	-0,1274	-0,1307
$E_y(H2)$	0,0964	0,1039	0,0905	0,0948	0,0917	0,0906
$E_z(H2)$	0,0338	0,0355	0,0417	0,0399	0,0399	0,0391
$\delta(O)^{(g)}$	295,5483	295,2996	295,3982	295,3363	294,9016	294,8882
$\delta(H2)$	0,4371	0,4350	0,4229	0,4230	0,4127	0,4067

(a) Energia total; (b) Energia dos orbitais moleculares ocupados; (c) Momento dipolar;
 (d) Momento quadrupolar; (e) Momento octupolar; (f) Campo elétrico;
 (g) Densidade sobre os núcleos

[4,2;2]: (6,1,1,3 , 4,3 ; 4,1); [5,2;2]: (6,1,1,2,1 , 4,3 ; 4,1);
 [5,3;2]: (6,1,1,2,1 , 4,2,1 ; 4,1); [5,3;3]: ((6,1,1,2,1 , 4,2,1 ; 3,1,1);
 [8,5;3]: (4,1,1,1,1,1,1,1 , 3,1,1,1,1 ; 3,1,1) (11,7;5): Conjunto estendido.

Emprega-se a geometria otimizada para o conjunto (11,7;5) em todos os cálculos, de modo a padronizar a discussão dos resultados. A distância O-H é fixada em 1,7943 Bohr e o ângulo H-O-H é fixado em 112,32°. A molécula é colocada no plano YZ, onde o átomo de oxigênio encontra-se na origem do sistema de coordenadas.

Em termos da energia SCF total, somente o conjunto [8,5;3] fornece valor de perda de energia por contração (1 mH), definida na Pág. 70, inferior ao grau de precisão química (1,6 mH). Os conjuntos [4,2;2] e [5,2;2] têm um desempenho ruim, fornecendo 39 mH e 32 mH

de perda de energia por contração (ΔE), respectivamente. A descontração de 1 primitiva do tipo p , que é a diferença entre os conjuntos [5,2;2] e [5,3;2], incrementa os resultados de E_{SCF} em 21 mH, o que reduz o valor de ΔE do conjunto [5,3;2] para 11 mH. Já o conjunto [5,3;3] fornece um valor de 3,3 mH para ΔE , o que representa o dobro do valor considerado satisfatório (1,6 mH). No entanto, esse valor encontra-se apenas 2 mH acima do valor obtido pelo conjunto [8,5;3].

Com relação à energia dos orbitais moleculares ocupados (ϵ), o conjunto [5,3;3] apresenta resultados mais próximos dos valores obtidos pelo conjunto estendido (11,7;5), com exceção apenas do orbital $1a_1$, onde o conjunto [8,5;3] fornece o valor mais próximo. Já entre os conjuntos [4,2;2], [5,2;2] e [5,3;2], observa-se nessa ordem a convergência dos valores de ϵ com relação aos resultados fornecidos pelo conjunto estendido. Dessa forma, o conjunto contraído [5,3;3] é o que mais se aproxima do conjunto estendido, em termos da energia dos orbitais moleculares ocupados.

O valor de momento dipolar (μ) obtido pelo conjunto estendido é razoavelmente bem descrito pelos conjuntos [5,3;3] e [8,5;3], com erros de 0,15% e 0,10%, respectivamente. A descontração da primitiva mais difusa do átomo de hidrogênio mostra-se fundamental para a reprodução dos resultados do conjunto estendido, o que pode ser constatado comparando-se os resultados dos conjuntos [5,3;2] e [5,3;3]. O comportamento dos valores de μ para os conjuntos contraídos, com exceção de [5,3;3], difere daquele observado por Dunning [36a], uma vez que os resultados dessa referência para os conjuntos contraídos encontram-se acima do valor fornecido pelo conjunto estendido (9,5;4). Em seu trabalho, Dunning utiliza no entanto a geometria experimental, ao invés da geometria de equilíbrio para o conjunto estendido, como é feito no presente trabalho.

No que diz respeito às componentes do momento quadrupolar, observa-se novamente que os resultados do conjunto estendido são melhor reproduzidos pelo conjunto [8,5;3]. Nesse caso, os erros médios são da ordem de 0,7% enquanto para o conjunto [5,3;3] os erros estão na faixa de 0,9% a 1,3%. Em termos das componentes do momento octupolar, não existe diferença considerável entre os resultados dos conjuntos [5,3;3] e [8,5;3] que reproduzem muito bem os valores de (11,7;5). De modo geral, as componentes do momento octupolar são melhor reproduzidas do que as do momento quadrupolar entre todos os conjuntos. Novamente, a descontração das primitivas mais difusas do átomo de oxigênio deve ser acompanhada da descontração da função mais difusa do átomo de hidrogênio, já que o conjunto [5,3;2] não reproduz satisfatoriamente os resultados de momento octupolar.

Com relação aos valores do campo elétrico sobre os átomos $E_{Z/Y}(O/H2)$, o conjunto [8,5;3] reproduz satisfatoriamente todas as componentes dessa propriedade, que são obtidas por (11,7;5). Comparando-se com os resultados de Dunning [36a], os conjuntos contraídos do presente trabalho reproduzem muito melhor os resultados do respectivo conjunto estendido, principalmente no que diz respeito à componente $E_Z(O)$, o que pode estar relacionado a maior proximidade das geometrias dos conjuntos MCG-DIO com seus valores de equilíbrio. Em termos da densidade sobre os núcleos (δ), o conjunto [8,5;3] apresenta novamente resultados mais próximos dos valores obtidos por (11,7;5).

Pode-se concluir então que o conjunto [8,5;3] fornece uma função de onda mais próxima daquela de (11,7;5), sendo no entanto um conjunto excessivamente estendido. Nesse sentido, o conjunto [5,3;3] apresenta-se como uma boa alternativa, pois reproduz satisfatoriamente as propriedades moleculares, fornecendo erros menores que 1,3%, com exceção de $E_Z(O)$. Conclui-se também que a relaxação das primitivas mais difusas do átomo de hidrogênio é muito importante na formulação de conjuntos contraídos para serem aplicados em cálculos moleculares.

Na Tab. 5.6 apresentam-se resultados de energia total, energias dos orbitais moleculares e algumas propriedades monoelétrônicas da H_2O (1A_1), empregando-se desta vez conjuntos de base contendo funções difusas e de polarização. Tal como na Tab. 5.5, os conjuntos contraídos são todos formados a partir de (11,7;5). Investigam-se novamente os efeitos da contração sobre os valores das propriedades moleculares, incluindo-se agora os efeitos da presença de funções difusas e de polarização nos conjuntos de base. A geometria utilizada em todos os conjuntos é a geometria de equilíbrio para (11,7;5) + ** ($r(O-H)=1,7889$ Bohr; $\theta(H-O-H)=105,14^\circ$). A molécula está no plano YZ e o átomo de oxigênio localiza-se na origem do sistema de coordenadas.

Com relação à energia total (E_{HF}), observa-se uma melhor reprodução dos resultados do conjunto estendido por parte dos conjuntos contraídos, quando compara-se com o observado entre os resultados da Tab. 5.5. Desta feita, o maior valor de perda de energia por contração (ΔE) é de 11,7 mH, que é atribuído ao conjunto [4,2;2] + **. O conjunto [8,5;3] + ** fornece um valor de 0,05 mH para ΔE , enquanto o conjunto [5,3;3] + ** fornece 1,4 mH, que é menor que o valor de precisão química. Portanto, a presença de funções difusas e de polarização diminui as perdas de energia conseqüentes da contração do conjunto de primitivas.

Com relação às demais propriedades, observa-se também maior proximidade entre os valores obtidos pelos conjuntos contraídos e aqueles obtidos pelo conjunto (11,7;5) + **. Pode-se verificar que o conjunto [8,5;3] + ** descreve com grande precisão as propriedades moleculares calculadas, quando comparam-se aos resultados do conjunto estendido. A única exceção é o campo elétrico sobre o átomo de oxigênio. Como a diferença entre os conjuntos [8,5;3] + ** e (11,7;5) + ** encontra-se na contração das primitivas de maior expoente, 4 na simetria s e 3 na simetria p , pode-se relacionar a descrição dos orbitais internos, especialmente $1a_1$, à boa representação dessa propriedade.

O conjunto [5,3;3] + ** fornece também bons resultados para as propriedades moleculares, comparando-se novamente com os resultados do conjunto estendido. As diferenças entre os resultados desses conjuntos não é maior que do que 0,6%, com exceção dos valores de campo elétrico sobre os átomos, que mantêm-se entre 8 e 10% para o átomo de hidrogênio, atingindo mais de 100% para o átomo de oxigênio. Ponderando-se o fator tempo computacional e a boa descrição da função de onda, recomenda-se a utilização do conjunto [5,3;3] + ** em sistemas que contenham os átomos de oxigênio e hidrogênio, dentre os cinco conjuntos contraídos da Tab. 5.6.

Na Tab. 5.7 apresentam-se os resultados de cálculos em nível HF para as moléculas $CH_4(Td)$, $NH_3(C_{3v})$, $H_2O(C_{2v})$ e $HF(C_{\infty v})$, empregando-se conjuntos de base (11,7;5) $\rightarrow$ [4,2;2] + ** MCG-DIO e D95 (9,5;4) $\rightarrow$ [4,2;2] + ** [36]. As geometrias desses sistemas são

Tabela 5.6 : Propriedades Moleculares da H_2O (1A_1), empregando-se conjuntos contraídos MCG-DIO, com presença de funções difusas e de polarização.

Propr.(u.a.)	[4,2;2]+ **	[5,2;2]+ **	[5,3;2]+ **	[5,3;3]+ **	[8,5;3]+ **	(11,7;5)+ **
$-E_{HF}^{(a)}$	76.045893	76.048107	76.054494	76.056221	76.057557	76.057609
$-\epsilon_{1a_1}^{(b)}$	20.5482	20.5553	20.5627	20.5622	20.5615	20.5615
$-\epsilon_{2a_1}$	1.3555	1.3578	1.3606	1.3592	1.3591	1.3591
$-\epsilon_{1b_2}$	0.7182	0.7206	0.7270	0.7261	0.7263	0.7262
$-\epsilon_{3a_1}$	0.5802	0.5815	0.5855	0.5841	0.5843	0.5843
$-\epsilon_{1b_1}$	0.5113	0.5145	0.5118	0.5103	0.5099	0.5099
$\mu^{(c)}$	0,8883	0,8791	0,8520	0,8707	0,8677	0,8679
$\Theta_{xx}^{(d)}$	-1,7282	-1,7034	-1,7399	-1,7833	-1,7787	-1,7789
Θ_{yy}	1,8388	1,8203	1,8694	1,9139	1,9087	1,9088
Θ_{zz}	-0,1106	-0,1169	-0,1296	-0,1306	-0,1300	-0,1298
$\Theta_{xxx}^{(e)}$	-0,0114	-0,0109	-0,0094	-0,0108	-0,0109	0,0109
Θ_{yyz}	0,0296	0,0291	0,0255	0,0283	0,0286	0,0286
Θ_{zzz}	-0,0183	-0,0183	-0,0161	-0,0175	-0,0177	-0,0177
$E_z(O)^{(f)}$	-0,0750	-0,0496	-0,0440	-0,0472	-0,0224	-0,0260
$E_y(H2)$	0,0270	0,0274	0,0236	0,0228	0,0211	0,0211
$E_z(H2)$	0,0167	0,0163	0,0140	0,0129	0,0117	0,0116
$\delta(O)^{(g)}$	294,8798	294,9672	294,9826	294,9760	295,0001	294,9034
$\delta(H2)$	0,4144	0,4139	0,4094	0,4042	0,4043	0,4057

(a) Energia total; (b) Energia dos orbitais moleculares ocupados; (c) Momento dipolar;

(d) Momento quadrupolar; (e) Momento octupolar; (f) Campo elétrico;

(g) Densidade sobre os núcleos

[4,2;2]: (6,1,1,3 , 4,3 ; 4,1); [5,2;2]: (6,1,1,2,1 , 4,3 ; 4,1);

[5,3;2]: (6,1,1,2,1 , 4,2,1 ; 4,1); [5,3;3]: ((6,1,1,2,1 , 4,2,1 ; 3,1,1);

[8,5;3]: (4,1,1,1,1,1,1 , 3,1,1,1,1 ; 3,1,1) (11,7;5): Conjunto estendido.

Expoentes: Difusos (s:0,084326 ; p:0,051409), Polarização (Oxigênio d:1,041487)
(Hidrogênio p: 0,75)

otimizadas, baseando-se no critério variacional. Os resultados dessas geometrias são comparados a valores padrões recomendados para utilização em cálculos desses sistemas [5a, Pág. 191]. Esses valores padrões estão muito próximos aos valores experimentais. No caso do CH_4 , a restrição de simetria tetraédrica fornece ângulos experimentais ($109,47^\circ$) para os cálculos, assim como valores nulos para o momento dipolar (μ).

Tabela 5.7 : Geometrias, momento dipolar e energia total de algumas moléculas, empregando-se conjuntos de base "double-zeta", com presença de funções difusas e de polarização.

Sistemas	Cjtos. de base	$r(\text{Bohr})^{(d)}$	$\theta(^{\circ})^{(e)}$	$\mu(u.a.)^{(f)}$	$-E_{HF}(u.a.)^{(g)}$	$-\frac{V}{T}^{(h)}$
$\text{CH}_4(\text{Td})$	<i>MCG-DIO</i> ^(a)	2,0686	109,47	0	40,192566	2,0048
	<i>D95</i> ^(b)	2,0507	109,47	0	40,207997	2,0013
	<i>Recom.</i> ^(c)	2,050	109,47	0		
$\text{NH}_3(\text{C3v})$	<i>MCG-DIO</i> ^(a)	1,9037	106,49	0,7668	56,201950	2,0002
	<i>D95</i> ^(b)	1,8924	108,57	0,7054	56,211566	2,0007
	<i>Recom.</i> ^(c)	1,913	106,67	0,579		
$\text{H}_2\text{O}(\text{C2v})$	<i>MCG-DIO</i> ^(a)	1,7886	105,28	0,8883	76,045893	1,9993
	<i>D95</i> ^(b)	1,7854	107,02	0,8657	76,049585	2,0003
	<i>Recom.</i> ^(c)	1,809	104,52	0,728		
$\text{HF}(\text{C}_{\infty\text{v}})$	<i>Recom.</i> ^(a)	1,7043	-	0,8062	100,05525	1,9994
	<i>D95</i> ^(b)	1,7086	-	0,8085	100,05070	2,0004
	<i>Recom.</i> ^(c)	1,733	-	0,716		

(a) Conjuntos $(11,7;5) \rightarrow [4,2;2]^+ **$; (b) Conjuntos $(9,5;4) \rightarrow [4,2;2]^+ **$ [31a, 33a]

(c) Geometrias Experimentais [5a, Pág. 191]

(d) Raio das ligações A-H, (A: C,N,O,F); (e) Ângulo H-B-H, (B: N,O);

(f) Momento dipolar; (g) Energia total; (h) Termo virial

Ainda com relação ao $\text{CH}_4(\text{Td})$, observa-se que o conjunto D95 reproduz melhor o valor da distância C-H por um fator de apenas 0,018 Bohr. No caso da energia total, o conjunto D95 fornece um valor 15 mH menor que o conjunto MCG-DIO. Portanto, o conjunto D95 representa melhor a função de onda desse sistema, principalmente em termos da energia total.

Já para o caso do $\text{NH}_3(\text{C3v})$, a geometria fornecida pelo conjunto MCG-DIO reproduz melhor os valores experimentais, com diferenças de 0,011 Bohr no comprimento da ligação N-H e cerca de 2° no valor do ângulo H-N-H. Deve-se observar que o conjunto MCG-DIO obtém uma geometria que praticamente reproduz a experimental, com diferenças de 0,009 Bohr no comprimento da ligação e apenas $18'$ no ângulo H-N-H. No entanto, o momento dipolar obtido pelo conjunto D95 reproduz melhor o valor experimental. A diferença entre os valores da energia total fica em 10 mH, onde o conjunto D95 fornece o melhor resultado.

Em termos do sistema $\text{H}_2\text{O}(\text{C2v})$, a geometria obtida pelo conjunto MCG-DIO reproduz novamente os valores experimentais com maior precisão. A diferença entre os valores do ângulo H-O-H, obtidos pelos conjuntos MCG-DIO e D95 mantém-se por volta de 2° , enquanto a diferença nos valores de comprimento de ligação O-H diminui para 0,003 Bohr.

Com relação ao momento dipolar, o conjunto D95 fornece resultado mais próximo do valor experimental, sendo no entanto a diferença em relação ao conjunto MCG-DIO de apenas 2,6% (0,023 u.a.). Os valores de energia total fornecidos pelos conjuntos estão mais próximos, quando comparados às diferenças entre os resultados de CH_4 (15 mH) e NH_3 (10 mH). No caso da H_2O , o conjunto D95 fornece um valor 4 mH mais estável que o conjunto MCG-DIO.

Com relação à molécula $\text{HF}(\text{C}\infty\text{v})$, os resultados de distância de ligação H-F diferem em 0,005 Bohr entre os valores fornecidos pelos conjuntos MCG-DIO e D95, onde esse segundo aproxima-se mais do valor experimental. Quanto aos resultados de momento dipolar, o conjunto MCG-DIO fornece um valor mais próximo do experimental, diferindo em 2,8% do valor obtido pelo conjunto D95. Nesse caso, a energia total também é melhor reproduzida pelo conjunto MCG-DIO, que fornece um resultado 5 mH mais estável que o conjunto D95.

2.3) Conclusões.

Comparando-se com resultados em nível atômico obtidos no Cap. IV, conclui-se que os conjuntos MCG-DIO empregados em cálculos moleculares devem conter um grau menor de contração, de modo que as propriedades moleculares fornecidas pelo conjunto estendido sejam melhor reproduzidas. Conclui-se também que a presença de funções difusas e de polarização nos conjuntos de base minimiza as diferenças entre os resultados de propriedades moleculares fornecidos pelo conjunto estendido e pelos conjuntos contraídos.

Resultados de otimização de geometria para moléculas com 10 elétrons contendo átomos do 2º período indicam a melhor adaptação dos conjuntos MCG-DIO para reproduzir geometrias experimentais desses sistemas, quando comparados aos conjuntos D95. Essa constatação revela que é perfeitamente possível desenvolverem-se conjuntos de base em nível atômico, inclusive funções difusas e de polarização, e empregá-los em cálculos moleculares, obtendo-se resultados confiáveis.

Capítulo VI

Conclusões e Perspectivas.

De repente, entretanto, algo passou, bem no fundo da sua alma. Como se fosse um Vento leve, bem leve; ou um raio de sol crepuscular; uma pequena chama de fogueira no frio das montanhas; um sonho bonito, em meio à noite

...

E ele se lembrou da Menina. Onde estaria ela? Deixou sobre a mesa o espelho e saiu em "busca das marcas da sua Ausência", no perfume das flores, no gosto dos frutos, no quarto vazio ...

No outro dia ele foi pescar. De volta vinha jovem, cabelo comprido, bem trançado. Vinha com pulseira, liga de algodão nas pernas, brinco, colar.

Vinha todo pintado de jenipapo, com seu diadema de plumas que parecia o sol. Vinha remando em cima da proa da canoa.

Ninguém conheceu porque não tinha rapaz bonito como ele.

Kurimatutu, aquela moça que, primeiro, queria brincar com ele, estava olhando aquele moço lindo que chegava. Ficou loucamente deslumbrada com a beleza dele.

Tainá chegou na casa, sentou na esteira ao lado da mulher, começou a tirar a trança.

De novo, Kurimatutu queria namorar a estrela. Começou dizendo que ele era bonito, porque não casou com ela e que agora, ela quer casar.

Depois começou dizer pra mãe que queria pentear o cunhado.

- Minha irmã quer pentear você ... - Loyuá falava com o marido.

- Ela quer namorar com a sua beleza.

- Ela pode pentear o meu cabelo de velho - ele respondia.

Kurimatutu queria casar com ele moço, bonito. Queria deitar na esteira, bem junto do cunhado. A mãe não deixava, Kurimatutu ficava teimando, repetindo a vida toda:

- "Wanybysò tyby birè karoikre" ... Quer dizer:

- "Pai do filho de minha irmã mais nova, venha para minha cama" ... Ficou repetindo que nem ladainha, toda essa choração, até virar kwakwari (quaquari), coruja pequena, de boca larga e olhos redondos. Tainá-hekā falou então:

- Pode voar e ficar chorando a noite toda. Você tá com vontade é disso.

Por isso é que esse pássaro canta desse jeito choroso, ai, ai, ai, gemendo sem parar.

Este trabalho avançou em alguns aspectos para a compreensão do método Hartree-Fock, resgatando um princípio básico que domina o ser humano: a generalização do comportamento de diversos sistemas. Não somente na ciência, mas também nas artes, o homem procura reproduzir o aspecto mais intrigante do meio que o cerca, que é a organização dos sistemas, sejam de origem animada ou mesmo inanimada.

Na representação do modelo atômico, o comportamento das funções de base deve estar intimamente relacionado ao comportamento da nuvem eletrônica. Dentro da sistemática proposta para descrever as funções de base (MCG-DIO), observou-se estreita relação entre os parâmetros de discretização (responsáveis diretos pela formulação dos conjuntos de base) e o comportamento da nuvem eletrônica para os diversos sistemas atômicos abordados. Dessa forma, o MCG-DIO fornece uma visão generalizada sobre a formulação dos orbitais atômicos, através dos comportamentos dos parâmetros de discretização e das funções peso.

No estudo de sistemas atômicos contendo carga total não nula, observou-se comportamento distinto entre aqueles positiva e negativamente carregados. Intuitivamente, pode-se prever que o comportamento das nuvens eletrônicas dos cátions seja diferente do comportamento para os ânions. No entanto, somente um estudo mais detalhado sobre sistemas aniônicos, conforme realizado para os cátions, poderá avaliar a existência de relações matemáticas entre os parâmetros de discretização para esses sistemas e dessa forma tentar esclarecer algum padrão de comportamento para os parâmetros de discretização de cátions, ânions e átomos neutros. Para que esse estudo seja viável, algumas dificuldades técnicas devem ser controladas, como a convergência da matriz densidade de sistemas aniônicos.

A derivação da expressão para o limite HF da energia total parece estar restrita aos sistemas contendo elétrons na simetria s . O comportamento hiperbólico do gráfico na Fig. 3.3c impede a formulação de uma equação de regressão linear, envolvendo o número de primitivas s e p simultaneamente, nos mesmos moldes das Eqs. 3.9. Uma possibilidade para estudos futuros é a imposição de restrições sobre o número em cada simetria, vinculando por exemplo o número de funções do tipo s ao número de funções do tipo p adicionado de um valor que seja dependente do número de funções do tipo p . Dessa forma, pode-se tentar obter uma relação linear entre as diferenças de energia e a variação no número de funções de ambas as simetrias. Deve-se esclarecer no entanto, que as expressões relacionando ΔE e o número de primitivas são obtidas de maneira "empírica", através da regressão dos pontos, existindo portanto uma variância intrínseca nos parâmetros da regressão linear. Dessa forma, as expressões para o limite HF, a menos que conheçam derivação analítica, só podem ser tratadas como aproximações.

O desenvolvimento de conjuntos de base universal mostrou a sensibilidade das propriedades atômicas, conforme o método empregado para a otimização desses conjuntos. Apesar dos processos de otimização terem sido baseados na minimização da energia total, o procedimento de deslocar $\Omega_1^{s/p}$ através da Eq. 4.1 apontou para a melhor reprodução das propriedades relacionadas à região de valência. Como proposta para um trabalho futuro, podem-se aplicar processos de otimização de conjuntos de base universais, baseando-se na melhor representação de propriedades atômicas relacionadas à valência ou mesmo ao caroço. A análise estatística apresentou-se como uma ferramenta eficiente para avaliar os sistemas atômicos conjuntamente, sendo recomendável também sua utilização em trabalhos futuros.

O comportamento característico das funções peso constitui-se sem dúvida na principal informação fornecida pelo Método da Coordenada Geradora, empregando-se tanto as técnicas de discretização integral (DI) como de discretização integral otimizada (DIO). O fato de conhecer-se solução analítica de $f(\alpha)$ para orbitais 1s e 2s de átomos hidrogenóides reforça a confiança de utilizar-se os perfis dessas funções como indicadores da adequação dos conjuntos de base na representação dos orbitais atômicos. Dessa forma, propôs-se um método para adição de funções difusas aos conjuntos de base MCG-DIO. Um estudo interessante seria investigar a possibilidade de obter-se comportamento característico para os coeficientes de expansão dos orbitais atômicos ($f(\alpha)$ no caso MCG-DIO) obtidos por conjuntos de base sem restrições entre os expoentes gaussianos, por exemplo conjuntos D95, 6-311G e outros. Dessa forma, o conceito de função peso pode ganhar dimensão mais generalizada e ser aplicado por exemplo na definição de funções difusas de diversos conjuntos de base.

Com relação à contração dos conjuntos de base, observou-se uma forte dependência na definição dos conjuntos contraídos e a reprodução das propriedades atômicas e moleculares. Para o caso de sistemas moleculares, a definição dos conjuntos contraídos segundo o esquema segmentado necessita da relaxação das primitivas de menor expoente, de modo a obter-se resultados mais confiáveis. Os estudos de contração, envolvendo o esquema generalizado são sem dúvida fundamentais para a continuidade do presente trabalho. Dessa forma, já iniciamos esses estudos, visando esclarecer as limitações e vantagens de cada esquema de contração. No entanto, para a maior difundibilidade do esquema generalizado, é necessário que os pacotes convencionais de cálculos *ab-initio* contenham rotinas de integração adequadas, de modo que o tempo computacional durante esse processo não venha a comprometer os cálculos moleculares.

No que diz respeito à aplicação dos conjuntos de base MCG-DIO em cálculos moleculares muito ainda tem de ser feito. Os resultados preliminares de otimização de geometria encorajam a utilização desses conjuntos, pelo menos em cálculos em nível HF. Para cálculos envolvendo correlação eletrônica deve-se também promover um estudo comparativo entre esquemas de contração generalizados pós-HF e os esquemas de contração segmentado e generalizado em nível HF.

Entendemos que o objetivo central dessa tese foi satisfatoriamente cumprido, pois além de terem sido obtidos conjuntos GTO de boa qualidade, o desenvolvimento da versão otimizada para a discretização integral levanta novas questões a cerca de um assunto que certamente continuará sendo objeto de intensa investigação: a formulação de funções orbitais.

Apêndices

Ressucitou ...

*E cada um deles partiu, ignorando o que o outro fazia,
em busca do reencontro ...*

O feitiço fora quebrado.

Estavam apaixonados.

Voavam leves, ao Vento, com asas de saudade ...

*E ambos traziam, no brilho dos olhos, os sinais da juven-
tude eterna, que os anos não conseguem apagar ...*

Porque os que estão apaixonados não envelhecem, jamais

...

Extraído de: “A Volta do Pássaro Encantado”

Texto de Rubem Alves.

*Tempo depois, as sementes que Tainá trouxe do céu começaram a
vingar. O milho tava nascendo que nem rabo de biri, o periquito.
Melancia tava começando a arrastar. No outro dia tava dando fruta
doce e no mês novo, tinha tudo pra comer.*

Tainá levou o sogro pra roça, levou toda a gente Karajá, pra ensinar.

*Ia mostrando e dando os nomes. Rachou a melancia madura e ensinou
a comer, tirando as sementes pra plantar. Abóbora também. Mandioca
ensinou a tirar da terra e enterrar parte do galho pra nascer outra vez.*

*- Milho tem que cozinhar pra comer - ele ensinava:- Quando a espi-
ga secar, a gente guarda a semente numa cabaça grande e espera o
tempo certo pra plantar, antes de chover.*

Por isso tem milho na terra. Tainá deixou tudo isso para os Karajá.

*Aí deu uma vontade doida de voltar pra sua terra. Tava com saudade
de ficar espiando a gente lá de cima, ver chegar o tempo chuvoso, da
roça cheia e das festas de Aruanã, com suas danças de máscaras de bi-
chos que têm uma banda de gente.*

*A mulher e os filhos de Tainá, que já eram mais cinco, fora aquele
primeiro, viajaram com ele pro céu. E estão lá até hoje. São a
constelação das Sete Estrelas, também conhecida como Plêiades. O
nome em Karajá é Lorobyto, o perequito estrela.*

*Tainá-hekā é o planeta Vênus, que daqui da Terra a gente vê como es-
trela mais brilhante que tem no céu.*

Extraído de: “Tainá, Estrela Amante: mito dos índios Karajá”

Texto de Cica Fittipaldi

Apêndice A: Algoritmo Simplex [51] Aplicado ao MCG-DIO.

A escolha desse algoritmo está atrelada à sua capacidade de fornecer bons resultados em termos de energia SCF e comportamento da função peso. Outra característica importante do Simplex é o caráter de busca do mínimo através da varredura de uma superfície, descartando assim as metodologias diferenciais analíticas que costumam nortear a otimização de uma determinada propriedade.

O Simplex é identificado como uma figura geométrica, cujos vértices contêm os valores das variáveis que estão sendo otimizadas. Associa-se a cada vértice, a resposta de uma função, genérica. O número de vértices do Simplex é definido conforme o número de variáveis independentes da função em estudo, i.e., para uma função contendo n variáveis, o número de vértices da figura é $n+1$.

A estratégia do algoritmo consiste em comparar as respostas da função para os $n+1$ vértices, de modo a classificá-las de acordo com o interesse em minimizar ou maximizar a função. Estabelecido o pior ponto, P , promove-se em primeiro plano uma reflexão, R , desse contra o centróide, C , formado pelos n pontos restantes. Compara-se seletivamente a resposta de R com o próximo pior, N , e o pior, P . Sendo a resposta de R satisfatória, tenta-se uma nova expansão em E , comparando essa resposta com a resposta de R . Caso obtenha-se sucesso, adota-se o Simplex expandido, incluindo-se E , senão adota-se o Simplex original, incluindo-se R , sempre excluindo-se P .

Se caso o ponto R não fornece uma resposta satisfatória, procede-se à contração, elegendo-se o ponto U , a meio caminho de R e C . Nova comparação seletiva é efetuada em relação aos pontos P e N . Se U não for satisfatório, promove-se mudança de direção, elegendo-se o ponto T , a meio caminho de P e C . Se U é satisfatório, inclui-se-o, descartando P ou N .

No caso de todos os pontos falharem, inclusive T , adota-se o critério da contração massiva, que consiste em tomar a média entre o ponto M e todos os outros, um a um, de modo a evitar-se o colapso da rotina. O critério de abandono da rotina é estabelecido pela comparação de valores da função em estudo.

Portanto, observa-se que a filosofia do Simplex está centrada na varredura de uma hipersuperfície, cuja dimensão depende do número de parâmetros que estão sendo otimizados. A direção de varredura é estabelecida pela necessidade em maximizar-se ou minimizar-se a função. Não se utiliza qualquer critério de diferenciação da função em termos das suas variáveis dependentes.

No presente caso, a energia SCF é minimizada em relação aos parâmetros Ω_1 e $\Delta\Omega$. No caso de um sistema contendo somente funções gaussianas do tipo s , o Simplex funciona com três vértices, já que existem apenas duas variáveis para otimizar-se. Com a inclusão de funções do tipo p , o número de variáveis aumenta para quatro e o Simplex passa a varrer uma hipersuperfície no espaço R^4 . Conforme o aumento do tipo de funções utilizadas, a dimensão do Simplex conhecerá um aumento proporcional.

O valor de convergência de energia foi fixado em 10^{-10} , o que eliminou a presença de mínimos locais durante o processo de otimização. O valor de incremento para as variáveis otimizadas foi fixado em 0,01, o que representa variações de 1% sobre Ω_1 e $\Delta\Omega$.

Apêndice B: Conjuntos de Primitivas para Sistemas Contendo de 1 a 4 Elétrons.

Tabela B.1: Átomos $H(2S)$, $He(1S)$, $Li(2S)$, $Be(1S)$: Ω_i^s , $\Delta\Omega^s$ e Energia total.

	$H(2S)$			$He(1S)$		
Conjuntos	Ω_i^s	$\Delta\Omega^s$	$-E_{HF} (u.a.)$	Ω_i^s	$\Delta\Omega^s$	$-E_{HF} (u.a.)$
5	-2,1408	1,2760	0,49956267	-1,3095	1,3833	2,8586246
6	-2,2614	1,1810	0,49984054	-1,4517	1,2759	2,8605805
7	-2,3595	1,1056	0,49993717	-1,5652	1,1907	2,8612539
8	-2,4469	1,0451	0,49997429	-1,6657	1,1212	2,8615071
9	-2,5233	0,9943	0,49998898	-1,7524	1,0630	2,8616063
10	-2,5920	0,9506	0,49999511	-1,8295	1,0135	2,8616474
11	-2,6538	0,9137	0,49999776	-1,9004	0,9708	2,8616651
12	-2,7150	0,8804	0,49999894	-1,9657	0,9342	2,8616729
13	-2,7658	0,8519	0,49999948	-2,0253	0,9005	2,8616765
14	-2,8191	0,8275	0,49999974	-2,0815	0,8718	2,8616782
	$Li(2S)$			$Be(1S)$		
Conjuntos	Ω_i^s	$\Delta\Omega^s$	$-E_{HF} (u.a.)$	Ω_i^s	$\Delta\Omega^s$	$-E_{HF} (u.a.)$
8	-3,2175	1,2706	7,42942308	-2,6554	1,2684	14,566522
9	-3,3072	1,2009	7,43137948	-2,7287	1,2018	14,570345
10	-3,3548	1,1404	7,43211613	-2,7834	1,1398	14,571737
11	-3,4233	1,0821	7,43242219	-2,8758	1,0749	14,572370
12	-3,4937	1,0260	7,43256996	-2,9839	1,0226	14,572708
13	-3,5741	0,9810	7,43264990	-3,0501	0,9842	14,572876
14	-3,6303	0,9455	7,43268950	-3,0904	0,9513	14,572951
15	-3,6711	0,9152	7,43270808	-3,1243	0,9197	14,572985
16	-3,7037	0,8867	7,43271689	-3,1736	0,8875	14,573001
17	-3,7449	0,8577	7,43272130	-3,2321	0,8568	14,573011

Para obter os expoentes GTO, utilizar as Eqs. 1.21a e 1.21b

Tabela B.2: Átomos do 2º período: Ω_i^s , $\Delta\Omega^s$, Ω_i^p , $\Delta\Omega^p$ e energia total de Conjuntos (11s,7p).

Sistemas	Ω_i^s	$\Delta\Omega^s$	Ω_i^p	$\Delta\Omega^p$	$-E_{HF}$ (u.a.)
B(² P)	-2,3776	1,0686	-2,7859	1,0247	24,52798250
C(³ P)	-2,0323	1,0656	-2,3701	1,0312	37,68693402
N(⁴ S)	-1,7656	1,0654	-2,0358	1,0347	54,39842558
O(³ P)	-1,4107	1,0624	-1,9148	1,0532	74,80593088
F(² P)	-1,1353	1,0608	-1,6732	1,0561	99,40463706
Ne(¹ S)	-0,9153	1,0601	-1,6732	1,0561	128,5408377

Para obter os expoentes GTO, utilizar as Eqs. 1.21a e 1.21b

Tabela B.3: Átomos do 2º e 3º períodos: Ω_i^s , $\Delta\Omega^s$, Ω_i^p , $\Delta\Omega^p$ e energia total de Conjuntos (16s,10p).

Sistemas	Ω_i^s	$\Delta\Omega^s$	Ω_i^p	$\Delta\Omega^p$	$-E_{HF}$ (u.a.)
B(² P)	-2,7037	0,8835	-3,0980	0,8616	24,52902480
C(³ P)	-2,3927	0,8833	-2,6989	0,8636	37,68855994
N(⁴ S)	-2,1389	0,8827	-2,3777	0,8693	54,40084394
O(³ P)	-1,7779	0,8813	-2,3053	0,8865	74,80927244
F(² P)	-1,4929	0,8794	-2,0510	0,8876	99,40917713
Ne(¹ S)	-1,2726	0,8796	-1,8395	0,8898	128,5468646
Na(² S)	-3,5305	0,9642	-1,3810	0,8720	161,8577570
Mg(¹ S)	-3,1710	0,9568	-1,0508	0,8599	199,6133029
Al(² P)	-2,7113	0,9513	-2,9449	0,9821	241,8736316
Si(³ P)	-2,4125	0,9444	-2,6499	0,9696	288,8509357
P(⁴ S)	-2,1816	0,9376	-2,3937	0,9588	340,7148807
S(³ P)	-1,9608	0,9317	-2,2892	0,9580	397,5001652
Cl(² P)	-1,7644	0,9265	-2,1133	0,9527	459,4765060
Ar(¹ S)	-1,5904	0,9220	-1,9392	0,9472	526,8110466

Para obter os expoentes GTO, utilizar as Eqs. 1.21a e 1.21b

Tabela B.4: Séries Isoeletrônicas de 1 a 4 elétrons: $\Omega_i^s, \Delta\Omega^s$.

$X(^2S)$	Ω_i^s	$\Delta\Omega^s$	$Y(^1S)$	Ω_i^s	$\Delta\Omega^s$
He^{+1}	-1,2063	0,9512	Li^{+1}	-0,7808	0,9898
Li^{+2}	-0,3955	0,9512	Be^{+2}	-0,0996	0,9790
Be^{+3}	0,1800	0,9512	B^{+3}	0,4068	0,9730
B^{+4}	0,6263	0,9512	C^{+4}	0,8104	0,9691
C^{+5}	0,9909	0,9512	N^{+5}	1,1457	0,9664
$X(^2S)$	Ω_i^s	$\Delta\Omega^s$	$Y(^1S)$	Ω_i^s	$\Delta\Omega^s$
Be^{+1}	-2,3723	0,9916	B^{+1}	-2,0446	0,9967
B^{+2}	-1,6890	0,9689	C^{+2}	-1,4463	0,9765
C^{+3}	-1,1855	0,9554	N^{+3}	-0,9948	0,9612
N^{+4}	-0,7853	0,9462	O^{+4}	-0,6295	0,9501
O^{+5}	-0,4526	0,9401	F^{+5}	-0,3213	0,9421

Conjuntos (10s) para séries de 1 e 2 elétrons e (12s) para séries de 3 e 4 elétrons
 Para obter os expoentes GTO, utilizar as Eqs. 1.21a e 1.21b

Tabela B.5: Séries Isoeletrônicas de 7 a 10 elétrons: Ω_I^s , $\Delta\Omega^s$, Ω_I^p , $\Delta\Omega^p$

$X(^4S)$	Ω_I^s	$\Delta\Omega^s$	Ω_I^p	$\Delta\Omega^p$
O^{+1}	-1,1884	1,0532	-1,3745	0,9972
F^{+2}	-0,7693	1,0412	-0,8996	0,9736
Ne^{+3}	-0,4284	1,0287	-0,5245	0,9568
Na^{+4}	-0,1380	1,0180	-0,2123	0,9443
Mg^{+5}	0,1148	1,0088	0,0554	0,9344
$X(^3P)$	Ω_I^s	$\Delta\Omega^s$	Ω_I^p	$\Delta\Omega^p$
F^{+1}	-0,9270	1,0538	-1,2599	1,0133
Ne^{+2}	-0,5586	1,0441	-0,7978	0,9885
Na^{+3}	-0,2522	1,0333	-0,4323	0,9711
Mg^{+4}	0,0128	1,0236	-0,1298	0,9576
Al^{+5}	0,2465	1,0149	0,1299	0,9469
$X(^2P)$	Ω_I^s	$\Delta\Omega^s$	Ω_I^p	$\Delta\Omega^p$
Ne^{+1}	-0,7140	1,0541	-1,0922	1,0221
Na^{+2}	-0,3798	1,0462	-0,6636	0,9983
Mg^{+3}	-0,0981	1,0371	-0,3196	0,9809
Al^{+4}	0,1460	1,0282	-0,0315	0,9673
Si^{+5}	0,3653	1,0201	0,2177	0,9562
$X(^1S)$	Ω_I^s	$\Delta\Omega^s$	Ω_I^p	$\Delta\Omega^p$
Na^{+1}	-0,5311	1,0543	-0,9345	1,0273
Mg^{+2}	-0,2240	1,0478	-0,5337	1,0050
Al^{+3}	0,0368	1,0401	-0,2086	0,9880
Si^{+4}	0,2670	1,0318	0,0664	0,9748
P^{+5}	0,4736	1,0244	0,3060	0,9637

Conjuntos (11s,7p)

Para obter os expoentes GTO, utilizar as Eqs. 1.21a e 1.21b

Apêndice C: Conjuntos de Base Contraídos para Átomos de H a Ar.

Tabela C.H1: Átomo H(²S); Conjunto (5) → [2]

	N	α	c_i
S	3 1.0		
	1	19.35189020	0.0541138
	2	5.40260690	0.1772512
	3	1.50828480	0.8340247
S	2 1.0		
	1	0.42107880	0.5246408
	2	0.11755560	0.5441164

Tabela C.H2: Átomo H(²S); Conjunto (5) → [3]

	N	α	c_i
S	3 1.0		
	1	19.35189020	0.0541137
	2	5.40260690	0.1772505
	3	1.50828480	0.8340224
S	1 1.0		
	1	0.42107880	1.000
S	1 1.0		
	1	0.11755560	1.000

Tabela C.H3: Átomo H(²S); Conjunto (10) → [3]

	N	α	c_i
S	6 1.0		
	1	388.81214141	0.0039611
	2	150.28437010	0.0042796
	3	58.08818576	0.0249466
	4	22.45235032	0.0700772
	5	8.67832294	0.2365975
	6	3.35436103	0.7319333
S	3 1.0		
	1	1.29653368	0.1535537
	2	0.50113853	0.3707613
	3	0.19370097	0.5501252
S	1 1.0		
	1	0.07486965	1.000

Tabela C.He1: Atomo He(¹S); Conjunto (10) → [3]

	N	α	c_i
S	6 1.0		
	1	1468.0742692	0.0026784
	2	532.8514074	0.0039668
	3	193.4034458	0.0206518
	4	70.1976054	0.0658950
	5	25.4788832	0.2326956
	6	9.2478011	0.7471178
S	3 1.0		
	1	3.3565766	0.1914505
	2	1.2183012	0.3929900
	3	0.4421939	0.5047546
S	1 1.0		
	1	0.1604984	1.000

Tabela C.Li1: Atomo Li(¹S); Conjunto (11) → [4]

	N	α	c_i
S	6 1.0		
	1	1649.0919796	0.0019232
	2	558.8312225	0.0040285
	3	189.3722965	0.0179959
	4	64.1729832	0.0697982
	5	21.7464320	0.2312515
	6	7.3692586	0.7538918
S	1 1.0		
	1	2.4972359	1.000
S	1 1.0		
	1	0.8462435	1.000
S	3 1.0		
	1	0.2867683	-0.1007544
	2	0.0971778	0.6794054
	3	0.0329308	0.6794054

Tabela C.Li2: Atomo Li(²S); Conjunto (15) -> [6]

	N	α	c_i
S	5 1.0		
	1	9332.2637901	0.0152012
	2	3737.0970531	0.0131326
	3	1496.5173187	0.0853830
	4	599.2790803	0.2225522
	5	239.9807952	0.7336145
S	4 1.0		
	1	96.1001042	0.0326762
	2	38.4832045	0.0983236
	3	15.4105663	0.2770202
	4	6.1711481	0.6659247
S	1 1.0		
	1	2.4712310	1.000
S	1 1.0		
	1	0.9896023	1.000
S	1 1.0		
	1	0.3962854	1.000
S	3 1.0		
	1	0.1586922	0.0828417
	2	0.0635481	0.5742188
	3	0.0254478	0.3941425

Tabela C.Be1: Atomo Be(¹S); Conjunto (11) -> [4]

	N	α	c_i
S	6 1.0		
	1	2626.4541932	0.0020995
	2	896.4749046	0.0040672
	3	305.9894426	0.0194828
	4	104.4418962	0.0703358
	5	35.6486472	0.2431849
	6	12.1677803	0.7411090
S	1 1.0		
	1	4.1531696	1.000
S	1 1.0		
	1	1.4175813	1.000
S	3 1.0		
	1	0.4838562	0.0133957
	2	0.1651523	0.5333478
	3	0.0563706	0.5072574

Tabela C.Be2: Atomo Be(¹S); Conjunto (15) -> [6]

	N	α	c_i
S	5 1.0		
	1	17173.4729169	0.0147931
	2	6846.1764984	0.0132933
	3	2729.2169076	0.0841245
	4	1087.9977942	0.2232745
	5	433.7285163	0.7343675
S	4 1.0		
	1	172.9051538	0.0319477
	2	68.9283528	0.0964743
	3	27.4781735	0.2755570
	4	10.9541283	0.6696984
S	1 1.0		
	1	4.3668451	1.000
S	1 1.0		
	1	1.7408356	1.000
S	1 1.0		
	1	0.6939812	1.000
S	3 1.0		
	1	0.2766545	0.2292095
	2	0.1102878	0.5432264
	3	0.0439661	0.2947703

Tabela C.B1: Atomo B(²P); Conjunto (11,7) → [4,2]

N			α_s	c_i	N			α_p	c_i
S	6	1.0			P	4	1.0		
	1		4057.2155817	0.0021642		1		28.8519505	0.0153168
	2		1393.6259127	0.0040916		2		10.3552434	0.0532647
	3		478.7010070	0.0196922		3		3.7165968	0.2273614
	4		164.4305348	0.0702482		4		1.3339224	0.7941021
	5		56.48076850	0.2427003	P	3	1.0		
	6		19.4007592	0.7408732		1		0.4787576	0.3694836
S	1	1.0				2		0.1718307	0.5134401
	1		6.6640286	1.000		3		0.0616717	0.2589535
S	1	1.0							
	1		2.2890484	1.000					
S	3	1.0							
	1		0.7862725	0.0594319					
	2		0.2700793	0.5134401					
	3		0.0927704	0.2589535					

Tabela C.B2: Atomo B(²P); Conjunto (15,9) → [6,3]

N			α_s	c_i	N			α_p	c_i
S	5	1.0			P	4	1.0		
	1		27028.4582725	0.0149389		1		69.9595767	0.0180006
	2		10792.4845945	0.0132524		2		28.2674594	0.0494958
	3		4309.4475663	0.0845416		3		11.4215852	0.2342407
	4		1720.7657944	0.2232593		4		4.6149392	0.7751332
	5		687.1031318	0.7338801	P	3	1.0		
S	4	1.0				1		1.8646855	0.1332944
	1		274.3608196	0.0316836		2		0.7534340	0.3489993
	2		109.5524905	0.0955912		3		0.3044281	0.6196613
	3		43.7443954	0.2740821	P	2	1.0		
	4		17.4671714	0.6717501		1		0.1230055	0.7685650
S	1	1.0				2		0.0497009	0.2772354
	1		6.9746553	1.000					
S	1	1.0							
	1		2.7849853	1.000					
S	1	1.0							
	1		1.1120468	1.000					
S	3	1.0							
	1		0.4440412	0.2931384					
	2		0.1773060	0.5328145					
	3		0.0707984	0.2426005					

Tabela C.C1: Atomo C(³P); Conjunto (11,7) → [4,2]

N			α_s	c_i	N			α_p	c_i
S	6	1.0			P	4	1.0		
	1		5563.1896455	0.0022294		1		45.4775728	0.0139089
	2		1916.5833987	0.0041265		2		16.2159771	0.0509827
	3		660.2852245	0.0201465		3		5.7821449	0.2278334
	4		227.4759230	0.0706563		4		2.0617444	0.7958925
	5		78.3680955	0.2455812	P	3	1.0		
	6		26.9987184	0.7374103		1		0.7351580	0.3988995
S	1	1.0				2		0.2621359	0.5043989
	1		9.3013718	1.000		3		0.0934700	0.2394558
S	1	1.0							
	1		3.2044306	1.000					
S	3	1.0							
	1		1.1039635	0.3988995					
	2		0.3803282	0.5043989					
	3		0.1310275	0.2394558					

Tabela C.C2: Atomo C(³P); Conjunto (15,9) → [6,3]

N			α_s	c_i	N			α_p	c_i
S	5	1.0			P	4	1.0		
	1		37487.7053175	0.0150186		1		110.6166146	0.0162232
	2		14981.3084542	0.0132143		2		44.3865058	0.0463754
	3		5987.0189733	0.0848190		3		17.8107231	0.2257499
	4		2392.6078484	0.2229571		4		7.1468085	0.7988031
	5		956.1640512	0.7331775	P	3	1.0		
S	4	1.0				1		2.8677596	0.1444688
	1		382.1143082	0.0318590		2		1.1507297	0.3634124
	2		152.7053275	0.0959542		3		0.4617468	0.5987340
	3		61.0260242	0.2746176	P	2	1.0		
	4		24.3879876	0.6730092		1		0.1852826	0.7784661
S	1	1.0				2		0.0743473	0.2667685
	1		9.7462344	1.000					
S	1	1.0							
	1		3.8949128	1.000					
S	1	1.0							
	1		1.5565341	1.000					
S	3	1.0							
	1		0.6220417	0.3441609					
	2		0.2485881	0.5203768					
	3		0.0993439	0.2034081					

Tabela C.N1: Atomo N(⁴S); Conjunto (11,7) → [4,2]

	N	α_s	c_i		N	α_p	c_i
S	6 1.0			P	4 1.0		
	1	7245.4915555	0.0022606		1	64.8572642	0.0132175
	2	2496.7853165	0.0041470		2	23.0465813	0.0498679
	3	860.3884041	0.0204524		3	8.1894436	0.2291663
	4	296.4885291	0.0710175		4	2.9100623	0.7958319
	5	102.1694940	0.2481619	P	3 1.0		
	6	35.2074515	0.7345986		1	1.0340705	0.4178849
S	1 1.0				2	0.3674498	0.4964510
	1	12.1324340	1.000		3	0.1305708	0.2288716
S	1 1.0						
	1	4.1808182	1.000				
S	3 1.0						
	1	1.4407036	0.4178849				
	2	0.4964642	0.4964510				
	3	0.1710808	0.2288716				

Tabela C.N2: Atomo N(⁴S); Conjunto (15,9) → [6,3]

	N	α_s	c_i		N	α_p	c_i
S	5 1.0			P	4 1.0		
	1	48314.2438552	0.0151005		1	154.7284276	0.0155652
	2	19324.1579613	0.0131633		2	62.0095993	0.0449843
	3	7729.0474013	0.0851286		3	24.8512213	0.2218249
	4	3091.3726668	0.2227886		4	9.9594774	0.7904267
	5	1236.4505571	0.7337183	P	3 1.0		
S	4 1.0				1	3.9914010	0.1544487
	1	494.5408221	0.0322214		2	1.5996102	0.373731
	2	197.8005698	0.0968727		3	0.6410664	0.5814227
	3	79.1139248	0.2758735	P	2 1.0		
	4	31.6430489	0.6685409		1	0.2569164	0.7818044
S	1 1.0				2	0.1029629	0.2631128
	1	12.6562112	1.000				
S	1 1.0						
	1	5.0620812	1.000				
S	1 1.0						
	1	2.0246712	1.000				
S	3 1.0						
	1	0.8098039	0.3866923				
	2	0.3238958	0.5069460				
	3	0.1295480	0.1727522				

Tabela C.O1: Atomo O(³P); Conjunto (11,7) → [4,2]

	N	α_s	c_i		N	α_p	c_i
S	6 1.0			P	4 1.0		
	1	10026.26471172	0.0022407		1	81.79097439	0.0125621
	2	3465.44870627	0.0041103		2	28.53147033	0.0497035
	3	1197.78751919	0.0200296		3	9.95274607	0.2346295
	4	413.99976244	0.0701557		4	3.47185593	0.7934861
	5	143.09366273	0.2434906	P	3 1.0		
	6	49.45847358	0.7394080		1	1.21110129	0.4568770
S	1 1.0				2	0.42247327	0.4827866
	1	17.09468164	1.000		3	0.14737303	0.2052307
S	1 1.0						
	1	5.90855559	1.000				
S	3 1.0						
	1	2.04221581	0.1383638				
	2	0.70586548	0.5760987				
	3	0.24397327	0.3611158				

Tabela C.O2: Atomo O(³P); Conjunto (15,9) → [6,3]

	N	α_s	c_i		N	α_p	c_i
S	5 1.0			P	4 1.0		
	1	67426.4329308	0.0152217		1	195.7492298	0.0140069
	2	27006.8684588	0.0131480		2	76.9368150	0.0433217
	3	10817.2850357	0.0853998		3	30.2390640	0.2163141
	4	4332.7369007	0.2229571		4	11.8850903	0.7988031
	5	1735.4270493	0.7331775	P	3 1.0		
S	4 1.0				1	4.6712878	0.179539
	1	695.1049908	0.0315830		2	1.8359919	0.3971516
	2	278.4161676	0.0950776		3	0.7216139	0.5427139
	3	111.5163370	0.2728641	P	2 1.0		
	4	44.6665634	0.6730092		1	0.2836214	0.8062598
S	1 1.0				2	0.1114739	0.2370207
	1	17.8906691	1.000				
S	1 1.0						
	1	7.1658981	1.000				
S	1 1.0						
	1	2.8702166	1.000				
S	3 1.0						
	1	1.1496317	0.3727182				
	2	0.4604715	0.5015536				
	3	0.1844365	0.1943075				

Tabela C.F1: Atomo F(²P); Conjunto (11,7) → [4,2]

	N	α_s	c_i		N	α_p	c_i
S	6 1.0			P	4 1.0		
	1	13000.71974616	0.0022332		1	106.01633648	0.0122417
	2	4500.53024032	0.0040970		2	36.87232243	0.0492816
	3	1557.97316145	0.0198359		3	12.82413830	0.2367817
	4	539.33208804	0.0697916		4	4.46021602	0.7922455
	5	186.70353790	0.2412429	P	3 1.0		
	6	64.63218458	0.7416707		1	1.55125643	0.4609407
S	1 1.0				2	0.53952465	0.4732611
	1	22.37407673	1.000		3	0.18764586	0.2141680
S	1 1.0						
	1	7.74535648	1.000				
S	3 1.0						
	1	2.68125240	0.1370631				
	2	0.92818381	0.5701087				
	3	0.32131446	0.3685968				

Tabela C.F2: Atomo F(²P); Conjunto (15,9) → [6,3]

	N	α_s	c_i		N	α_p	c_i
S	5 1.0			P	4 1.0		
	1	87647.05585532	0.0153214		1	256.06609634	0.0135123
	2	35145.46603950	0.0131219		2	100.45855958	0.0422684
	3	14092.92954657	0.0856608		3	39.41139549	0.2134481
	4	5651.10341634	0.2229589		4	15.46167993	0.8022174
	5	2266.02777773	0.7328470	P	3 1.0		
S	4 1.0				1	6.06584830	0.1855908
	1	908.65119803	0.0313193		2	2.37972301	0.4013641
	2	364.35872843	0.0943066		3	0.93360093	0.5341091
	3	146.10367903	0.2714421	P	2 1.0		
	4	58.58590274	0.6749854		1	0.36626561	0.7859020
S	1 1.0				2	0.14369148	0.2605573
	1	23.49227632	1.000				
S	1 1.0						
	1	9.42013387	1.000				
S	1 1.0						
	1	3.77736584	1.000				
S	3 1.0						
	1	1.51468046	0.3701741				
	2	0.60736953	0.4961395				
	3	0.24354823	0.2032768				

Tabela C.Ne1: Atomo Ne(¹S); Conjunto (11,7) → [4,2]

	N	α_s	c_i		N	α_p	c_i
S	6	1.0		P	4	1.0	
	1	16079.2709054	0.0022366		1	132.5677983	0.0120562
	2	5570.4504478	0.0040938		2	46.0025670	0.0491371
	3	1929.8087814	0.0198159		3	15.9634255	0.2389160
	4	668.5566935	0.0696866		4	5.5394942	0.7907773
	5	231.6126120	0.2408195	P	3	1.0	
	6	80.2391219	0.7420666		1	1.9222689	0.4674826
S	1	1.0			2	0.6670496	0.467314
	1	27.7977811	1.000		3	0.2314740	0.2148469
S	1	1.0					
	1	9.6301731	1.000				
S	3	1.0					
	1	3.3362459	0.1449673				
	2	1.1557982	0.5687754				
	3	0.4004110	0.3630677				

Tabela C.Ne2: Atomo Ne(¹S); Conjunto (15,9) → [6,3]

	N	α_s	c_i		N	α_p	c_i
S	5	1.0		P	4	1.0	
	1	108505.8209682	0.0153815		1	320.7677689	0.0132044
	2	43538.2046743	0.0131007		2	125.6918152	0.0416210
	3	17469.8025355	0.0858338		3	49.2519322	0.2116176
	4	7009.7975539	0.2229073		4	19.2992107	0.8043765
	5	2812.6970323	0.7326914	P	3	1.0	
S	4	1.0			1	7.5623335	0.1911077
	1	1128.6010095	0.0312545		2	2.9632760	0.4049055
	2	452.8536931	0.0940947		3	1.16115010	0.5264143
	3	181.7085627	0.2709873	P	2	1.0	
	4	72.9109694	0.6755451		1	0.4549929	0.7778739
S	1	1.0			2	0.1782875	0.2698193
	1	29.2556904	1.000				
S	1	1.0					
	1	11.7389116	1.000				
S	1	1.0					
	1	4.7102647	1.000				
S	3	1.0					
	1	1.8900043	0.3759039				
	2	0.7583685	0.4913905				
	3	0.3042971	0.2025356				

Tabela C.Na1: Atomo Na(²S); Conjunto (16,10) → [9,3]

	N	α_s	c_i		N	α_p	c_i
S	5 1.0			P	3 1.0		
	1	55929.0051363	0.0114979		1	643.5332524	0.0627779
	2	21326.0028880	0.0134040		2	269.0721071	0.1640626
	3	8131.7090850	0.0756731		3	112.5035864	0.8315429
	4	3100.6603999	0.2192310	P	2 1.0		
	5	1182.2969581	0.7497170		1	47.0396470	0.2313848
S	3 1.0				2	19.6680698	0.8063048
	1	450.8156060	0.0936798	P	1 1.0		
	2	171.8981929	0.2785286		1	8.2235517	1.000
	3	65.5456207	0.6891016	P	1 1.0		
S	1 1.0				1	3.4384057	1.000
	1	24.9928654	1.000	P	2 1.0		
S	1 1.0				1	1.4376554	0.6176891
	1	9.5299017	1.000		2	0.6011080	0.4363242
S	1 1.0			P	1 1.0		
	1	3.63379811	1.000		1	0.2513334	1.000
S	1 1.0						
	1	1.3855850	1.000				
S	1 1.0						
	1	0.5283303	1.000				
S	2 1.0						
	1	0.2014549	0.6176891				
	2	0.0768157	0.4363242				
S	1 1.0						
	1	0.0292902	1.000				

Tabela C.Mg1: Atomo Mg(¹S); Conjunto (16,10) → [9,3]

	N	α_s	c_i		N	α_p	c_i
S	5 1.0			P	3 1.0		
	1	71740.3909061	0.0119774		1	803.2926553	0.0654313
	2	27557.2021095	0.0133175		2	339.9411111	0.1640897
	3	10585.3812408	0.0771375		3	143.8578559	0.8288174
	4	4066.0984220	0.2185935	P	2 1.0		
	5	1561.8857745	0.7484598		1	60.8784346	0.2310375
S	3 1.0				2	25.7628183	0.8056903
	1	599.9577284	0.0913994	P	1 1.0		
	2	230.4581306	0.2745320		1	10.9024289	1.000
	3	88.5244867	0.6938380	P	1 1.0		
S	1 1.0				1	4.6137404	1.000
	1	34.0043752	1.000	P	2 1.0		
S	1 1.0				1	1.9524641	0.6260974
	1	13.0618948	1.000		2	0.8262528	0.4261483
S	1 1.0			P	1 1.0		
	1	5.0173866	1.000		1	0.3496575	1.000
S	1 1.0						
	1	1.9272983	1.000				
S	1 1.0						
	1	0.7403214	1.000				
S	2 1.0						
	1	0.2843752	0.0465002				
	2	0.1092353	0.9602868				
S	1 1.0						
	1	0.0419599	1.000				

Tabela C.All: Atomo Al(²P); Conjunto (16,10) → [9,3]

	N	α_s	c_i		N	α_p	c_i
S	5 1.0			P	3 1.0		
	1	104676.3512701	0.0123150		1	362.7921933	0.0471260
	2	40428.7684144	0.0131593		2	135.8763933	0.2664087
	3	15614.6569466	0.0781430		3	50.8897231	0.7045138
	4	6030.7924560	0.2172563	P	2 1.0		
	5	2329.2511499	0.7484420		1	19.0597046	0.2934091
S	3 1.0				2	7.1384224	0.7613287
	1	899.6182440	0.0866404	P	1 1.0		
	2	347.4562994	0.2664087		1	2.6735501	1.000
	3	134.1967894	0.7045138	P	1 1.0		
S	1 1.0				1	1.0013235	1.000
	1	51.8303404	1.000	P	2 1.0		
S	1 1.0				1	0.3750252	0.2722116
	1	20.0182448	1.000		2	0.1404580	0.7798759
S	1 1.0			P	1 1.0		
	1	7.7315743	1.000		1	0.0526057	1.000
S	1 1.0						
	1	2.9861380	1.000				
S	1 1.0						
	1	1.1533253	1.000				
S	2 1.0						
	1	0.4454446	0.0126471				
	2	0.1720425	0.9892398				
S	1 1.0						
	1	0.0664473	1.000				

Tabela C.Si1: Atomo Si(³P); Conjunto (16,10) → [9,3]

	N	α_s	c_i		N	α_p	c_i
S	5 1.0			P	3 1.0		
	1	127210.4015835	0.0128151		1	435.3792977	0.0486233
	2	49473.3589182	0.0131383		2	165.1160071	0.1708271
	3	19240.6690976	0.0795354		3	62.6196421	0.8424404
	4	7482.8828165	0.2176563	P	2 1.0		
	5	2910.1656996	0.7462422		1	23.748270	0.2883757
S	3 1.0				2	9.0064447	0.7645567
	1	1131.7916647	0.0860066	P	1 1.0		
	2	440.1647550	0.2642787		1	3.4156612	1.000
	3	171.1843421	0.7063284	P	1 1.0		
S	1 1.0				1	1.2953770	1.000
	1	66.575250	1.000	P	2 1.0		
S	1 1.0				1	0.4912670	0.3117289
	1	25.8917607	1.000		2	0.1863112	0.7438697
S	1 1.0			P	1 1.0		
	1	10.0695569	1.000		1	0.0706578	1.000
S	1 1.0						
	1	3.91614831	1.000				
S	1 1.0						
	1	1.5230281	1.000				
S	2 1.0						
	1	0.5923204	0.0356179				
	2	0.2303591	0.9695148				
S	1 1.0						
	1	0.0895889	1.000				

Tabela C.P1: Atomo P(⁴S); Conjunto (16,10) -> [9,3]

	N	α_s	c_i		N	α_p	c_i
S	5 1.0			P	3 1.0		
	1	144720.7351695	0.0133387		1	510.4535274	0.0500762
	2	56667.1184512	0.0131204		2	195.6873241	0.1706971
	3	22188.6815998	0.0809835		3	75.0186388	0.840833
	4	8688.2411633	0.2182472	P	2 1.0		
	5	3401.9837624	0.7438107		1	28.7591248	0.2850426
S	3 1.0				2	11.0250902	0.7664730
	1	1332.0870476	0.0864159	P	1 1.0		
	2	521.5944655	0.2639789		1	4.2265755	1.000
	3	204.2364926	0.7056543	P	1 1.0		
S	1 1.0				1	1.6202988	1.000
	1	79.9712184	1.000	P	2 1.0		
S	1 1.0				1	0.6211573	0.3435133
	1	31.3136780	1.000		2	0.2381267	0.7141593
S	1 1.0			P	1 1.0		
	1	12.2612416	1.000		1	0.0912882	1.000
S	1 1.0						
	1	4.8010344	1.000				
S	1 1.0						
	1	1.8799019	1.000				
S	2 1.0						
	1	0.7360979	0.0749297				
	2	0.2882278	0.9353279				
S	1 1.0						
	1	0.1128590	1.000				

Tabela C.S1: Atomo S(3P); Conjunto (16,10) $\rightarrow$ [9,3]

	N	α_s	c_i		N	α_p	c_i
S	5 1.0			P	3 1.0		
	1	165061.0690729	0.0138152		1	562.9105306	0.0503287
	2	65017.5947039	0.0130922		2	215.9578393	0.1702393
	3	25610.4461507	0.0822692		3	82.8511563	0.8410310
	4	10087.9608824	0.2187927	P	2 1.0		
	5	3973.6502115	0.7416285		1	31.7854361	0.2883929
S	3 1.0				2	12.1943252	0.7634468
	1	1565.2217716	0.0866464	P	1 1.0		
	2	616.5412313	0.2633949		1	4.6782925	1.000
	3	242.8557389	0.7054646	P	1 1.0		
S	1 1.0				1	1.7948038	1.000
	1	95.6609338	1.000	P	2 1.0		
S	1 1.0				1	0.6885676	0.4142559
	1	37.6808648	1.000		2	0.2641655	0.6486734
S	1 1.0			P	1 1.0		
	1	14.8425017	1.000		1	0.1013458	1.000
S	1 1.0						
	1	5.8464650	1.000				
S	1 1.0						
	1	2.3029240	1.000				
S	2 1.0						
	1	0.9071223	0.0928967				
	2	0.3573157	0.6486734				
S	1 1.0						
	1	0.1407467	1.000				

Tabela C.C11: Atomo Cl(²P); Conjunto (16,10) -> [9,3]

	N	α_r	c_i		N	α_p	c_i
S	5	1.0		P	3	1.0	
	1	185825.0836968	0.0142471		1	639.9563686	0.0510474
	2	73577.7316623	0.0130566		2	246.8187101	0.1697999
	3	29133.2175875	0.0834208		3	95.1931704	0.8405540
	4	11535.3429336	0.2192769	P	2	1.0	
	5	4567.4370226	0.7396850		1	36.7141522	0.2870211
S	3	1.0			2	14.1599336	0.7641593
	1	1808.4838115	0.0869498	P	1	1.0	
	2	716.0719853	0.2630468		1	5.4612107	1.000
	3	283.5298192	0.7050705	P	1	1.0	
S	1	1.0			1	2.1062826	1.000
	1	112.2640740	1.000	P	2	1.0	
S	1	1.0			1	0.8123522	0.4440158
	1	44.4511352	1.000		2	0.3133084	0.6198096
S	1	1.0		P	1	1.0	
	1	17.6004963	1.000		1	0.1208370	1.000
S	1	1.0					
	1	6.9689440	1.000				
S	1	1.0					
	1	2.7593642	1.000				
S	2	1.0					
	1	1.0925746	0.1064999				
	2	0.4326066	0.9073198				
S	1	1.0					
	1	0.1712913	1.000				

Tabela C.Ar1: Atomo Ar(³P); Conjunto (16,10) → [9,3]

	N	α_s	c_i		N	α_p	c_i
S	5 1.0			P	3 1.0		
	1	206665.7845422	0.0146354		1	724.5215457	0.0518243
	2	82199.6069991	0.0130143		2	280.9913540	0.1694342
	3	32694.2140218	0.0844500		3	108.9769400	0.8399558
	4	13003.8532972	0.2196801	P	2 1.0		
	5	5172.175127	0.7379857		1	42.2645511	0.2852999
S	3 1.0				2	16.3914704	0.7651596
	1	2057.1898911	0.0873097	P	1 1.0		
	2	818.2302695	0.2629241		1	6.3571076	1.000
	3	325.4443242	0.7044851	P	1 1.0		
S	1 1.0				1	2.4654785	1.000
	1	129.4427890	1.000	P	2 1.0		
S	1 1.0				1	0.9561871	0.4622324
	1	51.4847990	1.000		2	0.3708382	0.6016307
S	1 1.0			P	1 1.0		
	1	20.4776531	1.000		1	0.1438223	1.000
S	1 1.0						
	1	8.1448172	1.000				
S	1 1.0						
	1	3.2395337	1.000				
S	2 1.0						
	1	1.2884977	1.000				
	2	0.5124893	1.000				
S	1 1.0						
	1	0.2038384	1.000				

Funções Difusas.

As funções difusas são obtidas utilizando-se a Eq. 4.1, obtendo-se Ω_1^{dif} para as simetrias s ou p . Esses valores substituídos na Eq. 1.20 fornecem os expoentes gaussianos das funções difusas.

Funções de Polarização.

Tabela C.d: Funções do tipo d para os elementos de B a F.

Sistema	$1d$	$2d$	
$B(^2P)$ $-E_{UHF}(u.a.)$	0,30707262 24,531509	0,13048396 24,532056	0,54114209
$C(^3P)$ $-E_{UHF}(u.a.)$	0,55687232 37,691563	0,35606902 37,692239	1,60207858
$N(^4S)$ $-E_{UHF}(u.a.)$	0,73502634 54,402243	0,75613180 54,402548	2,08388580
$O(^3P)$ $-E_{UHF}(u.a.)$	1,04148721 74,813675	0,66131880 74,814502	3,03317917
$F(^2P)$ $-E_{UHF}(u.a.)$	1,37081781 99,409981	0,92940890 99,410907	4,04206419

Referências.

- [1] a) D.R. Hartree: "The Calculations of Atomic Structures"; J.Wiley Pub., N.Y., 1st ed., (1957).
b) D.R. Hartree: *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 24, 89, 111, 246, (1928).
- [2] a) J.C. Slater: "Quantum Theory of Atomic Structure", McGraw-Hill Inc., N.Y., 1st ed., (1960).
b) J.C. Slater: *Phys. Rev.* 34, 1293 (1929).
- [3] a) V.A. Fock: "Fundamentals of Quantum Mechanics", MIR Pub., Moscow, 2nd ed., (1982).
b) V.A. Fock: *Zeit. Phys.* 61, 126, (1930)
- [4] a) W. Heisenberg: *Zeit. Phys.* 38, 411; 39, 499 (1926); 41, 239 (1927).
b) P.A.M. Dirac: *Proc. Roy. Soc. (London)* A112, 661 (1926).
- [5] a) A. Szabo, N.S. Ostlund: "Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill, London, 1st ed., (1982).
b) H. Eyring, J. Walter, G.E. Kimball: "Quantum Chemistry", J.Wiley, N.Y., 1st ed., (1944).
c) H.F. Schaefer III: "The Electronic Structure of Atom and Molecules" Addison-Wesley Publ., Berkley, 1st ed. (1972).
d) S.M. Blinder: *Am. J. Phys.* 33, 431 (1965).
- [6] M. Born, R. Oppenheimer: *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).
- [7] J.J.C. Roothaan: *Rev. Mod. Phys.* 23, 69 (1951).
- [8] J.C. Slater: *Phys. Rev.* 42, 33 (1932); 44, 214 (1933).
- [9] a) P.O. Löwdin: *Phys. Rev.* 90, 120 (1953).
b) *ibid.*: 94, 1600 (1954).
c) *ibid.*: *Phys. Rev.* 103, 1746 (1956).
- [10] S.F. Boys: *Proc. Royal Soc. London* A200, 542; A201, 125 (1950).
- [11] a) D.L. Hill; J.A. Wheeler: *Phys. Rev.* 89, 1102 (1953).
b) J.J. Griffin; J.A. Wheeler: *Phys. Rev.* 108, 311 (1957).
- [12] a) A.J. Takkar; V.H. Smith Jr.: *Phys. Rev.* A15, 1,16 (1977).
b) B. Laskowsky; J. Diamond; A. Waheh; B. Hudson: *J. Chem. Phys.* 69, 6222 (1978).

- c) L. Lathouwers: *Phys. Rev.* **A18**, 2150 (1978).
d) J.G.R. Tostes; A.F.R. Toledo Pisa: *Phys. Rev.* **A28**, 583 (1983).
e) P. Chattopadhyay, R.M. Dreizler; M. Trsic; M. Fink: *J. Phys.* **B14**, 3849 (1981).
- [13] L. Lathouwers; P. van Leuven (ed.): "Proc. Intern. Seminar on the Generator Coordinate Method in Molecular Physics", (1980), Bruxelles.
- [14] D.M. Bishop; R.L. Somorjai: *J. Math. Phys.* **11**, 1150 (1970).
- [15] a) J.R. Mohallen; M. Trsic: *Zeit. Phys.* **A322**, 535 (1985).
b) J.R. Mohallen: *Zeit. Phys.* **D3**, 339 (1986).
c) J.R. Mohallen; R.M. Dreizler; M. Trsic: *Int. J. Quant. Chem.* **20**, 45 (1986).
d) J.R. Mohallen; M. Trsic: *Int. J. Quant. Chem.* **33**, 555 (1988).
e) J.R. Mohallen: tese de doutorado; Inst. Física e Química - Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [16] P. Chattopadhyay, R.M. Dreizler; M. Trsic; M. Fink: *Zeit. Phys.* **A285**, 7 (1978).
- [17] a) ref. [13], pág. 200.
b) F. Arickx; J. Bröckove; E. Deumens; P. van Leuven: *J. Comput. Phys.* **39**, 272 (1981).
- [18] a) H.F.M. da Costa; M. Trsic; J.R. Mohallem: *Mol. Phys.* **62**, 91 (1987).
b) H.F.M. da Costa; J.R. Mohallem; M. Trsic: *Quím. Nova* **11**, 41 (1988).
c) A.B.F. da Silva; H.F.M. da Costa; M. Trsic: *Mol. Phys.* **68**, 433 (1989).
- [19] a) R.C. Raffennetti; K. Ruedenberg: *J. Chem. Phys.* **59**, 5950 (1973).
b) R.C. Raffennetti: *J. Chem. Phys.* **59**, 5936 (1973).
c) R.D. Bardo; K. Ruedenberg: *J. Chem. Phys.* **59**, 5956 (1973).
d) R.D. Bardo; K. Ruedenberg: *J. Chem. Phys.* **59**, 5966 (1973).
e) R.C. Raffennetti; K. Ruedenberg: *J. Chem. Phys.* **59**, 5978 (1973).
f) R.D. Bardo; K. Ruedenberg: *J. Chem. Phys.* **60**, 918 (1974).
g) R.D. Bardo; K. Ruedenberg: *J. Chem. Phys.* **60**, 932 (1974).
- [20] R. Custódio; M. Giordan; N.H. Morgon; J.D. Godard: *Int. J. Quant. Chem.* **42**, 411 (1992).
- [21] W.H. Press; B.P. Flamer; S.A. Teukolsky; W.T. Herling: "Numerical Recipes 3 - Fortran" Cambridge Press, N.Y., (1986).
- [22] a) ATOMSCF: Department 48B/ 428 DSD, IBM - Kingston, USA (1989).
b) GAUSSIAN 88, M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, and J. A. Pople,

Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.

c) GAMESS: 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**, 52-54 (1990).

[23] a) M.W. Schmidt; K. Ruedenberg: *J. Chem Phys.* **71**, 3951 (1979).

b) D.F. Feller; K. Ruedenberg: *Theor. Chim. Acta* **52**, 231 (1979).

[24] a) N.R. Draper; H. Smith: "Applied Regression Analysis", John Wiley & Sons Ed., N.Y., 2nd ed. (1981).

b) J. Cornel: "Experiments with Mixtures" John Wiley & Sons Ed., N.Y., 1st ed. (1981).

[25] B. Kahn: *J. Chem Phys.* **83**, 5749, 5754 (1985).

[26] a) C.F. Fisher: "The Hartree-Fock Methods for Atoms: A Numerical Approach" Interscience Ed., N.Y., 1st ed. (1977).

b) E. Clementi; C. Roetti: *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 183 (1974).

[27] a) H. Partridge: *J. Chem Phys.* **87**, 6643 (1987); **87**, 1043 (1989).

b) *ibid* **90**, 1043 (1989).

c) S. Huzinaga; M. Koblukowsky: *Can. J. Chem.* **63**, 1812 (1985).

d) S. Huzinaga; M. Koblukowsky: *Chem. Phys. Letters* **120**, 509 (1985).

[28] R. Custódio; J.D. Godard; M. Giordan; N.H. Morgon: *Can. J. Chem.* **70**, 580 (1992).

[29] a) D.M. Silver; S. Wilson; W.C. Nieuport: *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 635 (1978).

b) D.M. Silver; W.C. Nieuport: *Chem. Phys. Letters* **57**, 421 (1978).

c) D.M. Silver; S. Wilson: *J. Chem Phys.* **69**, 3787 (1978).

[30] a) M.A Sharaf; D.L. Illman; B.R. Kowalski: "Chemometrics" John Wiley & Sons Ed., N.Y., 1st ed., (1986).

b) B.R. Kowalski; C.F. Bender: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5632 (1972).

[31] a) T.H. Dunning Jr.; P.J. Hay: in "Modern Theoretical Chemistry" vol. 3, 1 (1977).

b) T. Clark; J. Chandrasekhar; G.W. Spitznagel; P.R. Schleyer: *J. Comput. Chem.* **4**, 294 (1983).

[32] a) B. Tsapline: *Chem. Phys. Letters* **6**, 596 (1970).

b) *ibid* **11**, 75 (1971).

[33] a) T.H. Dunning Jr.: *J. Chem Phys.* **55**, 3958 (1971).

b) R. Krishnan; J.S. Binkley; R. Seeger; J.A. Pople: *J. Chem Phys.* **72**, 650 (1980).

c) T.H. Dunning Jr.: *J. Chem Phys.* **90**, 1007 (1989).

- [34] a) Q. Ahlrichs; P.R. Taylor: *J. Chim. Phys.* **78**, 315 (1981).
b) E.R. Davidson; D. Feller: *Chem. Rev.* **86**, 681 (1986).
- [35] E. Clementi, ; D. Davies: *J. Comput. Phys.* **1**, 223 (1966).
E. Clementi, ; D. Davies: *J. Chem. Phys.* **45**, 2593 (1966).
- [36] a) T.H. Dunning Jr.: *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
b) T.H. Dunning Jr.: *J. Chem. Phys.* **55**, 716 (1971).
c) T.H. Dunning Jr.: *Chem. Phys. Lett.*, **7**, 423 (1970).
- [37] S. Huzianga: *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965).
- [38] L. Gianollio; R. Pavani; E. Clementi: *Gazz. Chim. Ital.* **108**, 181 (1978).
- [39] R.C. Raffenetti: *J. Chem. Phys.* **58**, 4452 (1973).
- [40] a) R. Ditchrfield; W.J. Hehre; J.A. Pople: *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
b) W.J. Hehre; R. Ditchrfield; J.A. Pople: *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [41] a) J. Ålmo; P.R. Taylor: *J. Chem. Phys.* **86**, 4070 (1987).
b) J. Ålmo; T. Helgaker; P.R. Taylor: *J. Phys. Chem.* **92**, 3029 (1988).
- [42] P.O. Löwdin: *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955).
- [43] a) T.W.Dingle; S. Huzinaga; M. Klobukowsk: *J. Comput. Chem.* **10**, 753 (1989).
b) M. Klobukowsk; T.W. Dingle; S. Huzinaga: *Teoret. Chim. Acta* **77**, 191 (1990).
- [44] a) H. Hotop; W.C. Lineberger: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **4**, 539 (1975).
b) H. Hotop; W.C. Lineberger: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 731 (1985).
- [45] a) E. Clementi, A.D. McLean: *Phys. Rev.* **133**, A419 (1964)
b) E. Clementi; A.D. McLean; D.L. Raimondi; M. Yoshimine: *Phys. Rev.* **133**, A1274 (1964).
- [46] C.F. Bunge; A.V. Bunge: *Int. J. Quant. Chem., Quant. Chem. Symp.* **12**, 345 (1978).
- [47] a) B.H. Botch; T.H. Dunning Jr.: *J. Chem. Phys.* **76**, 6046 (1982).
b) K. Raghavachari: *J. Chem. Phys.* **82**, 4142 (1985).
- [48] a) F. Sasaki; M. Yoshimine: *Phys. Rev.* **A9**, 26 (1974).
b) D. Feller; E.R. Davidson: *J. Chem. Phys.* **82**, 4135 (1985).
c) *ibid* **90**, 1024 (1989).
- [49] a) C. Möller; M.S. Plesset: *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).

- b) J.S. Binkley; J.A. Pople: *Int. J. Quant. Chem.* **9**, 229 (1975).
- c) R.J. Bartlett; D.M. Silver: *Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp* **10** , 1 (1976).

[50] a) R.K. Nesbet: *Adv. Chem. Phys.* **14**, 1 (1969).

b) D. Sinanoglu: *Adv. Chem. Phys.* **14**, 237 (1969).

c) O.R. Platas; H.F. Schaefer: *Phys. Rev. A* **4**, 33 (1971).

[51] a) J.A. Nelder; R. Mead: *Comput. J.* **7**, 308 (1965).

b) R.R. Ernst: *Rev. Sci. Instrum.* **39**, 988 (1975).