**“Estudo de um formalismo para discretizar eficientemente as
equações integrais do Método da Coordenada Geradora
Hartree-Fock”**

Alexandre Pereira Chahad

**Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos,
da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de
Doutor em Ciências- Física Química**

Orientador: Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva

São Carlos
2009

para meus avós, Ernesto e Alice,
pessoas que deixaram saudades;
à memória de meu pai, Alexandre,
por sempre ter acreditado em mim;
a meus amigos pela sua amizade;
a meus companheiros de trabalho e alunos,
pelas lições do dia a dia.

Da nossa semelhança com os deuses
Por nosso bem tiremos
Julgarmo-nos deidades exiladas
E possuindo a Vida
Por uma autoridade primitiva
E coeva Jove.

Altivamente donos de nós-mesmos,
Usemos a existência
Como a vila que os deuses nos concedem
Para esquecer o Estio.

Não de outra forma mais apoquentada
Nos vale o esforço usarmos
A existência indecisa e afluenta
Fatal do rio escuro.

Como acima dos deuses do Destino
É calmo e inexorável,
Acima de nós-mesmos construamos
Um fado voluntário
Que quando nos oprima nós sejamos
Esse que nos oprime,
E quando entremos pela noite dentro
Por nosso pé entremos.

(Odes de Ricardo Reis- Fernando Pessoa)

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Albérico, pela forma dedicada e presente com que sempre me orientou neste trabalho, dando-me também a liberdade para conduzi-lo. Agradeço também o modo como este sempre esteve presente em momentos de minha vida pessoal, pois além de orientador sempre foi um grande amigo.

Ao Prof. Dr. José Eduardo M. Hornos por ter me iniciado no campo científico.

A Prof. Dra. Maria Lúcia V.S. Abib, por ter me ensinado a ser um profissional em seu curso.

A equipe de apoio da PPG-Quím, principalmente a Andréia e Silvia que sempre estiveram presentes em todos os momentos de necessidade de material e ajuda na parte burocrática e mesmo nos momentos de dificuldades pessoais.

Aos professores da Comissão Setorial de Bolsas do Instituto de Química da USP-São Carlos, por ter demonstrado o que significa profissionalismo e isenção durante todo o período em que participei como representante discente. Grandes lições de postura e lisura tiveram origem nesta comissão.

A meus amigos nesses 60 meses, Rafael Vieira, Celso Alexandre e Marcela Pontara, Maurício Santos Oliveira, Paulo Massoni, Marcelo Mota, Aline, Miguel, Jane e Maria Aparecida, entre muitos outros pela amizade, discussões e papos.

Aos meus avós, sem os quais jamais chegaria aqui. A minha irmã, Ana Flávia, apesar da distância.

A meu pai, Alexandre, por ter, apesar de falhas e defeitos, sido o melhor pai possível ao seu jeito.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro e a USP pelo apoio técnico, me fazendo sentir “em casa”.

Resumo

A busca por um conjunto de bases de alta qualidade é feita por vários grupos, pois a utilização destes conjuntos é importante para a obtenção de resultados exatos, tanto para propriedades atômicas quanto para propriedades moleculares.

Os conjuntos usados neste trabalho são constituídos através da utilização do Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock em sua versão polinomial e foram construídos de forma a permitirem uma maior flexibilidade à camada de valência do átomo, flexibilidade esta que foi proporcionada pelo número de funções que descrevem a última camada do átomo.

Uma nova metodologia para a construção de conjuntos de base foi proposta neste trabalho. Esta nova metodologia diminui a busca artesanal pela busca pelos conjuntos de base introduzindo o Método Simplex em nosso programa gerador de base GENBASIS minimizando o tempo de procura por essa bases de qualidade.

A aplicação destes conjuntos para estimativa de propriedades atômicas e moleculares foi feita em comparação com conjuntos de base largamente utilizados na literatura, envolvendo cálculos com vários níveis de teoria, desde o método Hartree-Fock até a Teoria do Funcional Densidade.

Abstract

The search for high quality basis set is made by several groups since the quality of the basis sets is a very important factor to obtain accurate results for atomic and molecular properties.

The basis sets used in this work are designed by using the polynomial Generate Coordinate Method and were constructed with the aim to improve the flexibility of a basis sets to describe the valence shell.

A new methodology for the search of this basis set is proposed in this work. This new methodology makes the search for this basis set less artisanal with the introduction of the Simplex Method in our basis generator program, GENBASIS. This introduction minimizes the time used in the search for these quality basis set.

The application of our basis sets in atomic and molecular calculations were compared with the most used basis sets in the literature and were performed by using different level of calculations, namely, from Hartree-Fock to Density Functional Theory.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Energia total eletrônica não-relativística para o conjunto de base de MCGp (13,8)-----	55
Tabela 1a. Energia total eletrônica não-relativística para o conjunto de base de MCGpSS (13,8)-----	55
Tabela 2. Energia total eletrônica não-relativística para os conjuntos de base---	56
Tabela 3. Energia de correlação, em Hartree, calculada entre os conjuntos de Base de Dunning e o conjunto de base MCGp-5Z-----	56
Tabela 4. Energia de correlação calculada entre os conjuntos de base de Dunning e o conjunto de base MCGp-4Z-----	57
Tabela 5. Comparação da E_{corr} calculada com o conjunto de base de Pople, Dunning e com os conjuntos de base MCGp e MCGpSS-----	58
Tabela 6. Afinidade Eletrônica calculada com as bases MCGp-4Z e MCGpSS-4Z e as bases de comparação-----	58
Tabela 6a. Afinidade Eletrônica calculada com as bases MCGpSS-4Z e as bases de comparação-----	58
Tabela 7. Afinidade Eletrônica calculada com as bases MCGp-5Z e a base de Comparação-----	58
Tabela 7a. Elétron Afinidade calculada com as bases MCGSSp-5Z e a base de comparação-----	59

Tabela 8. Valores da Energia Eletrônica Total não-relativística calculada com as bases MCGp-4Z, cc-pVTZ e 6-311G(2df,2pd)-----	60
Tabela 9. Valores da Energia Eletrônica Total não-relativística calculada com as bases MCGp-4Z com um conjunto de polarização (2d), cc-pVTZ e 6-311G(2df,2pd)-----	61
Tabela 10. Valores da Energia Eletrônica Total não-relativística calculada com as bases MCGp-5Z-----	62
Tabela 11. Energia eletrônica total do estado fundamental para algumas moléculas-----	63
Tabela 12. Distância de ligação para a molécula de CO-----	63
Tabela 13. Frequências Vibracionais Harmônicas para a molécula de CO-----	64
Tabela 14. Energia Eletrônica Total para a molécula de NO ₂ -----	64
Tabela 15. Distância de ligação para a molécula de NO ₂ -----	64
Tabela 16. Distâncias e ângulos de ligação da molécula O ₂ N-NO ₂ (D _{2h})-----	65
Tabela 17. Frequências Harmônicas vibracionais para a molécula O ₂ N-NO ₂ planar-----	65
Tabela 18. Distâncias e ângulos de ligação para a molécula ONO-NO ₂ planar-----	65
Tabela 19. Parâmetros geométricos experimentais e calculados para a molécula de glicina usando diferentes conjuntos de base-----	66

Tabela 20. Parâmetros geométricos experimentais e calculados para a molécula
De glicolaldeído usando diferentes conjuntos de base-----66

Tabela 21. Parâmetros geométricos experimentais e calculados para a molécula
de dimetoximetano usando diferentes conjuntos de base-----67

Índice

Introdução	11
Capítulo I – Aspectos Teóricos	13
O Método do campo auto-consistente Hartree-Fock	
As Equações de Hartree-Fock	
Conjuntos de Base	
Base Mínima	
O Método da Coordenada Geradora	
O Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock	
A Solução das Equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock	
A Discretização Integral	
A Expansão Polinomial	
O Limite Hartree-Fock	
O Método Simplex	
O Método da Interação de Configurações (I.C.)	
Teoria de Perturbação	
O Método Coupled Cluster	
A Teoria do Funcional Densidade	
Contração de Bases	
Funções de Polarização	
Cap. II - Implementação Teórica	52

Cap. III- Resultados e Discussão-----55

Cap. IV – Conclusões -----80

Bibliografia -----83

INTRODUÇÃO

A química teórica é hoje um dos campos mais importantes da química atual. Dentre as áreas que mais se desenvolvem significativamente se encontra a área da química quântica. A busca por novos compostos norteia o desenvolvimento teórico nesta área. O desenvolvimento de teorias e cálculos precisos para a utilização destes na busca de novos compostos se mostra não só uma necessidade, como também um norteador.

Programas para cálculos de propriedades e energias se mostram muito mais seguros que testes experimentais complexos. Diversas propriedades esperadas teoricamente e experimentalmente são ou não comprovadas por cálculos advindos de programas computacionais. Um dos programas mais utilizados e que acabam por orientar pesquisas de novos compostos em química orgânica, fotoquímica e inorgânica é o Gaussian. A utilização desse programa para o cálculo de propriedades atômicas moleculares é feita a partir de bases. O cálculo destas bases muito avançou desde que se começou sua busca. Inicialmente esta busca por bases precisas era mais artística que ciência. Hoje novas técnicas, métodos e teorias foram implementados. A busca por bases precisas voltou a ser uma ciência exata, que independe de um “chute” inicial acurado. A precisão destas bases já se tornou uma ferramenta de pesquisa poderosa. A partir das propriedades calculadas computacionalmente, diminui-se a busca de novos compostos de milhares de candidatos a uma pequena centena. Hoje, a química computacional é uma ferramenta que norteia a pesquisa na maior parte dos laboratórios de ponta de pesquisa de novos compostos.

Em 1986, Mohallem, Dreizler e Trsic [10] apresentaram uma nova formulação das equações de Hartree-Fock baseada no Método da Coordenada geradora. Este método é hoje conhecido como Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (MCG-HF). Em 2003, Silva e Barbosa [6]- pesquisadores da USP - São Carlos - propuseram a utilização de um procedimento para cálculo de bases universais um novo método de discretizar as equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock do Método da Coordenada Geradora. Este novo método consistia na implementação de uma expansão polinomial no Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock de modo a discretizar as equações de Griffin-Wheeler-

Hartree-Fock por meio de um método numérico não igualmente espaçado. Este procedimento foi posteriormente modificado e melhorado por Silva e Barbosa (2003) e chamado de Método da Coordenada Geradora Polinomial. Este método se mostra hoje uma das melhores ferramentas para a produção de bases gaussianas universais, que se mostram altamente competitivas com as existentes no mercado. As bases produzidas pelo método citado têm a grande vantagem de serem menores, diminuindo assim o tempo computacional exigido para o cálculo e melhorando enormemente os resultados obtidos.

OBJETIVOS DESTE TRABALHO:

Inicialmente, a busca por bases é mais arte do que ciência, conforme foi dito por Shaeffer III. Neste trabalho utilizamos uma versão modificada do pacote computacional MOTECC-89, no qual se inclui o programa ATOMSCF. O programa em questão foi desenhado para plataformas IBM Risk 6000 e *main frames* IBM. Sendo assim, seu sistema operacional foi o IBM-AIX. Este programa já havia sido modificado anteriormente, em 2003 por Silva e Barbosa. Devemos salientar que essa mudança deu origem a um novo programa chamado GENBASIS. Este programa tinha como base o ATOMSCF. O programa GENBASIS alterou significativamente o ATOMSCF, dividindo-o em quatro programas e substituindo a discretização integral pela expansão polinomial. Infelizmente esta mudança, apesar de produzir melhores resultados, não era capaz de produzir uma alteração significativa no tempo e arte necessários para encontrar uma boa base(ATOMSCF). Esta mudança, apesar de produzir melhores e menores bases demandando um menor custo computacional, produzia em contra partida uma maior dificuldade na produção destas bases de alta qualidade(GENBASIS). Isso se devia à necessidade de os resultados obtidos por cada uma das partes do programa ser realimentada na parte anterior do programa manualmente, assim produzindo artesanalmente uma otimização dos expoentes da base.

Buscamos neste trabalho um método capaz de diminuir o tempo necessário para encontrar essa base, diminuindo também a necessidade de se possuir aptidão para esta arte de encontrar boas bases. Inicialmente voltamos ao programa ATOMSCF modificado apenas pela expansão polinomial. Introduzimos neste programa o Método Simplex. Pudemos verificar que o tempo necessário para a busca das bases havia sido reduzido enormemente. Isso se mostrou adequado apenas para os átomos da primeira fila. Os resultados obtidos para átomos da segunda fila foram de qualidade duvidosa, apesar do tempo de procura pelas bases continuar sendo enormemente menor. As propriedades descritas pelas bases também não se mostravam tão adequadas quanto às produzidas “artesanalmente”.

Cap. I - ASPECTOS TEÓRICOS:

Método do Campo Auto-consistente de Hartree-Fock

Para o hidrogênio a função de onda exata é conhecida. Para hélio e lítio, funções de onda muito acuradas foram calculadas quando se incluíram distâncias inter-eletrônicas nas funções de variação. Para átomos de maior número atômico, a melhor aproximação é primeiramente achar uma boa função de onda usando o procedimento Hartree-Fock. O método Hartree-Fock é à base do uso de orbitais atômicos e moleculares em sistemas de muitos elétrons.

O operador Hamiltoniano para um átomo de n elétrons é:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze'^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (1)$$

na qual assume-se um núcleo infinitamente pesado. A primeira somatória contém os operadores de energia cinética para os n elétrons. A segunda somatória é a energia potencial para a atração entre os elétrons e a carga do núcleo Ze' . Para um átomo neutro, $Z=n$. A última somatória é a energia potencial das repulsões inter-eletrônicas. A restrição $j>i$ evita com que se conte a mesma repulsão inter-eletrônica duas vezes e termos do tipo $\frac{e'^2}{r_{ii}}$. O Hamiltoniano é incompleto pois são omitidos os termos de interação de spin-órbita e outros.

Como os termos de repulsão inter-eletrônica são do tipo $\frac{e'^2}{r_{ij}}$, a equação de Schroedinger para um átomo não é separável. Podemos obter uma função de ordem zero, usando teoria de perturbação, desconsiderando os termos de repulsão. A equação de Schroedinger irá então se separar em várias equações hidrogenóides de um elétron. A função de onda de ordem zero seria então um produto de n orbitais hidrogenóides de um elétron.

$$\Psi^{(0)} = f_1(r_1, \theta_1, \phi_1) f_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots f_n(r_n, \theta_n, \phi_n), \quad (2)$$

na qual os orbitais hidrogenóides são:

$$f = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3)$$

Para o estado fundamental do átomo, podemos fornecer spins opostos para cada um dos orbitais mais baixos, de acordo com o princípio da exclusão de Pauli. Apesar da função de onda aproximada ser qualitativamente útil, ela é muita falha quantitativamente, pois usa a carga nuclear total Z . Se usássemos outro método variacional, poderíamos obter uma melhor aproximação usando números atômicos efetivos para diferentes orbitais para obter o efeito de blindagem, o que mesmo assim nos forneceria uma função de onda ruim quantitativamente.

Tomamos então uma outra função de onda, esta não restringida a ser hidrogenóide ou de qualquer outra forma orbital

$$\phi = g_1(r_1, \theta_1, \phi_1)g_2(r_2, \theta_2, \phi_2)\dots g_n(r_n, \theta_n, \phi_n), \quad (4)$$

na qual procuramos determinar os valores das funções $g_1, g_2, \dots, g_n$ que minimizem a integral

$$\int \phi^* \hat{H} \phi . dv \quad (5)$$

Conseguir encontrar essa solução é muito mais complexo do que a utilização de quaisquer tentativas variacionais anteriores, nas quais se usava uma função tentativa, incluíam-se alguns parâmetros e depois se variava estes parâmetros.

Devemos variar as funções g . Mas mesmo assim, após encontrarmos a melhor função g_i , ainda teremos uma função de onda aproximada, pois a equação de Schroedinger para um átomo multieletrônico não é separável, o que não nos permite escrevê-la como um produto de n funções de um elétron.

Achar a melhor aproximação de função de onda da equação (4) é uma grande tarefa computacional para um átomo multieletrônico.

Fazemos então uma simplificação aproximando os nossos melhores orbitais obtidos para orbitais que são produto de um fator radial por um harmônico esférico

$$g_i = h_i(r_i)Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \phi_i) \quad (6)$$

aproximação tomada em cálculos atômicos.

O procedimento para cálculo das funções g_i foi introduzido por Hartree em 1928 e chamado de Método do Campo Auto-consistente. Hartree o propôs intuitivamente a partir de argumentos físicos. Este procedimento só foi provado em 1930 por Slater e Fock.

O método de Hartree toma inicialmente uma função que pode ser escrita como

$$\phi_0 = S_1(r_1)S_2(r_2)....S_N(r_N) \quad (7)$$

Nesta equação, cada S_i é uma função normalizada de r multiplicada por um harmônico esférico $Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \phi)$. Uma tentativa razoável para o ϕ_0 seria o produto de orbitais do tipo do hidrogênio com números atômicos efetivos. A densidade de probabilidade do elétron i para a função acima é dada por $|S_i|^2$. Agora, usaremos o elétron 1, pensando que os demais (2, 3, 4,..., N) estão distribuídos pelo átomo, formando uma distribuição estática de carga, através da qual o elétron 1 se move. Isso significa fazer uma média das interações instantâneas entre o elétron 1 e os outros elétrons.

A interação entre duas cargas pontuais é dada por

$$V_{12} = \frac{e_1 e_2}{r_{12}} \quad (8)$$

A carga e_2 é a carga eletrônica espalhada pelo átomo, de forma que ρ_2 é então a densidade de carga por unidade de volume. Tomando um tratamento diferencial temos que para cada elemento de volume dv_2 teremos uma carga $\rho_2 dv_2$. Se somarmos todas as interações entre a carga do elétron 1 e_1 e os elementos de volume com carga, teremos que a equação acima ficará com a seguinte forma

$$V_{12} = e_1 \int \frac{\rho_2}{r_{12}} dv_2 \quad (9)$$

Tomando o elétron 2 com carga $-e$, a densidade de carga será

$$\rho_2 = -e|S_2|^2 \quad (10)$$

que, substituída na equação anterior, fornecerá

$$V_{12} = e^2 \int \frac{|S_2|^2}{r_{12}} dv_2 \quad (11)$$

Se pensarmos em todas as interações com os outros elétrons termos agora uma somatória do valor encontrado acima

$$V_{12} + V_{13} + \dots + V_{1N} = \sum_{j=2}^N e^2 \int \frac{|S_j|^2}{r_{1j}} dv_j \quad (12)$$

A energia potencial de interação entre o elétron 1 e os outros elétrons e o núcleo será

$$V(r_1) = \sum_{j=2}^N e^2 \int \frac{|S_j|^2}{r_{1j}} dv_j - \frac{Ze^2}{r_1} \quad (13)$$

A hipótese inicial tomada consistia no fato que a função de onda atômica seria um produto de orbitais de um elétron. Assumimos agora que o potencial efetivo que age sobre um dado elétron pode ser aproximado por uma função somente de r (aproximação de campo central).

Se tirarmos a média angular de $V(r_l)$, calculamos um valor para a energia potencial que depende somente de r_l .

$$V(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi V(r_1, \theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\phi} \quad (14)$$

Então, se escrevermos a equação de Schroedinger para um elétron usando a energia potencial $V(r_I)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1) \quad (15)$$

Resolvendo a equação acima obtemos a função $t_1(1)$, que é a função melhorada da função h_i , e ε_1 é a nova energia melhorada do elétron 1.

Como $V(r_I)$ tem simetria esférica, então a parte angular da função $t_1(1)$ será um harmônico esférico com números quânticos l_1 e m_{l1} . A parte radial de $t_1(1)$ será também caracterizada por um numero quântico n_1 , à semelhança das funções de onda do átomo de hidrogênio. Porém, como $V(r_I)$ não é um potencial puramente coulômbico, então a parte radial de $t_1(1)$ não será função idêntica à do hidrogênio.

Temos de tratar agora o elétron 2 que pode ser considerado deslocando-se em uma nuvem cuja densidade será dada por, devido aos outros elétrons

$$-e(|t_1(1)|^2 + |S_3(3)|^2 + |S_4(4)|^2 + + |S_N(N)|^2) \quad (16)$$

Em seguida, calcula-se um potencial efetivo $V(r_2)$, e resolve-se a equação de Schroedinger, que será idêntica à equação resolvida anteriormente, para um elétron, que no caso é o elétron 2. Com isso obtém-se $t_2(2)$ que é a função melhorada para o elétron 2. Continua-se o processo obtendo de forma análoga as funções orbitais para os elétrons 2,3,4, ...,N. Continuamos o cálculo dessa forma, obtendo funções melhoradas até não mais observarmos mudanças apreciáveis nas funções de uma interação para a próxima. Finalmente, teremos um conjunto de orbitais que definirão a função de onda Hartree de campo auto-consistente.

Devemos notar que a função de onda do tipo Hartree nada mais é do que um produto de funções orbitais. No entanto, uma função de onda válida deve levar em consideração o spin do elétron e deve ser anti-simétrica com relação à troca de elétrons de um orbital para outro (afinal, elétrons são férmions). Sendo assim, em vez de escrevermos uma função de onda com orbitais simples,

devemos utilizar orbitais de spin e fazer uma combinação linear anti-simétrica de produtos de orbitais de spin.

Em 1930, quando Slater e Fock provaram os cálculos de Hartree, eles alertaram para esse fato. Por essa razão é que um cálculo de campo auto-consistente que usa orbitais de spin anti-simetrizado é chamado de cálculo de Hartree-Fock.

Uma forma de satisfazer essa exigência é escrever a função de onda como um determinante do qual cada elemento é um orbital de spin. Tal determinante é conhecido como determinante de Slater.

Originalmente os cálculos de funções de Hartree-Fock (HF) eram feitos numericamente e os valores das funções radiais eram tabelados para os diversos valores de r . Mais recentemente, em 1951, Roothaan sugeriu que os orbitais fossem representados por uma combinação linear de funções analíticas conhecidas que formassem um conjunto completo de funções, chamadas de funções de base. O conjunto de funções de base mais comumente empregado é o conjunto de orbitais de Slater generalizados.

A rigor, esse conjunto completo de funções deveria ser infinito. No entanto, em muitos casos, podem-se conseguir funções de onda bastante precisas com um número reduzido de funções de base.

Clementi[18] calculou uma série de funções analíticas do tipo Roothaan-HF para o estado fundamental dos átomos de He a Ar e para vários de seus íons.

- As Equações de Hartree-Fock

Como acabamos de mostrar, as funções de onda de Hartree-Fock são anti-simétricas com relação à troca das coordenadas de um par de elétrons.

Para um átomo com $2N$ elétrons, sua função de onda HF pode ser escrita como um determinante de Slater com $2N$ orbitais de spin formados com N orbitais espaciais duplamente ocupados, ou seja, para a mesma parte espacial existem duas funções de spin: α e β .

Assim,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} S_1(1) & S_2(1) & \dots & S_N(1) \\ S_1(2) & S_2(2) & \dots & S_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_1(N) & S_2(N) & \dots & S_N(N) \end{vmatrix} \quad (17)$$

Para esta função de onda, a energia será

$$E = 2 \sum_{i=1}^N E_i^{(0)} + \sum_{i,j}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (18)$$

O melhor conjunto de orbitais para esta função de onda, restrita a um determinante, pode ser achado usando o cálculo variacional. Assim, tomando uma funcional I , definida como:

$$I = 2 \sum_{i=1}^N E_i^{(0)} + \sum_{i,j}^N (2J_{ij} - K_{ij}) - \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (19)$$

na qual os δ_{ij} são os multiplicadores de Lagrange. O melhor conjunto de orbitais ϕ_i será aquele para o qual o funcional atingir um valor mínimo, isto é

$$\delta I = 0$$

para pequenas variações $\delta\phi_i$ nos orbitais.

Usando as seguintes definições

$$J_i(\mu)\phi_j(\mu) = \langle \phi_i(\nu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \langle \phi_i(\nu) \rangle \phi_j(\mu) \quad (19)$$

e

$$K_i(\mu)\phi_j(\mu) = \langle \phi_i(\nu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \langle \phi_i(\nu) \rangle \phi_j(\mu) \quad , \quad (20)$$

as integrais de Coulomb e de troca podem ser escritas como

$$J_{ij} = \langle \phi_i(\mu) | J_j(\mu) | \phi_i(\mu) \rangle = \langle \phi_j(\nu) | J_i(\nu) | \phi_j(\nu) \rangle \quad (21)$$

e

$$K_{ij} = \langle \phi_i(\mu) | K_j(\mu) | \phi_i(\mu) \rangle = \langle \phi_j(\nu) | K_i(\nu) | \phi_j(\nu) \rangle \quad (22)$$

Fazendo uso da equação funcional I , a variação da equação funcional será

$$\begin{aligned} \delta I = & 2 \sum_i (\langle \delta \phi_i | H_\mu | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | H_\mu | \delta \phi_i \rangle) + \sum_{i,j} (\langle \delta \phi_i | 2J_j - K_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | 2J_j - K_j | \delta \phi_i \rangle) + \sum_{i,j} (\langle \delta \phi_j | 2J_i - K_i | \phi_j \rangle + \\ & - \sum_{i,j} (\lambda_{ij} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle) \end{aligned} \quad (23)$$

sendo H_μ a parte monoelétrica do operador hamiltoniano. As duas primeiras somas dessa equação são simétricas com relação aos índices e, conseqüentemente, dão o mesmo resultado. Logo, a equação acima pode ser simplificada. Mas além dessa simplificação, podemos ir adiante, pois H_μ , J_j e K_j são hermitianos; logo, a primeira soma é o adjunta da segunda soma e vice versa. Por essa razão podemos trocar os índices da soma no último termo da soma dupla. Além do que, os dois últimos termos da equação também são adjuntos, ou seja,

$$\sum_{i,j} \lambda_{i,j} \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle = \sum_{i,j} \lambda_{i,j} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle^* \quad (24)$$

Fazendo as substituições mencionadas, temos

$$\begin{aligned} \delta I = 2 \sum_i [\langle \delta \phi_i | H_\mu + \sum_j (2J_j - K_j) | \phi_i \rangle - \sum_j \lambda_{ij} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle] + \\ + 2 \sum_i [\langle \delta \phi_i | H_\mu + \sum_j (2J_j - K_j) | \phi_i \rangle^* - \sum_j \lambda_{ji} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle] \end{aligned} \quad (25)$$

Deste modo, a condição que deverá ser imposta para que $\delta I = 0$, para pequenas variações $\delta \phi_i$ será

$$[H_\mu + \sum_j (2J_j - K_j)] \phi_i = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j \quad (26)$$

e

$$[H_\mu + \sum_j (2J_j - K_j)] \phi_i^* = \sum_j \lambda_{ji}^* \phi_j^* \quad (27)$$

Excluindo o complexo conjugado, podemos escrever

$$\sum_j \phi_j (\lambda_{ij} - \lambda_{ji}^*) = 0 \quad (28)$$

Como o conjunto $\{\phi_i\}$ é constituído de funções linearmente independentes, então $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$, isto quer dizer que os multiplicadores de Lagrange são elementos de uma matriz hermitiana e, conseqüentemente verificando as igualdades obtidas para a condição de $\delta I = 0$, notamos que uma é o complexo conjugado da outra, e portanto, são equivalentes. Hoje em dia, estas equações são conhecidas como equações de Hartree-Fock, apesar de terem sido propostas ao mesmo tempo por Fock e Slater. Por essa razão, também são conhecidas como equações de Hartree-Fock-Slater (HFS).

Conjunto de Base

Quando efetuamos cálculos de estrutura eletrônica para avaliar propriedades do estado fundamental de átomos ou moléculas, o conjunto de base que trabalhamos determina a qualidade dos resultados *ab initio* obtidos.

Como vimos anteriormente, quando resolvermos a equação de Schroedinger, temos duas partes, uma que contém a dependência radial e a outra a dependência angular da função de onda. A dependência radial tem em sua composição um polinômio, conhecido como polinômio associado de Laguerre de argumento $2\rho/n$. A dependência angular tem em sua composição funções conhecidas como harmônicas esféricas ou simplesmente harmônicos esféricos, que em sua composição interna apresentam os chamados polinômios associados de Legendre.

Quando resolvemos a equação de Schroedinger em cálculos atômicos, temos problemas nesta resolução devido à complexidade do polinômio associado de Laguerre e, computacionalmente, a solução apenas piora na medida em que aumentamos o numero quântico n .

Em 1930, Slater propôs uma forma analítica mais simples para $R_{nl}(r)$

$$R_{nl}(r) = N r^{n'-1} \exp(\xi r) \quad (29)$$

n' é conhecido como numero quântico principal efetivo, ξ é o expoente orbital e N um fator de normalização.

O expoente orbital ξ é dado pela equação:

$$\xi = z - w/n \quad (30)$$

na qual z é a carga nuclear e w uma constante de blindagem.

Os parâmetros w e n' foram avaliados por Slater a partir de regras empíricas- regras de Slater . Os valores de ξ foram posteriormente calculados, por método variacional (STO- Método do Campo Autoconsistente), para o estado fundamental de todos os átomos neutros ate o Rutênio.

Os expoentes ξ são números positivos e estes determinam o tamanho do orbital.

ξ grande- orbital contraído

ξ pequeno- orbital difuso.

O numerador da equação $\xi = z - w/n'$ é considerado como carga nuclear efetiva, devido ao efeito de blindagem dos elétrons das camadas internas do átomo.

O produto de uma função harmônica esférica pela forma analítica simplificada da forma radial, proposta por Slater, dá origem às funções do tipo Slater ou também conhecidas como orbitais do tipo Slater.

Base Mínima

O conjunto de base mínima, também conhecido como single-zeta, é um conjunto de expoentes não dispendioso computacionalmente usado para o cálculo de grandes sistemas. Chama-se mínima devido ao fato de existir apenas uma função para cada orbital atômico ocupado com números quânticos distintos n e l .

Em virtude de se trabalhar com base pequena, os cálculos realizados com base mínima levam apenas a resultados de interpretação qualitativa.

Antes de 1960, todos os cálculos de estrutura eletrônica eram efetuados em termos de base mínima. Os cálculos semi-empíricos eram baseados em conjunto de base mínima de funções de Slater.

Um grande avanço ocorreu quando se conseguiu reproduzir resultados de cálculos efetuados com base mínima e funções do tipo Slater usando-se funções gaussianas.

O Método da Coordenada Geradora

O Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (MCG-HF) originou-se de uma versão alterada das equações de Griffin-Wheeler, alteração esta proposta por Mohallem, Dreizler e Trsic em 1986. O MCG-HF permite a geração de bases universais de alta qualidade para cálculos atômicos e moleculares

Grande parte da literatura sobre o Método da Coordenada Geradora (MCG) refere-se à discussão de aspectos coletivos de núcleos atômicos. Este método foi introduzido em 1953, por Hill e Wheeler com o objetivo de relacionar o movimento coletivo com o movimento das partículas individuais. Em 1957, Griffin e Wheeler introduziram uma formulação variacional do método com uma aplicação direta para um problema de estado ligado. Na década de 1970 tentou-se aplicar o método em problemas de espalhamento e nas reações nucleares. O método foi posteriormente revisado por Giraud, Le Tourneux , Osnes e Wong, para aspectos nucleares específicos.

O Método da Coordenada Geradora inicialmente proposto não teve o sucesso no estudo de aspectos coletivos de núcleos. Entretanto a correspondência feita por Wong, em 1970, com a equação de Schroedinger em um espaço truncado acabou por torná-lo um método de aplicação geral.

Na formulação de Hill e Wheeler e depois simplificada por Griffin e Wheeler, a função de onda para um cálculo variacional é dada por:

$$|\psi(X)\rangle = \int f(\alpha) |\phi(X, \alpha)\rangle d\alpha \quad (31)$$

que preenche o espaço linear métrico de Hilbert, na qual X representa o conjunto de coordenadas espaciais e de spin, α a coordenada geradora (CG) e $\phi(X, \alpha)$ é a função geradora e $f(\alpha)$ é a função peso desconhecida que deve ser determinada de modo a minimizar a energia do sistema para cada estado.

Quando abordamos problemas por meio do Método da Coordenada Geradora, surgem, de início, questões que norteiam o procedimento a ser seguido.

Para sabermos inicialmente quais são as coordenadas geradoras importantes para o estudo de um dado problema, devemos sempre verificar qual o grau de liberdade mais importante para o estudo do sistema em questão. Dada esta verificação a adotaremos como coordenada geradora.

Escolhemos o conjunto de funções geradoras de acordo com as condições de contorno do problema em questão, de modo que o conjunto de funções e as condições de contorno do problema em questão sejam semelhantes e que as funções escolhidas sejam bem comportadas.

Devemos inicialmente verificar se a equação de Griffin-Wheeler possui uma solução analítica. Caso não possua, iremos escolher um procedimento de resolução numérica adequado. Como as soluções analíticas na literatura são escassas, normalmente se recorre a duas alternativas para a solução da equação de Griffin-Wheeler: a) podemos usar técnicas de discretização ou b) podemos utilizar a aproximação do recobrimento gaussiano.

O Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock

Em 1986, Mohallem, Dreizler e Trsic apresentaram uma nova formulação das equações de Hartree-Fock baseada no Método da Coordenada geradora. Este método é hoje conhecido como Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (MCG-HF) e suas equações são conhecidas como equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock. Estas equações são o resultado do emprego da transformada integral do Método da Coordenada Geradora como proposta para as funções mono-eletrônicas.

$$\Psi_i(1) = \int f_i(\alpha) \phi_i(1, \alpha) d\alpha \quad (32) \quad \text{com } i=1,2,3,\dots,m$$

na qual as $\phi_i(1, \alpha)$ são as funções geradoras, normalmente funções GTOs ou STOs; as $f_i(\alpha)$ são as funções peso e α é a coordenada geradora.

A Solução das Equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock

As soluções das equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0 \quad (33) \quad i=1,2,3,\dots,m$$

e ε_i são os autovalores Hartree-Fock e fornecem as energias orbitais ε_i e as funções peso $f_i(\alpha)$. Essas soluções são obtidas por um procedimento iterativo, partindo-se de uma função peso inicial com um critério de convergência arbitrário tomado inicialmente. A cada processo de iteração as integrais devem ser observadas por discretização. Isso contrasta com os métodos usuais de discretização, que buscam minimizar a energia total, obtendo a melhor energia do orbital 1s, em detrimento da energia dos demais orbitais. Isto faz com que os valores médios das energias orbitais sejam prejudicados, com exceção a 1s. Exploramos neste método a representação contínua do MCG, ou seja, uma integração numérica precisa, o que evita a otimização dos parâmetros não lineares. Esta aproximação sugere a escolha de N pontos igualmente espaçados de modo a preencher os intervalos de integração no qual as diferentes funções peso têm importância. Este método é conhecido como discretização integral (DI).

A Discretização Integral (DI)

Em 1986, Mohallem rediscutiu a discretização até então feita da equação de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock e mostrou a existência de uma alternativa eficaz. Uma integração cuidadosa poderia ser utilizada, preservando assim o seu caráter integral. Este procedimento ficou conhecido como discretização integral (DI) e apresenta-se de forma mais elegante do que a discretização variacional (DV) anteriormente utilizada, na qual os pontos eram avaliados variacionalmente, com o intuito de se obter a melhor convergência para a energia.

Com a discretização variacional, a escolha de parâmetros não lineares é independente do processo de solução da equação de autovalores e deve-se considerar a não existência de relação entre os parâmetros lineares e não-lineares.

Na discretização integral, o processo de solução da equação de autovalores está acoplado à escolha dos parâmetros não-lineares, através da função peso.

Como em todos os métodos, cada qual possui suas vantagens e desvantagem. A vantagem do método variacional é a descrição mais adequada, ou uma convergência mais rápida para um certo valor visado.

No método integral, temos como vantagem a economia do tempo computacional, pois se evita a otimização de parâmetros não-lineares. Temos uma representação mais adequada dos vários estados excitados em uma única diagonalização. No método variacional, os pontos obtidos são obtidos apenas para um estado e o procedimento deverá ser repetido para cada novo estado. A construção de uma melhor função de onda de modo a preencher de forma mais efetiva o espaço de integração, evita a otimização de um valor médio, em detrimento dos demais valores.

$$\Omega_k^{(w)} = \frac{\ln \alpha_k^{(w)}}{A} = \Omega_{\min}^{(w)} + (k-1)\Delta\Omega^{(w)} \quad (34), k=1,2,\dots,N$$

A Expansão Polinomial

Em 2003, Silva e Barbosa propuseram um novo método de discretizar as equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock do Método da Coordenada Geradora. Este novo método consistia na implementação de uma expansão polinomial no Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock de modo a discretizar as equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock por meio de método numérico não igualmente espaçado. Enquanto na discretização anterior adotamos na integração um método usando N pontos igualmente espaçados:

$$\Omega_k^{(w)} = \frac{\ln \alpha_k^{(w)}}{A} = \Omega_{\min}^{(w)} + (k-1)\Delta\Omega^{(w)} \quad (34), k=1,2,\dots,N$$

Neste novo procedimento adotamos agora uma discretização diferente:

$$\Omega_k^{(w)} = \frac{\ln \alpha_k^{(w)}}{A} = \Omega_{\min}^{(w)} + \Delta\Omega_1^{(w)}(k-1) + \Delta\Omega_2^{(w)}(k-1)^2 + \Delta\Omega_3^{(w)}(k-1)^3 + \dots + \Delta\Omega_q^{(w)}(k-1)^q \quad (36)$$

na qual o índice w é a simetria do orbital atômico (s,p,d,f) e cada expoente $\alpha_k^{(w)}$ é determinado usando a expressão:

$$\alpha_k^{(w)} = \exp A \left\{ \Omega_{\min}^{(w)} + \Delta\Omega_1^{(w)}(k-1) + \Delta\Omega_2^{(w)}(k-1)^2 + \Delta\Omega_3^{(w)}(k-1)^3 + \dots + \Delta\Omega_q^{(w)}(k-1)^q \right\} \quad (37)$$

na qual A é ainda o parâmetro de escala a ser determinado numericamente como no Método Original da Coordenada Geradora Hartree-Fock.

Este procedimento tornou a otimização dos expoentes gaussianos no Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock mais eficiente e flexível. Os resultados obtidos com essa expansão polinomial para energias Hartree-Fock atômicas mostram-se muito poderosos na obtenção de bases gaussianas precisas. Além disto, ele mostra-se também eficiente, diminuindo drasticamente o tamanho das bases gaussianas a serem geradas.

Este método tem como grande diferencial a introdução de uma nova forma para a função de base. Estas novas formas da função de base apresentam-se mais compactas e mais eficientes do que as encontradas no método anterior, o que torna este método melhor ao deixar os cálculos moleculares mais flexíveis.

O Limite Hartree-Fock

Na equação

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \quad (38)$$

quando Roothaan adota seu procedimento, quanto maior e mais completo for o conjunto de funções de base, maior será o grau de flexibilização na expansão dos spins orbitais e menor será o valor esperado para a energia obtida pela equação acima.

Isto significa que maiores conjuntos de base diminuirão a energia Hartree-Fock até um determinado limite. Este valor limite para a energia é mais baixo que poderá ser obtido com uma função de onda de um determinante único, e é chamado de limite Hartree-Fock.

Pelo princípio variacional, a energia limite Hartree-Fock ainda estará acima da energia exata para o caso não relativístico e ela será dada por:

$$E_{ex}(NR) = E_{HF} + E_{corr} \quad (39)$$

na qual a E_{corr} é chamada de energia de correlação eletrônica e tem como finalidade corrigir discrepâncias da aproximação orbital.

O valor da energia de correlação depende do modelo Hartree-Fock a ser utilizado. Esta pode ser obtida por vários métodos, como o Método de Interação de Configurações (CI) ou pela Teoria de Perturbação de Muitos Corpos.

Devemos ainda lembrar que o valor exato da energia E , é dado por:

$$E = E_{HF} + E_{corr} + E_{rel} \quad (40)$$

e E_{rel} é o valor da correção relativística para a energia.

No caso dos químicos, se o interesse forem energias totais, o método de Hartree-Fock poderia ser útil. Para a química, o importante não são as energias absolutas, mas as diferenças de energia (energia de dissociação, energia de excitação, barreira de ativação entre outras). Em um exemplo prático, a energia de correlação representa apenas 4% da energia total da molécula de hidrogênio.

Enquanto isso, a correlação eletrônica representa 89% da diferença entre a energia total da molécula de hidrogênio e a energia total dos átomos isolados, ou seja, 89% da energia de ligação.

O que a solução algébrica de Hartree-Fock nos fornece é um conjunto de spin orbital. Os N primeiros de energia mais baixa são denominados ocupados e constituem o determinante de Slater do estado fundamental Hartree-Fock. Os demais são conhecidos como orbitais desocupados ou virtuais. A partir do determinante que representa o estado fundamental Hartree-Fock pode-se produzir vários outros determinantes substituídos, ou seja, configurações. Basta substituir um ou mais dos orbitais ocupados por orbitais virtuais. As configurações geradas com uma única substituição são denominadas "excitações simples"; as produzidas por duas substituições simultâneas constituem as "excitações duplas" e assim por diante. Estes determinantes são essenciais nos cálculos da energia de correlação pelos métodos mais consagrados em química quântica: Interação de Configurações, Teoria de Perturbação e Coupled Clusters.

O Método Simplex

Muitas vezes a programação linear é chamada de otimização linear e consiste em resolver o seguinte problema: para N variáveis independentes $x_1, x_2, \dots, x_N$, maximize a função:

$$z = a_{01}x_1 + a_{02}x_2 + \dots + a_{0N}x_N \quad (41)$$

sujeito às seguintes condições primárias:

$$x_1 \geq 0, x_2 \geq 0, \dots, x_N \geq 0$$

e simultaneamente a $M = m_1 + m_2 + m_3$, sendo m_1 da forma:

$$a_{i1} x_1 + a_{i2} x_2 + a_{i3} x_3 + \dots + a_{iN} x_N \leq b_i \quad (b_i \geq 0) \quad i = 1, 2, \dots, m_1$$

m_2 da forma:

$$a_{j1} x_1 + a_{j2} x_2 + \dots + a_{jN} x_N \geq b_j \geq 0 \quad j = m_1+1, m_1+2, \dots, m_1+m_2$$

m_3 da forma:

$$a_{k1} x_1 + a_{k2} x_2 + \dots + a_{kN} x_N = b_k \geq 0 \quad k = m_1+m_2+1, m_1+m_2+2, \dots,$$

$m_1+m_2+m_3$

Os vários a_{ij} podem apresentar sinais ou apresentarem valores nulos. O fato dos fatores b todos serem não negativos é apenas uma convenção, já que podemos multiplicar qualquer inequação pelo fator -1 . Não existe significância particular no número de restrições M , podendo ser iguais, menores ou maiores que o número de incógnitas N .

Um conjunto de valores $x_1, x_2, \dots, x_N$ que satisfaça as condições primárias acima é chamado de vetor provável. A função que estamos tentando maximizar é chamada de função objetiva e o vetor que maximiza nossa função objetiva é chamado de vetor provável ótimo. Este vetor pode não existir por dois motivos distintos:

a) as condições primárias são incompatíveis de modo a não existir tal vetor.

b) Não existe máximo, isto é, existe uma direção N no espaço na qual uma ou mais variáveis podem ser levadas ao infinito e mesmo assim ainda satisfazer as condições primárias.

Leg.1- Representação gráfica da busca de uma solução pelo método Simplex

O Método da Interação de Configurações (I.C.)

Apesar de apresentar conceito simples, o método se mostra extremamente complexo. O método de interação de configurações (IC) é a maneira mais simples e possivelmente a técnica mais geral para se introduzir o efeito de correlação eletrônica. Neste método podemos obter a energia exata do estado fundamental e de todos os estados excitados. Basta expandirmos a função de onda exata sobre um conjunto completo de funções de N-elétrons.

A aproximação Hartree-Fock parte da premissa que a solução para um sistema tem a forma de um único determinante de Slater. Na prática, a solução exata requer uma combinação de infinitos determinantes.

A idéia deste método é diagonalizar o hamiltoniano eletrônico em uma base formada por elementos de um conjunto completo de determinantes de N elétrons utilizando N funções mono-eletrônicas. Um modo de obter estes valores é utilizar o conjunto de orbitais obtidos na solução das equações de Hartree-Fock. Considerando todas as funções mono-eletrônicas do sistema, este método forneceria a energia exata do sistema, pois incluiria não somente as configurações formadas pelos orbitais ocupados, mas também as configurações dos orbitais virtuais. Tradicionalmente, tal conjunto de funções é formado por todos os determinantes substituídos gerados a partir da função de onda do estado fundamental Hartree-Fock. Os coeficientes da expansão são obtidos de maneira variacional e determinam a contribuição de cada um dos determinantes substituídos.

Assim, se considerarmos a descrição mais exata possível de nosso sistema iremos construir a seguinte função de onda

$$|\phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_a c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{r < s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{r < s < t} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (41)$$

na qual ϕ_0 é o determinante do estado fundamental Hartree-Fock e contém os orbitais $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots$ ocupados.

Chamamos de determinante simplesmente substituído o determinante representado por ϕ_a^r , a um orbital ocupado do estado fundamental Hartree-Fock substituído por um orbital virtual r. Chamamos ainda de orbital n-uplamente

substituído o orbital no qual substituímos n orbitais ocupados no estado fundamental Hartree-Fock por n orbitais virtuais., indicados por ϕ_{abc}^{rst} .

Na prática, como o conjunto de funções de um elétron que gera a função de Hartree-Fock não é completo, a totalidade dos determinantes substituídos obtidos também não formará um conjunto de base completo. De qualquer forma, a energia que resulta de um cálculo considerando todas as configurações possíveis na base, o IC completo, é o melhor resultado possível dentro dos limites do conjunto de base de um elétron. É importante mencionar que quanto mais próximo o conjunto de base for de um conjunto completo, mais próximo da energia exata estará a energia do cálculo IC completo. Assim, este resultado serve como um ponto de referência para julgar todas as outras aproximações na mesma base.

Para diminuir a exigência computacional durante os cálculos, normalmente incluímos no cálculo IC só as configurações que têm a mesma simetria do estado no qual temos interesse (configurações com diferentes simetrias, espacial ou de spin, não se misturam). A função de onda do estado fundamental Hartree-Fock não se mistura diretamente com configurações representadas por determinantes com substituições simples, triplas, quádruplas e de ordens superiores. No caso das substituições simples, a explicação resulta do Teorema de Brillouin. Quanto às demais, são devidas ao fato de o hamiltoniano molecular consistir numa soma de operadores que agem em um e dois elétrons, acarretando na anulação dos elementos de matriz que diferem em mais de dois spin-orbitais.

Uma desvantagem do método IC completo é que o número de determinantes possíveis de serem gerados cresce fatorialmente com o tamanho do conjunto de base, mesmo que um número significativo destes determinantes possa ser eliminado da expansão pelas condições de simetria. Como consequência, temos que o cálculo IC completo não é exequível para sistemas moleculares ou atômicos de muitos elétrons descritos por um conjunto de base de tamanho moderado a grande.

Uma maneira de tornar o problema prático é truncar a expansão da função de onda do CI completo, incluindo apenas os determinantes com menor número de substituições, gerados a partir do estado fundamental Hartree-Fock.

Uma modo muito utilizada nas últimas décadas para se obter a energia de correlação de sistemas atômicos e moleculares é o tratamento perturbativo. O teorema de *linked cluster* nos assegura que a teoria da perturbação e a teoria de *Coupled-Cluster* são extensivas, mesmo quando truncadas. Estas teorias, entretanto, não são variacionais. Por outro lado, o método de interação de configurações é variacional, mas é extensivo apenas quando todos os possíveis determinantes substituídos estão incluídos na expansão da função de onda exata. O custo computacional deste método, apesar do avanço tecnológico, infelizmente ainda é elevado.

Teoria da Perturbação

A Teoria de Perturbação de Moeller-Plesset é basicamente uma aplicação da Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schroedinger a um sistema de N-elétrons não levando-se em conta as parcelas que são proporcionais a N_2 , parcelas *unlinked*. Uma vez que as parcelas *unlinked* se cancelam entre si, não há necessidade de serem calculadas.

Nesta teoria, o Hamiltoniano de ordem zero é o de Hartree-Fock e a perturbação relativa à correlação eletrônica é a diferença entre o Hamiltoniano exato e o de Hartree-Fock. Portanto, todos os determinantes de Slater construídos a partir dos spinorbitais gerados das equações de Hartree-Fock são autofunções do Hamiltoniano de ordem zero com autovalor igual à soma das energias orbitais dos spin-orbitais.

A teoria de perturbação é geralmente utilizada para corrigir o estado fundamental Hartree-Fock nas proximidades da posição de equilíbrio, uma vez que, nessas condições, a aproximação Hartree-Fock normalmente é um bom ponto de partida. Inicialmente, a função de onda e a energia exata, dentro do limite da base, são expandidas numa série de potências. O primeiro termo da série é o de ordem zero, o segundo de primeira ordem, o terceiro de segunda ordem e assim sucessivamente. A energia de ordem zero é o próprio autovalor

do Hamiltoniano Hartree-Fock; já a energia Hartree-Fock é a energia de ordem zero mais a contribuição de primeira ordem.

As correções à energia Hartree-Fock só ocorrem, portanto, a partir da correção de segunda ordem. A k -ésima correção à energia decorre da interação do determinante do estado de referência, em geral o estado fundamental Hartree-Fock, com a correção $(k-1)$ -ésima na função de onda. Uma vez que o Hamiltoniano molecular não possui parcelas que agem simultaneamente em mais de dois elétrons, só determinantes com substituições simples e duplas podem contribuir diretamente para a correção na energia. Entretanto, as configurações com substituições simples não interagem com o estado fundamental, conforme o Teorema de Briollouin. Assim, os determinantes com substituição dupla são os únicos que contribuem para as correções de segunda e terceira ordem à energia. Isso ocorre uma vez que, para as correções de ordem superiores, os outros determinantes substituídos contribuem indiretamente via interação com os determinantes com substituições duplas. Para as correções de quarta e quinta ordem contribuem os determinantes com substituições simples, duplas, triplas e quádruplas.

A teoria de perturbação procura assegurar que as contribuições mais importantes estejam incluídas. Assim, a importância dos determinantes com substituição dupla é evidente, já que estes contribuem até a correção de terceira ordem. Substituições simples, triplas e quádruplas são em seguida as mais importantes, pois são elas que aparecem na correção de quarta e quinta ordem.

Os primeiros cálculos que levaram em conta a correção de quarta ordem ressaltaram imediatamente a importância de algumas dessas contribuições, as quais não eram bem entendidas. Por exemplo, percebeu-se que os determinantes com substituições simples, apesar de contribuírem moderadamente, tinham sua importância. Percebeu-se também que parcelas *unlinked* de excitações quádruplas se cancelam com parcelas *unlinked* de excitações duplas. Na verdade, o fato mais marcante foi observar que as contribuições advindas das excitações triplas não eram desprezíveis. Desta forma, não poderiam ser desprezadas de uma maneira numericamente justificável em qualquer tratamento de correlação eletrônica, mesmo que fossem as excitações triplas, que demandam um maior tempo computacional.

O cálculo MP2 (Møller-Plesset segunda ordem), entre os métodos tradicionais que procuram calcular a energia de correlação em química quântica, é hoje o de uso mais freqüente.

A provável razão para isto é que o cálculo MP2 para a maioria dos casos é responsável por uma grande parcela (80% a 90%) da energia de correlação. Dentre os cálculos de correlação eletrônica, é o que apresenta a menor dependência com o tamanho do sistema, o que deixa o seu custo computacional abaixo dos demais.

Os cálculos Møller-Plesset para correção de segunda ordem até quarta, já estão implementados nos pacotes de química quântica mais populares como o GAUSSIAN, GAMESS e ACESII. O grande problema deste método é que as equações se tornam muito mais complexas à medida que se vão introduzindo correções de ordens superiores, dificultando sua implementação. De fato, as equações dos cálculos MP5 e MP6 são muito mais complexas. Só agora estão começando a ficar mais populares, apesar do brutal aumento do custo computacional.

O Método Coupled Cluster (C.C.)

Atualmente, o método Coupled-Cluster é reconhecido como uma das ferramentas mais poderosas para obter a energia de correlação e de prever propriedades moleculares. A grande dificuldade encontrada inicialmente para a sua aceitação foi que seus fundamentos se baseiam em técnicas que não eram familiares à maioria dos químicos quânticos da época como, por exemplo, segunda quantização e equações diagramáticas. O interesse pelo método só foi despertado no início dos anos 70, quando Cížek e Paldus rederivaram algebricamente as expressões diagramáticas para o método Coupled-Cluster mais simples, Coupled-Cluster Doubles (CCD). A implementação computacional deste método, no entanto, só veio a acontecer no final dos anos 70. O método Coupled-Cluster mais utilizado na atualidade é o Coupled-Cluster Singles and Doubles (CCSD), cuja implementação em pacotes computacionais como GAUSSIAN e ACESII, ocorreu no início dos anos 80.

O método CC é apenas uma derivação do Método dos Pares Eletrônicos Independentes (Independent Electron Pair Approximation – IEPA).

Nesta aproximação, iremos calcular a energia de correlação, E_{corr} , pela relação

$$E_{corr} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} c_{ab}^{rs} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \quad (42)$$

na qual a segunda somatória é a energia de correlação resultante da interação do par de elétrons.

Vendo de um modo simplificado, a aproximação de elétrons independentes inclui a energia de correlação advinda da excitação dos pares eletrônicos a orbitais virtuais, ou seja, desconsideramos a interação entre dois pares de elétrons excitados. Deste modo, nossa matriz equivalente ao Método CI é de menor dimensão.

Apesar de não considerarmos a interação entre dois pares de elétrons excitados, o Método CC representa um avanço no sentido da interação entre dois pares eletrônicos. Deste modo, poderemos obter uma melhor descrição do sistema em análise.

A equação do método CC poderia ser escrita da seguinte forma

$$\Psi_{cc} = \exp(\hat{T})\phi_0 \quad (43)$$

na qual Ψ_{cc} é a função eletrônica molecular não relativística do estado fundamental do sistema, e ϕ_0 é a função de onda Hartree-Fock normalizada.

A idéia fundamental do método coupled-cluster é baseada no *ansatz* de escrever a função de onda como um produto entre o operador exponencial e uma função de onda de referência, que em geral é a função de onda Hartree-Fock do estado fundamental. O argumento do operador exponencial é o operador de cluster, o qual é definido como uma combinação linear entre pares de operadores de criação e destruição. No operador de cluster T_1 , só há um par em cada parcela da combinação linear; no operador T_2 , há dois pares em cada parcela da combinação e assim por diante. Os coeficientes das combinações são denominados de amplitude de cluster.

A Teoria do Funcional Densidade

Tratar sistemas moleculares que contêm um grande número de elétrons da maneira tradicional é proibitivo em termos de tempo/memória computacional. Para descrevê-los é necessário maneiras alternativas como, por exemplo, a teoria do funcional da densidade, hoje muito utilizada pelos químicos. A teoria do funcional da densidade utiliza a densidade eletrônica como sua variável básica em oposição aos métodos tradicionais da química quântica que utilizam a função de onda. A função de onda depende das coordenadas espaciais de cada um dos elétrons e, em geral, é uma função intrincada, o que dificulta a sua determinação e interpretação. A densidade eletrônica, por sua vez, depende apenas de três coordenadas espaciais de um elétron qualquer (os elétrons são indistinguíveis e, portanto, são todos equivalentes), o que já é suficiente para simplificar bastante o problema.

Modelos baseados na densidade eletrônica existem desde os primórdios da mecânica quântica. A teoria do funcional densidade (TFD) é uma teoria de estrutura eletrônica, em princípio exata, baseada na densidade de distribuição $n(r)$, em vez da função de onda de muitos elétrons. Isto é, em 1927, Thomas e Fermi desenvolveram independentemente uma aproximação extraordinariamente simples para a equação de Schroedinger, utilizando idéias da mecânica estatística. Considerando inicialmente o modelo de elétrons livres, encontraram uma relação entre a energia cinética e a densidade eletrônica na forma de um funcional local (uma função é uma regra que atribui um número $f(x)$ para um número x , um funcional é uma regra que atribui um número $F[f]$ para uma função f e é considerado local). Esta teoria foi usada durante mais de 30 anos por físicos trabalhando em áreas como, estrutura de sólidos, superfícies, defeitos etc. Mais atualmente tornou-se popular com químicos teóricos e computacionais.

Desde seu nascimento, há aproximadamente três décadas, esta teoria tornou-se cada vez mais útil para o entendimento e o cálculo de energia do estado fundamental $n(r)$ e energia, E , de moléculas, clusters e sólidos, qualquer sistema constituído de núcleo e elétrons, ou sem perturbações de energias estáticas aplicadas. Esta teoria é uma alternativa aos métodos tradicionais da química quântica que são baseados em termos de funções de onda de muitos elétrons.

Tanto os métodos de Thomas- Fermi quanto de Hartree-Fock-Slater podem ser pensados como ancestrais do moderno TFD. Contudo, enquanto essas teorias são intrinsecamente aproximativas, o TFD moderno é, em princípio, exato.

Devemos, antes de tudo, ter em mente os pontos fracos e fortes da TFD, quando comparado aos métodos tradicionais. Os métodos tradicionais são preferíveis quando tratamos com sistemas de poucos átomos e quando grande acuracidade é necessária. O TFD é preferível quando o número de átomos é maior e uma acuracidade modesta é aceitável. Deixando de lado a complementaridade quantitativa, TFD e os métodos tradicionais são também conceitualmente complementares. Os métodos tradicionais são baseados em orbitais de um elétron Ψ_j e funções de onda de muitos elétrons, Ψ , construídas a partir deles. A TFD é baseada na densidade eletrônica $n(r)$ e, na versão de Kohn-Sham, dos orbitais de uma partícula fictícia ϕ_j^{KS} . Nos métodos tradicionais, o nível de acuracidade pode em princípio ser obtido para qualquer sistema, dado um sistema computacional suficientemente poderoso. TFD depende no conhecimento adequado da correlação de troca da energia funcional $E_{xc}[n(r)]$. Apesar de mais e mais formas acuradas estarem sendo desenvolvidas, não existe um modo sistemático de se obter um alto nível de acuracidade.

Neste pequeno resumo nos limitamos à classe de sistemas mais simples, com N elétrons interativos, não relativísticos em um estado não magnético, com um Hamiltoniano dado por:

$$H = V + T + U \quad (45)$$

Em unidades atômicas, temos:

$$T \equiv -\frac{1}{2} \sum_j \Delta_j^2 \quad (46)$$

$$V \equiv \sum_j v(r_j) \quad (47)$$

$$U \equiv \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (48)$$

Note que por razões matemáticas estamos considerando uma larga classe de Hamiltonianos com elétrons se movendo em um potencial externo arbitrário

$V(r)$, não apenas os potenciais físicos relevantes de Coulomb devido ao núcleo pontual.

O ponto inicial da TFD é o rigoroso teorema de Hohenberg e Kohn (HK). A especificação da densidade do estado fundamental $n(r)$, determina o potencial externo $V(r)$ de modo único (com uma constante aditiva C).

$$n(r) \rightarrow V(r) \text{ (único)}$$

Como $n(r)$ também determina N por integração, também irá fazê-lo com o Hamiltoniano completo H e implicitamente todas as propriedades determinadas por H .

Com a ajuda deste teorema, um princípio mínimo para uma energia como um funcional de $n(r)$ pode ser derivado. Para um dado $V(r)$ podemos definir o seguinte funcional densidade de $n(r)$:

$$E_{v(r)}[n(r)] \equiv \int v(r)n(r)dr + F[n(r)] \quad (49)$$

no qual:

$$F[n(r)] \equiv (\Psi[n(r)], (T + U)\Psi[n(r)]) \quad (50)$$

é um funcional de $n(r)$ já que Ψ é. O princípio mínimo é:

$$E_{v(r)}[n(r)] \geq E_{v(r)}[n_0(r)] \equiv E \quad (51)$$

no qual $n_0(r)$ e E são a densidade e a energia para o estado fundamental, respectivamente. A equação acima só se mantém para $n(r) = n_0(r)$.

Apenas fazendo simples aproximações para $F[n(r)]$, podemos facilmente obter as aproximações de Thomas-Fermi e seus refinamentos. Entretanto, outro modo se mostra mais adequado para a maior parte de nossos propósitos. Extraímos de $F[n(r)]$ suas maiores e mais elementares contribuições escrevendo:

$$F[n(r)] \equiv T_s[n(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[n(r)] \quad (52)$$

na qual $T_S[n(r)]$ é a energia cinética de um sistema não interativo com densidade $n(r)$ e o próximo termo a expressão clássica para a energia de interação. O termo E_{XC} é o chamado termo de energia de correlação de troca.

Se o termo E_{XC} for ignorado, o conteúdo físico da teoria torna-se idêntico ao da aproximação de Hartree. Não é surpresa, então, que a equação de Euler-Lagrange associada com a equação estacionária de $E_{v(r)}$ possa ser transformada em um novo conjunto de equações consistentes, chamadas de Kohn-Sham ou KS.

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{XC}(r) - \varepsilon_j \right) \phi_j(r) = 0 \quad (53)$$

$$n(r) = \sum_{j=1}^n |\phi_j(r)|^2 \quad (54)$$

$$v_{XC}(r) = \delta E_{XC}[n(r)] / \delta n(r) \quad (55)$$

que diferem das equações de Hartree apenas pela inclusão do termo de correlação potencial de troca $v_{XC}(r)$. As equações locais devem ser resolvidas por um método auto consistente, tais como as de Hartree, calculando $v_{XC}(r)$ para cada ciclo com uma aproximação para $E_{XC}[n(r)]$. O trabalho computacional extra, se comparado com o trabalho para a equação de Hartree, é mínimo. Entretanto devemos frisar que, apesar da aparência simples e dos orbitais de partículas simples, as equações de KS são em princípio exatas desde que os valores de $E_{XC}[n(r)]$ sejam exatos. Isto é, o único erro em teoria seriam as aproximações efetuadas nos valores de $E_{XC}[n(r)]$.

Não podemos terminar essa pequena revisão sem mencionar o dramático impacto da teoria de Kohn-Sham no campo da dinâmica molecular e da química de aproximação de densidade local e aproximações generalizadas de gradiente. Uma elegante sugestão de Car e Parinello em 1985 e desenvolvimentos teóricos e computacionais foram responsáveis por mudanças em larga escala e tornaram possíveis simulações de moléculas e materiais. Ainda estão em andamento também tentativas de linearização destes métodos de forma a obter grandes avanços. O tratamento de TFD para estados excitados e estruturas de multipletos também progrediu.

Nos últimos anos, modificações nos bem estabelecidos e poderosos programas de Hartree-Fock para incluir o funcional densidade fizeram com que surgisse uma explosão no interesse por este método. Todos os avanços e propriedades inclusos nos pacotes de programas Hartree-Fock estão agora disponíveis para o funcional densidade.

Um casamento entre o funcional densidade e Hartree-Fock, suas idéias e tecnologias surgiu, o que deve beneficiar uma fertilização cruzada entre o TFD e os métodos de funções de onda tradicionais.

Cap. II - Implementação Teórica:

Inicialmente, a busca por bases é mais arte do que ciência, conforme foi dito por Shaeffer III. Neste trabalho utilizamos uma versão modificada do pacote computacional MOTECC-89, no qual se inclui o programa ATOMSCF. O programa em questão foi desenhado para plataformas IBM Risk 6000 e *main frames* IBM. Sendo assim, seu sistema operacional foi o IBM-AIX. Este programa já havia sido modificado anteriormente, em 2003 por Silva e Barbosa. Devemos salientar que essa mudança deu origem a um novo programa chamado GENBASIS. Este programa tinha como base o ATOMSCF. O programa GENBASIS alterou significativamente o ATOMSCF, dividindo-o em quatro programas e substituindo a discretização integral pela expansão polinomial. Infelizmente esta mudança, apesar de produzir melhores resultados, não era capaz de produzir uma alteração significativa no tempo e arte necessários para encontrar uma boa base(ATOMSCF). Esta mudança, apesar de produzir melhores e menores bases demandando um menor custo computacional, produzia em contra partida uma maior dificuldade na produção destas bases de alta qualidade(GENBASIS). Isso se devia à necessidade de os resultados obtidos por cada uma das partes do programa ser realimentada na parte anterior do programa manualmente, assim produzindo artesanalmente uma otimização dos expoentes da base.

Buscamos neste trabalho um método capaz de diminuir o tempo necessário para encontrar essa base, diminuindo também a necessidade de se possuir aptidão para esta arte de encontrar boas bases. Inicialmente voltamos ao programa ATOMSCF modificado apenas pela expansão polinomial. Introduzimos neste programa o Método Simplex. Pudemos verificar que o tempo necessário para a busca das bases havia sido reduzido enormemente. Isso se mostrou adequado apenas para os átomos da primeira fila. Os resultados obtidos para átomos da segunda fila foram de qualidade duvidosa, apesar do tempo de procura pelas bases continuar sendo enormemente menor. As propriedades descritas pelas bases também não se mostravam tão adequadas quanto às produzidas “artesanalmente”.

A próxima tentativa foi à introdução do Método Simplex em cada uma das partes do programa modificado. O programa inicialmente era preparado para o sistema operacional de workstations (IBM-AIX). Foi necessária uma alteração no programa e uma nova compilação para que ficasse adequado aos computadores pessoais atuais. Feita esta modificação, introduzimos o Método Simplex em cada uma das partes e iniciamos os testes com os átomos das primeiras e segundas filas. Utilizamos como valores iniciais para o Método Simplex os valores das bases de Partridge[11]. Comparamos os valores obtidos com os valores obtidos anteriormente pelo programa sem a introdução do Método Simplex. Efetuamos os cálculos para produzirmos duas bases: (15,10) e (16,10). Pudemos verificar que não existia grande diferença no valor de energia obtido de modo a utilizarmos as bases (16,10) obtidas neste trabalho, já que exigiriam um maior custo computacional. Comparamos posteriormente esses valores com outros obtidos por outras bases muito utilizadas. Utilizamos ainda nossos expoentes para cálculos moleculares, de modo a verificar a adequação dos mesmos.

Devemos frisar que nossas bases possuem tamanho menor que as bases mais utilizadas na literatura, gerando menor custo computacional. Nosso trabalho artístico hoje é muito menor se comparado ao trabalho anterior, demandando um tempo muito menor na procura de bases de qualidade.

Elemento	Partridge	Tam. Base Partridge	Simplex AtomSCF (13,8)	MCGp (13,8)	MCGpSS (13,8)	MCGpSS (15,10)
Li	-7.432716	13,0	-7.411684	-7.432694	-7.432700	-7.432716
Be	-14.573000	13,0	-13.974589	-14.572957	-14.572947	-14.572919
B	-24.529017	13,8	-23.999994	-24.528989	-24.529004	-24.529016
C	-37.688543	13,8	-37.145698	-37.688474	-37.688421	-37.688512
N	-54.400811	13,8	-54.002346	-54.400743	-54.400721	-54.400759
O	-74.809202	13,8	-73.999902	-74.809074	-74.809069	-74.806541
F	-99.409055	13,8	-99.001254	-99.408831	-99.408821	-99.409096
Ne	-128.546677	13,8	-127.112548	n.a.	-127.746596	-128.546996
Na	-161.858866	18,10	-160.162401	n.a.	-160.663505	-161.856545
Mg	-199.614477	17,9	-198.071921	n.a.	-198.184274	-199.614477
Al	-241.876575	17,12	-240.365719	n.a.	-240.762531	-241.875631
Si	-288.854207	17,12	-287.837199	n.a.	-288.053149	-288.854114
P	-340.718600	17,12	-339.615887	n.a.	-340.015687	-340.718697
S	-397.504682	17,12	-395.998173	n.a.	-396.002813	-397.504873
Cl	-459.481828	17,12	-458.080178	n.a.	-458.880918	-459.481926
Ar	-526.815610	15,10	-526.000402	n.a.	-526.800206	-526.812286

(Obs. - O elemento Li e Be a base obtida é também (13,0), assim como a base de Partridge, de modo a podermos comparar os resultados obtidos entre nossas bases e as obtidas por Partridge.).

Deste modo determinamos então que nossas bases usadas neste trabalho seriam as bases produzidas pelo método chamado na tabela acima de MCGpSS, de tamanho (15,10). A próxima etapa consistiria em uma verificação dos resultados obtidos por estas bases em cálculos moleculares para verificar a adequação de nosso modelo, entre elas as bases obtidas pela metodologia anterior o MCGp. Comparamos ainda com o método MCGpS, que foi uma tentativa anterior utilizando o programa ATOMSCF modificando-o apenas para incluir a versão polinomial, sem ainda dividi-lo em partes, criando assim o chamado GENBASIS. Como ainda não havia resultados calculados por nosso grupo referente a átomos da segunda fila, retornamos as bases (13,8) calculadas neste trabalho como teste. Comparamos estes resultados com as bases calculadas anteriormente por este grupo de pesquisa, de modo a verificarmos assim a adequação ou não das bases produzidas com a adição do Simplex ao cálculo.

Devemos ainda explicitar que o método anteriormente utilizado por este grupo para a obtenção das funções contraídas e polarizadas era mais complexo tomando um maior tempo para sua adequação. Utilizamos os métodos mencionados anteriormente para os cálculos abaixo.

Contração de Bases

A contração de bases utilizada neste trabalho segue a aproximação original de Raffenetti. Tivemos inicialmente que escolher qual seria o nível de contração adotado. Para podermos comparar com os resultados obtidos anteriormente pelo grupo de pesquisa. Assim, optamos por fazer duas contrações: quádruplo zeta e quádruplo zeta. Nossa contração proposta neste trabalho é uma aproximação mais simplificada do que a adotada anteriormente.

Esta aproximação consiste em uma análise prévia dos expoentes e de sua contribuição para a energia atômica calculada. Após esta análise criteriosa, verificamos o nível de contração que desejamos e efetuamos a retirada dos expoentes que menos contribuem energeticamente. Considere, por exemplo, a contração da base abaixo, calculada para o átomo de argônio [Ar (15,10)].

Expoente	1s	2s	3s
	-118.609978	-12.331625	-1.284567
545423.4	0.000047	-0.000015	0.000005
81701.47	0.000654	-0.000099	0.000034
18593.36	0.001901	-0.000521	0.000169
5463.861	0.007865	-0.002356	0.000699
1716.858	0.026785	-0.007895	0.002501
620.8945	0.095624	-0.024621	0.007811
240.6987	0.201982	-0.066000	0.021003
99.49635	0.356598	-0.138401	0.045451
43.98462	0.369856	-0.202654	0.068945
19.25674	0.116897	-0.041065	0.014321
7.698751	0.006987	0.495841	-0.216598
3.205986	0.000645	0.583261	-0.436514
1.305485	-0.000165	0.089156	0.070165
0.689751	0.000041	-0.006879	0.734598
0.200065	-0.000031	0.002456	0.389872
	Coeficientes	coeficientes	Coeficientes
Expoente	2p	3p	
	-9.580684	-0.600012	
1258.653	0.0010236	-0.000301	
299.2548	0.009865	-0.002401	
97.06458	0.042652	-0.012002	
34.98756	0.142063	-0.042001	
14.65947	0.320215	-0.094356	
6.268748	0.412451	-0.141451	
2.978156	0.236125	-0.033698	
1.034978	0.026594	0.350012	
0.400359	-0.001952	0.540010	
0.140658	0.000625	0.270701	

Neste caso, podemos verificar que a menor contribuição energética será advinda dos expoentes: **0.200065**, **0.689751**, **1.305485**, como propõem Raffenetti.

Sendo assim, se quisermos obter uma base **double zeta**, iremos isolar o coeficiente **0,200065**. Se quisermos uma base **triple zeta**, iremos isolar o coeficiente **0,200065** e o coeficiente **0,689751**. Se quisermos uma base **quádruplo zeta**, iremos isolar os coeficientes **0,200065**, **0,689751** e o coeficiente **1,305485**.

Como este método é muito simplificado, nem sempre os resultados obtidos são os mais adequados. Neste trabalho, todas as bases obtidas foram contraídas deste modo.

Funções de Polarização:

As funções de polarização são funções com o número quântico secundário maior que o átomo apresenta em seu estado fundamental. Elas são adicionadas de modo a obtermos uma melhor energia. Considere como exemplo o átomo de hidrogênio, que apresenta apenas simetria do tipo s. Se adicionarmos qualquer função do tipo p ou d, iremos considerar estas funções como funções de polarização.

A adição de funções de polarização em nossas funções de base mostra-se adequada e desejável, pois conseguimos uma melhor descrição de mudanças e deformações nos orbitais atômicos, descrevendo melhor propriedades atômicas e moleculares. A adição destas funções de polarização conferem uma maior flexibilidade aos conjuntos de base desenvolvidos neste trabalho.

Vários testes foram desenvolvidos e estes testes levaram a um método simples para as funções de polarização a serem adicionadas. Novamente tomamos, por exemplo, a base já utilizada acima [Ar (15,10)].

Expoente	1s	2s	3s
	-118.609978	-12.331625	-1.284567
545423.4	0.000047	-0.000015	0.000005
81701.47	0.000654	-0.000099	0.000034
18593.36	0.001901	-0.000521	0.000169
5463.861	0.007865	-0.002356	0.000699
1716.858	0.026785	-0.007895	0.002501
620.8945	0.095624	-0.024621	0.007811
240.6987	0.201982	-0.066000	0.021003
99.49635	0.356598	-0.138401	0.045451
43.98462	0.369856	-0.202654	0.068945
19.25674	0.116897	-0.041065	0.014321
7.698751	0.006987	0.495841	-0.216598
3.205986	0.000645	0.583261	-0.436514
1.305485	-0.000165	0.089156	0.070165
0.689751	0.000041	-0.006879	0.734598
0.200065	-0.000031	0.002456	0.389872
Expoente	2p	3p	
	-9.580684	-0.600012	
1258.653	0.0010236	-0.000301	
299.2548	0.009865	-0.002401	
97.06458	0.042652	-0.012002	
34.98756	0.142063	-0.042001	
14.65947	0.320215	-0.094356	
6.268748	0.412451	-0.141451	
2.978156	0.236125	-0.033698	SALTO
1.034978	0.026594	0.350012	1d/2d
0.400359	-0.001952	0.540010	1f
0.140658	0.000625	0.270701	Eliminado

Verificando os dados da tabela acima, podemos verificar que para o último expoente temos um efeito muito difuso em sua contribuição para a energia

obtida. Este motivo nos leva a eliminá-lo como opção para utilização como expoente de polarização.

A seguir verificamos que contávamos com mais dois expoentes com um maior grau de contribuição, mas que após estes dois próximos expoentes haveria outro muito maior que os anteriores. Sendo assim, escolhemos o expoente 1.034978 como nossa função de polarização 1d e 2d. O expoente 0.400359 consideramos como nossa função de polarização 1f. Este método desenvolvido pelo grupo de pesquisa e testado neste e em outro trabalho demonstrou-se até o momento adequado. Sendo assim, tomamos este método como adequado para todos os cálculos executados neste trabalho.

Cap. III – Resultados e Discussão

A introdução de conjuntos de base, por Roothaan [1], inaugurou uma incessante busca por qualidade para estes conjuntos e, embora nas palavras de Shaeffer III “a busca por melhores conjuntos de base é mais arte que ciência...” [2], podemos diminuir nossa dependência artística através dos métodos explicitados anteriormente.

Como já foi dito, a construção de conjuntos de base de alta qualidade é ponto fundamental para que resultados de qualidade sejam obtidos nas metodologias que são baseadas na função de onda e mesmo na metodologia TFD. Para que resultados de qualidade possam ser obtidos, os conjuntos precisam da adição de funções especiais - polarização e difusas. Por isso, os conjuntos de base propostos neste trabalho, partem da idéia de que uma melhor descrição da camada de valência poderia acarretar uma diminuição do número de funções de polarização utilizadas.

Para confirmação desta idéia, foram realizados testes envolvendo uma série de moléculas constituídas pelos elementos H, Li, Be, B, C, N, O e F e algumas de suas propriedades foram calculadas aplicando-se diversas metodologias, entre elas CI e TFD. Como parâmetros de comparação, os resultados obtidos foram comparados àqueles obtidos pela aplicação dos conjuntos de base consistentes com a correlação propostos por Dunning [13], bem como com conjuntos de base propostos por Pople [26]. Tendo em vista, que o modelo aqui proposto já havia sido objeto de cálculos anteriores, utilizamos os mesmos cálculos efetuados anteriormente de modo a podermos verificar a adequação de nossa nova metodologia em comparação com a metodologia utilizada anteriormente.

A dimensão de um conjunto de base influi diretamente nos resultados desejados. O melhor conjunto de base que pode ser construído é aquele que conta com um número infinito de funções de base. Por outro lado, como este conjunto de base é tecnicamente inviável, tanto do ponto de vista de sua otimização, quanto de sua aplicabilidade, deve-se então optar por um conjunto que possa satisfazer às necessidades técnicas e, também, de exatidão dos resultados desejados.

Tendo este último fator em mente, uma forma de comprovar sua qualidade é a comparação dos resultados da energia total eletrônica não-relativística com os respectivos valores numéricos, que foram apresentados nas tabelas do capítulo anterior.

A construção de um conjunto de base demanda a realização de três passos: a escolha de primitivas de boa qualidade, a contração e a adição de funções de polarização, de modo a obtermos bases com uma qualidade aceitável.

A etapa inicial é a escolha de primitivas de boa qualidade. É uma das etapas mais importantes, pois conjuntos de base que partem de primitivas de boa qualidade com certeza gerarão bons conjuntos contraídos e polarizados.

É sabido, que a utilização de conjuntos de base formados por funções gaussianas aumenta o número de funções de base, devido ao seu comportamento, principalmente na região próxima do núcleo. Assim, torna-se útil e quase indispensável proceder ao segundo passo da construção de um conjunto de base, a contração.

A adição de funções de polarização é outra etapa importante no processo de construção de conjuntos de base, pois tais funções desempenham um papel relevante na descrição de propriedades atômicas e moleculares. Por outro lado, a adição destas funções acarreta em um aumento considerável do número de funções de base e funções primitivas, levando, então, a um aumento do esforço computacional, que é diretamente proporcional à dimensão do conjunto de base, ao tamanho do sistema tratado e ao tipo de cálculo realizado. Todavia, é importante salientar que um número maior de funções de polarização pode levar a resultados melhores para algumas propriedades.

No que se refere aos conjuntos de base aqui propostos, utilizamos as metodologias já mencionadas tanto para a contração das bases como para a sua polarização. Tais métodos apresentam completa divergência nos métodos anteriormente utilizados, já que os métodos independem de quaisquer tipo de cálculos, sendo processos manuais.

Nos cálculos anteriormente efetuados com o MCGp a metodologia utilizada para os conjuntos de base polarizados era efetuada com a otimização do conjunto de polarização incluído nos conjuntos de base construídos neste trabalho. Ela foi realizada em ambiente correlacionado, o método IC, e os

expoentes usados foram alguns do conjunto de base primitivo, utilizando-se as funções mais difusas. Além disso, a cada adição de um novo expoente, era realizada novamente a otimização do último, procedendo-se a uma re-otimização, pois a adição de um novo expoente alterava a influência do anterior, sendo então necessário refazer-se o ajuste. Este procedimento era realizado para cada expoente de polarização adicionado.

Em nosso novo cálculo, apenas procedemos de forma criteriosa na escolha dos expoentes julgados adequados para nossa polarização. Escolhidos tais expoentes, utilizávamos os mesmos como funções de polarização d e f , como detalhado anteriormente no capítulo II. Como veremos abaixo, tal escolha se mostrou tão eficiente quanto o método anterior, já que os resultados obtidos foram compatíveis com os resultados obtidos pela metodologia anterior e a um menor custo computacional e um tempo menor para a produção desta nova base.

Uma maneira visualizada para averiguar a capacidade de nossas bases de servirem como uma alternativa de qualidade às bases mais comumente utilizadas na literatura, foi avaliando o seu desempenho na descrição da energia de correlação. Nos cálculos realizados para esta finalidade neste trabalho, o método escolhido foi o CI quadrático com a inclusão de substituições simples, duplas e uma estimativa perturbativa para excitações triplas, correlacionando todos os elétrons do sistema e não apenas aqueles da camada de valência. (FULL)QCISD(T).

A avaliação da energia de correlação dos conjuntos de base construídos neste trabalho foi feita em relação aos conjuntos de base usados como comparação (cc-pVTZ, cc-pVQZ, 6-311G(2df,2pd)), além de um conjunto anteriormente utilizado devido à sua dimensão ser semelhante ao MCGpSS-5Z. Além destes conjuntos, que já haviam sido usados no trabalho anterior para verificar adequação das bases obtidas, utilizamos também a base MCGp-5Z calculada pela metodologia anteriormente utilizada.

Deste modo, obtivemos uma comparação adequada do comportamento dos conjuntos de base montados neste trabalho frente a conjuntos largamente usados em cálculos atômicos e moleculares.

O conjunto mostrado na Tabela 1(trabalho com a metodologia anterior) apresenta quatro funções não contraídas, dando origem a conjuntos de qualidade

quintuplo zeta, pois existem cinco funções para descrever a camada de valência no conjunto.

Tabela 1. Energia total eletrônica não-relativística para o conjunto de base de MCGp(13,8)

Átomo	Dimensão		Energia		ΔE	Numérica
	Estendida	Contraída	Estendida	Contraída		
Li	13s	6s	-7.432694	-7.432694	0.000033	-7.432727
Be	13s	6s	-14.572957	-14.572957	0.000066	-14.573023
B	13s8p	6s5p	-24.528989	-24.528989	0.000072	-24.529061
C	13s8p	6s5p	-37.688475	-37.688473	0.000146	-37.688619
N	13s8p	6s5p	-54.400743	-54.400742	0.000192	-54.400934
O	13s8p	6s5p	-74.809076	-74.809073	0.000325	-74.809398
F	13s8p	6s5p	-99.408832	-99.408831	0.000518	-99.409349

Tabela 1a. Energia total eletrônica não-relativística para o conjunto de base de MCGpSS (13,8)

Átomo	Dimensão		Energia		ΔE	Numérica
	Estendida	Contraída	Estendida	Contraída		
Li	13s	6s	-7.432694	-7.432694	0.000033	-7.432727
Be	13s	6s	-14.572957	-14.572957	0.000066	-14.573023
B	13s8p	6s5p	-24.528989	-24.528989	0.000072	-24.529061
C	13s8p	6s5p	-37.688474	-37.688471	0.000146	-37.688615
N	13s8p	6s5p	-54.400743	-54.400741	0.000192	-54.400930
O	13s8p	6s5p	-74.809074	-74.809070	0.000325	-74.809395
F	13s8p	6s5p	-99.408831	-99.408829	0.000518	-99.409346

Através dos resultados mostrados nas Tabelas 1 e 1a, os conjuntos propostos neste trabalho apresentam uma descrição da energia eletrônica total não-relativística bastante satisfatória, no que tange a sua comparação com os

valores numéricos apresentados na literatura e com os calculados pela metodologia anterior (Tabela 1).

Tabela 2- Energia total eletrônica não-relativística para os conjuntos de base

Elemento	Partridge	Tam. Base Partridge	Simplex AtomSCF (13,8)	MCGp (13,8)	MCGpSS (13,8)	MCGpSS (15,10)	MCGpSS (16,10)
Li	-7.432716	13,0	-7.411684	-7.432694	-7.432700	-7.432716	-7.432716
Be	-14.573000	13,0	-13.974589	-14.572957	-14.572947	-14.572919	-14.572920
B	-24.529017	13,8	-23.999994	-24.528989	-24.529004	-24.529016	-24.529017
C	-37.688543	13,8	-37.145698	-37.688474	-37.688421	-37.688512	-37.688514
N	-54.400811	13,8	-54.002346	-54.400743	-54.400721	-54.400759	-54.400760
O	-74.809202	13,8	-73.999902	-74.809074	-74.809069	-74.806541	-74.806542
F	-99.409055	13,8	-99.001254	-99.408831	-99.408821	-99.409096	-99.409097
Ne	-128.546677	13,8	-127.112548	n.a.	-127.746596	-128.546996	-128.546999
Na	-161.858866	18,10	-160.162401	n.a.	-160.663505	-161.856545	-161.856547
Mg	-199.614477	17,9	-198.071921	n.a.	-198.184274	-199.614477	-199.614477
Al	-241.876575	17,12	-240.365719	n.a.	-240.762531	-241.875631	-241.875632
Si	-288.854207	17,12	-287.837199	n.a.	-288.053149	-288.854114	-288.854114
P	-340.718600	17,12	-339.615887	n.a.	-340.015687	-340.718697	-340.718698
S	-397.504682	17,12	-395.998173	n.a.	-396.002813	-397.504873	-397.504873
Cl	-459.481828	17,12	-458.080178	n.a.	-458.880918	-459.481926	-459.481927
Ar	-526.815610	15,10	-526.000402	n.a.	-526.800206	-526.812286	-526.812287
K	-599.164579	13	-598.030081	n.a.	-598.850808	-599.163848	-599.163849

Obs. - O elemento Li e Be a base obtida é também (13,0), assim como a base de Partridge, de modo a podermos comparar os resultados obtidos entre nossas bases e as obtidas por Partridge.

Na Tabela 2, podemos verificar os valores obtidos por nosso modelo em várias formulações. Inicialmente devemos esclarecer o que significam cada uma das colunas. A base tomada como referencia é à base de Partridge, a partir da qual nossas bases foram criadas. Após estas temos também como comparação os resultados obtidos pela metodologia anterior (MCGp). Temos a partir daí todos as formulações efetuadas de modo a verificarmos a melhor base e a melhor metodologia para a produção de nossas bases. A base ATOMSCF é a base produzida através da introdução do Método Simplex diretamente dentro do programa ATOMSCF modificado para a versão polinomial. A seguir temos as versões do Método Simplex utilizado na forma do programa segmentado, ou seja, no programa chamado GENBASIS. A partir deste programa calculamos três

bases diferentes. Calculamos uma base (13,8), de modo a podermos comparar com os resultados obtidos pela metodologia anterior. Calculamos uma base 15,10 de modo a podermos comparar nossos resultados com as bases de Partridge para elementos da segunda fila e também uma base 16,10 de modo a verificarmos se os resultados numéricos obtidos apresentariam melhora de modo a justificar o aumento do custo computacional. Devemos deixar claro que com a metodologia anteriormente utilizada não foi possível obter uma base para a segunda fila e que já imaginávamos que a base para átomos da segunda fila não poderia mais ser (13,8).

Com os resultados obtidos, pudemos verificar que nossa metodologia era tão adequada quanto a anterior, tomando como base os resultados obtidos por nossa nova metodologia e a metodologia anteriormente utilizada. Comparando nossa base MCGpSS (13,8) com a base MCGp verificamos que os resultados numéricos de ambas são praticamente idênticos do ponto de vista numérico.

Verificamos que ambas apresentam uma ótima concordância com os resultados de Partridge. Isso ocorre apenas até o átomo de Flúor, após isto, os resultados para a base MCGp não existem e os dados obtidos via Simplex para a base (13,8), tanto com o Método MCGpSS segmentado como com a aplicação direta no ATOMSCF modificado (MCGpS), mostrou-se aquém das expectativas apresentando resultados de baixa qualidade. Mesmo assim, com estes resultados de baixa qualidade foi possível verificar uma tendência de piora para os resultados obtidos pela aplicação direta no ATOMSCF modificado com relação aos resultados obtidos através do programa GENBASIS modificado com a inclusão do Método Simplex (MCGpSS).

Este indicativo nos levou a calcular duas novas bases (15,10) e (16,10). Através de comparação entre os resultados obtidos para ambas as bases, verificamos que a base (16,10) não apresentava uma melhora quantitativa suficiente que pudesse justificar a utilização desta base. A comparação direta de ambas as bases calculadas através do Método da Coordenada Geradora Polinomial, com os resultados obtidos pelas bases de Partridge, muitas vezes de dimensão maior que nossas bases, mostrou que as bases calculadas pela nova metodologia através do programa GENBASIS (MCGpSS) era a mais adequada e que a base (15,10) para átomos da segunda fila era também a mais adequada.

Podemos ainda verificar que para átomos da primeira fila os resultados obtidos pela nossa nova base também se mostram extremamente satisfatórios, apesar do valor numérico obtido não justificar a utilização da mesma para átomos da primeira fila.

Tabela 3 – Energia de correlação, em Hartree, calculada entre os conjuntos de base de Dunning e o conjunto de base MCGp-5Z

Átomo	cc-pVQZ	cc-pV5Z	MCGp-5Z	MCGpSS-5Z
Li	0.0171	0.0272	0.0306	0.0308
Be	0.0671	0.0733	0.0580	0.0583
B	0.0905	0.0966	0.0994	0.0997
C	0.1188	0.1257	0.1276	0.1280
N	0.1494	0.1579	0.1520	0.1527
O	0.2059	0.2177	0.2066	0.2080
F	0.2679	0.2830	0.2622	0.2647

Tabela 4 – Energia de correlação calculada entre os conjuntos de base de Dunning e o conjunto de base MCGp-4Z

Átomo	cc-pVQZ	MCGp-4Z	MCGpSS -4Z
Li	0.0171	0.0180	0.0183
Be	0.0671	0.0648	0.0651
B	0.0906	0.0874	0.0889
C	0.1188	0.1115	0.1130
N	0.1494	0.1335	0.1332
O	0.2059	0.1783	0.1778
F	0.2679	0.2287	0.2298

Tabela 5– Comparação da E_{corr} calculada com o conjunto de base de Pople, Dunning e com os conjuntos de base MCGp e MCGpSS

Átomo	6-311G(2df,2pd)	cc-pVTZ	MCGp-4Z	MCGpSS -4Z
Li	0.0153	0.0134	0.0180	0.0182
Be	0.0614	0.0509	0.0648	0.0650
B	0.0834	0.0733	0.0874	0.0878
C	0.1067	0.0980	0.1115	0.1116
N	0.1315	0.1242	0.1335	0.1339
O	0.1789	0.1732	0.1783	0.1788
F	0.2307	0.2267	0.2287	0.2289

Nas Tabelas 3, 4 e 5 calculamos a energia de correlação entre nossa metodologia, a metodologia anterior e com as bases de Pople.

Os resultados obtidos na Tabela 3 mostram um grande acréscimo já verificado pelo método anterior nas energias de correlação calculadas. Este fato se deve ao grande número de funções de polarização contidos nestas bases. As bases cc-pV5Z e cc-pVQZ contam com respectivamente (4d3f1g1h) e (3d2f1g) funções de polarização, contra um conjunto (2d1f) funções de polarização tanto da base MCGp-5Z como da MCGpSS-5Z. Devemos ter em mente que apesar dos resultados verificados não terem grande qualidade, o esforço computacional requerido pelos mesmos é muito menor, já que o conjunto de bases cc-p5VZ irá gerar 91 funções de base e 153 funções primitivas para cada átomo aplicado, enquanto a cc-pVQZ irá gerar 55 funções de base e 92 funções primitivas e as bases MCGp-5Z e MCGp-5Z(Simplex) irão gerar apenas 38 funções de base e 53 funções primitivas. Verificamos ainda que os resultados obtidos por ambos as metodologias do MCGp se mostram equivalentes.

De acordo com o sistema estudado e a qualidade necessária dos resultados, nosso conjunto de base será uma alternativa bastante viável para um sistema que exija um esforço computacional demasiado ou que não necessite de resultados muito acurados.

Na Tabela 4 utilizamos a mesma metodologia utilizada na tabela anterior. Comparamos a energia obtida por um conjunto cc-pVQZ, que conta com um

conjunto de polarização (3d2f1g), e nosso conjunto MCGpSS-4Z, que conta com a mesma polarização anteriormente utilizada (2d1f). A diferença, neste caso, entre os conjuntos MCGp-4Z e MCGp-5Z é a quantidade de funções de base que são usadas na representação da camada de valência.

Verificamos novamente a qualidade de nossos conjuntos obtidos em comparação ao conjunto cc-pVQZ, sendo que este conjunto exige um esforço computacional muito mais expressivo devido ao grande número de funções de polarização. Novamente os resultados obtidos por ambas metodologias do MCGp se mostram equivalentes.

Na Tabela 5 comparamos nossas bases com os conjuntos de base 6-311G(2df,2pd), construído por Pople, e cc-pVTZ, construído por Dunning, com nossa base MCGpSS-4Z. Novamente verificamos que os resultados obtidos em nosso MCGpSS é equivalente para ambas às metodologias. Verificamos que os resultados obtidos se mostram adequados e que o esforço computacional requerido por nosso conjunto de base é novamente menor com relação ao esforço requerido pelas bases de Pople e Dunning. Ambas as bases possuem funções de contração (2d1f) e nossa base (2d). Vemos desse modo que a forma de descrever a camada de valência do átomo, utilizando mais funções não contraídas supre a falta da função de polarização.

Outro modo de se avaliar a qualidade de nossos conjuntos de base é a aplicação deles em cálculos de propriedades atômicas. Assim, utilizamos os conjuntos de base propostos neste trabalho e todos aqueles já utilizados como comparação e calculamos a afinidade eletrônica, como sendo a diferença entre as espécies neutras e iônicas.

Tabela 6 – Afinidade Eletrônica calculada com as bases MCGp-4Z e MCGpSS-4Z e as bases de comparação.

Átomos	CISD			B3LYP			Exp.
	MCGp-4z	cc-pVTZ	6-311G(2df)	MCGp-4z	cc-pVTZ	6-311G(2df)	
Li	0.453	0.479	0.531	0.341	0.361	0.016	0.620
B	-0.166	-0.205	-0.441	0.120	-0.002	-0.276	0.278
C	0.868	0.688	0.463	1.010	0.818	0.545	1.268
O	0.510	0.200	-0.216	0.934	0.618	0.154	1.462
F	2.502	2.215	1.618	2.806	2.376	1.806	3.399

Tabela 6a – Afinidade Eletrônica calculada com as bases MCGpSS-4Z e as bases de comparação

Átomos	CISD			B3LYP			Exp.
	MCGpSS-4z	cc-pVTZ	6-311G(2df)	MCGpSS-4z	cc-pVTZ	6-311G(2df)	
Li	0.458	0.479	0.531	0.345	0.361	0.016	0.620
B	-0.160	-0.205	-0.441	0.108	-0.002	-0.276	0.278
C	0.859	0.688	0.463	1.002	0.818	0.545	1.268
O	0.502	0.200	-0.216	0.928	0.618	0.154	1.462
F	2.489	2.215	1.618	2.798	2.376	1.806	3.399

Tabela 7 – Afinidade Eletrônica calculada com as bases MCGp-5Z e a base de comparação

Átomos	CISD		B3LYP		Exp.
	MCGp-5Z	cc-pVQZ	MCGp-5Z	cc-pVQZ	
Li	0.023	0.568	0.535	0.480	0.620
B	-0.027	-0.016	0.284	0.152	0.278
C	1.001	0.950	1.179	1.031	1.268
O	0.935	0.766	1.402	1.041	1.462
F	2.912	2.745	3.262	2.865	3.399

Tabela 7a – Elétron Afinidade calculada com as bases MCGSSp-5Z e a base de comparação

Átomos	CISD		B3LYP		Exp.
	MCGpSS-5Z	cc-pVQZ	MCGpSS-5Z	cc-pVQZ	
Li	0.018	0.568	0.541	0.480	0.620
B	-0.021	-0.016	0.296	0.152	0.278
C	1.009	0.950	1.184	1.031	1.268
O	0.941	0.766	1.421	1.041	1.462
F	2.928	2.745	3.272	2.865	3.399

As tabelas 6/6a e 7/7a mostram a afinidade eletrônica calculada a partir de dois métodos diferentes um com a metodologia IC e outro com metodologia a TFD. Não foi possível incluir em uma única tabela todos os dados, deste modo separamos as metodologias utilizadas no MCGp, sendo que nas Tabelas 6 e 7 se encontram os dados referentes à antiga metodologia e nas tabelas 6a e 7a se encontram os dados referentes à nova metodologia. Podemos verificar que os dados obtidos nas Tabelas 6 e 6a, ou seja, com a base MCGp-4Z, não se mostraram muito adequados quando comparados com os resultados experimentais. Já na Tabela 7 e 7a, os resultados obtidos se mostraram adequados quando comparados aos resultados experimentais. Não podemos esquecer que o uso de funções difusas ou o uso de conjuntos de base especialmente construídos para a descrição de espécies aniônicas é relevante para o cálculo desta propriedade. Levando em conta esse fato, podemos verificar que nossos resultados se mostram satisfatórios. Além disto, verificamos também que os valores encontrados nos modelos TFD são mais adequados que quando utilizamos o método IC para o cálculo. Os motivos deste fato serão abordados mais adiante.

Da Tabela 8 até a Tabela 22, estão listados todos os cálculos moleculares efetuados neste trabalho. Novamente sempre comparamos os resultados obtidos com nossa nova metodologia com a metodologia anterior para obtenção das bases MCGpSS.

Tabela 8– Valores da Energia Eletrônica Total não-relativística calculada com as bases MCGp-4Z, cc-pVTZ e 6-311G(2df,2pd)

OXIETANO	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-4Z	-190.745586	-191.509700	-191.421254	-191.526303	-192.001048	-190.434105	-191.940811
cc-pVTZ	-190.732264	-191.4821996	-191.3969281	-191.499578	-191.984843	-190.417773	-191.923650
6-311G(2df,2pd)	-190.725765	-191.471469	-191.387370	-191.489449	-191.978865	-190.454149	-191.963492
MCGpS- 4Z	-190.001248	-191.012147	-191.0012147	-191.001247	-190.871671	-190.0012478	-191.012748
MCGpSS-4Z	-190.745580	-191.509698	-191.421252	-191.526301	-192.001046	-190.434101	-191.940809
NO	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-4Z	-129.302907	-129.7041795	-129.681173	-129.710281	-129.948002	-128.973163	-129.911733
cc-pVTZ	-129.296451	-129.692360	-129.669874	-129.698397	-129.940487	-128.968659	-129.904615
6-311G(2df,2pd)	-129.289740	-129.680456	-129.658972	-129.687101	-129.933481	-128.959496	-129.897127
MCGpS- 4Z	-128.012144	-129.012478	-129.012479	-129.124798	-129.214709	-128.011278	-129.4857157
MCGpSS- 4Z	-129.302904	-129.7041791	-129.681170	-129.710279	-129.948000	-128.973161	-129.911730
OZONIO	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-4Z	-224.352554	-225.120755	-225.014622	-225.016525	-225.500985	-223.965221	-225.485527
cc-pVTZ	-224.349600	-225.096898	-224.993768	-224.994482	-225.485956	-223.950368	-225.470107
6-311G(2df,2pd)	-224.343440	-225.074666	-224.974619	-225.054521	-225.473565	-223.933993	-225.456535
MCGpS- 4Z	-224.000124	-224.741815	-224.748152	-224.478941	-225.001217	-223.001217	-225.012487
MCGpSS- 4Z	-224.352551	-225.120752	-225.014620	-225.016521	-225.500980	-223.965218	-225.485524
BF	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-4Z	-124.162339	-124.491016	-124.481362	-124.502963	-124.721972	-123.799144	-124.670417
cc-pVTZ	-124.155856	-124.478610	-124.469509	-124.490875	-124.714717	-123.791818	-124.662596
6-311G(2df,2pd)	-124.150016	-124.468484	-124.460214	-124.481310	-124.708798	-123.784248	-124.656432
MCGpS- 4Z	-123.112475	-124.024154	-124.0012478	-123.947148	-124.001124	-123.001247	-124.012794
MCGpSS- 4Z	-124.162336	-124.491012	-124.481360	-124.502960	-124.721970	-123.799141	-124.670415
CO2	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-4Z	-187.706769	-188.325024	-188.258393	-188.312889	-188.668520	-187.276554	-188.621783
cc-pVTZ	-187.697461	-188.306879	-188.235470	-188.295096	-188.657336	-187.265258	-188.609662
6-311G(2df,2pd)	-187.689389	-188.293178	-188.223290	-188.282325	-188.648734	-187.254270	-188.600896
MCGpS- 4Z	-187.0124784	-187.781489	-187.745812	-187.712471	-188.012784	-187.000012	-188.002178
MCGpSS- 4Z	-187.706764	-188.325020	-188.258391	-188.312884	-188.668517	-187.276551	-188.621780
N2	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-4Z	-108.988747	-109.365206	-109.337718	-109.363743	-109.573698	-108.692771	-109.537093
cc-pVTZ	-108.984488	-109.356626	-109.329676	-109.355299	-109.568430	-108.687288	-109.531522
6-311G(2df,2pd)	-108.979622	-109.347162	-109.321156	-109.346502	-109.562888	-108.679855	-109.525524
MCGpS- 4Z	-108.127894	-108.120014	-108.702178	-108.648715	-108.978412	-108.001248	-109.0002117
MCGpSS- 4Z	-108.988745	-109.365204	-109.337717	-109.363741	-109.573694	-108.692770	-109.537090
CO	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-4Z	-112.785832	-113.146307	-113.125233	-113.149101	-113.363734	-112.471646	-113.322463
cc-pVTZ	-112.780340	-113.135430	-113.115054	-113.138548	-113.357242	-112.465216	-113.315484
6-311G(2df,2pd)	-112.775785	-113.127151	-113.107561	-113.130784	-113.352403	-112.458476	-113.310304
MCGpS- 4Z	-112.002178	-112.147815	-112.812487	-112.816471	-112.457812	-112.002178	-112.678914
MCGpSS- 4Z	-112.785830	-113.146302	-113.125230	-113.1491098	-113.363730	-112.471641	-113.322460
ETINO	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-4Z	-76.8426643	-77.1460407	-77.135087	-77.168172	-77.360784	-76.620676	-77.318252
cc-pVTZ	-76.8397532	-77.1394103	-77.129232	-77.161649	-77.356998	-76.616904	-77.314308
6-311G(2df,2pd)	-76.8368456	-77.1350890	-77.125193	-77.157207	-77.353162	-76.611674	-77.310104
MCGpS- 4Z	-76.4587120	-76.874128	-76.487415	-76.114874	-76.4571564	-75.234781	-76.124781
MCGpSS- 4Z	-76.8426640	-77.1460404	-77.135082	-77.168170	-77.360780	-76.620672	-77.318250

Tabela 9– Valores da Energia Eletrônica Total não-relativística calculada com as bases MCGp-4Z com um conjunto de polarização (2d), cc-pVTZ e 6-311G(2df,2pd)

OXIETANO	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-4Z	-190.730042	-191.421317	-191.346946	-191.452743	-191.990422	-190.423750	-191.926810
cc-pVTZ	-190.732264	-191.4821996	-191.3969281	-191.499578	-191.984843	-190.417773	-191.923650
6-311G(2df,2pd)	-190.725765	-191.471469	-191.387370	-191.489449	-191.978865	-190.454149	-191.963492
MCGpS- 4Z	-189.658164	-190.769548	-190.059578	-190.125489	-190.157984	-189.1548798	-190.457891
MCGpSS- 4Z	-190.730036	-191.421120	-191.3469941	-191.452740	-191.990420	-190.423748	-191.926808
NO	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-4Z	-129.298379	-129.669346	-129.649055	-129.676089	-129.944488	-128.972939	-129.909345
cc-pVTZ	-129.296451	-129.692360	-129.669874	-129.698397	-129.940487	-128.968659	-129.904615
6-311G(2df,2pd)	-129.289740	-129.680456	-129.658972	-129.687101	-129.933481	-128.959496	-129.897127
MCGpS- 4Z	-129.005487	-128.157419	-128.458124	-128.941475	-128.912458	-128.001245	-129.012145
MCGpSS- 4Z	-129.298376	-129.669341	-129.649050	-129.676081	-129.944481	-128.972935	-129.909340
OZONIO	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-4Z	-224.343991	-225.078928	-224.95926	-225.045719	-225.506471	-223.958715	-225.479385
cc-pVTZ	-224.349600	-225.096898	-224.993768	-224.994482	-225.485956	-223.950368	-225.470107
6-311G(2df,2pd)	-224.343440	-225.074666	-224.974619	-225.054521	-225.473565	-223.933993	-225.456535
MCGpS- 4Z	-223.012458	-224.824875	-224.012487	-224.789451	-224.894871	-223.001248	-224.824587
MCGpSS- 4Z	-224.343990	-225.078924	-224.95921	-225.045716	-225.506469	-223.958710	-225.479380
BF	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-4Z	-124.160197	-124.463160	-124.455059	-124.475106	-124.720316	-123.797607	-124.668912
cc-pVTZ	-124.155856	-124.478610	-124.469509	-124.490875	-124.714717	-123.791818	-124.662596
6-311G(2df,2pd)	-124.150016	-124.468484	-124.460214	-124.481310	-124.708798	-123.784248	-124.656432
MCGpS- 4Z	-123.784589	-123.4987456	-123.997842	-123.987456	-124.012487	-123.012479	-124.019764
MCGpSS- 4Z	-124.160191	-124.463159	-124.455057	-124.475103	-124.720314	-123.797600	-124.668910
CO2	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-4Z	-187.710176	-188.274251	-188.210791	-188.264198	-188.666510	-187.271552	-188.616833
cc-pVTZ	-187.697461	-188.306879	-188.235470	-188.295096	-188.657336	-187.265258	-188.609662
6-311G(2df,2pd)	-187.689389	-188.293178	-188.223290	-188.282325	-188.648734	-187.254270	-188.600896
MCGpS- 4Z	-187.015798	-187.894561	-187.012744	-187.784597	-187.987458	-186.974591	-187.012487
MCGpSS- 4Z	-187.710174	-188.274248	-188.210788	-188.264194	-188.666507	-187.271549	-188.616830
N2	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-4Z	-108.984787	-109.338235	-109.312476	-109.337096	-109.571204	-108.690725	-109.534901
cc-pVTZ	-108.984488	-109.356626	-109.329676	-109.355299	-109.568430	-108.687288	-109.531522
6-311G(2df,2pd)	-108.979622	-109.347162	-109.321156	-109.346502	-109.562888	-108.679855	-109.525524
MCGpS- 4Z	-108.012487	-108.789451	-108.458771	-109.012794	-109.011240	-108.000157	-109.012484
MCGpSS- 4Z	-108.984785	-109.338232	-109.312474	-109.337093	-109.571200	-108.690721	-109.534989
CO	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-4Z	-112.783036	-113.118608	-113.091055	-113.121890	-113.361467	-112.469658	-113.320417
cc-pVTZ	-112.780340	-113.135430	-113.115054	-113.138548	-113.357242	-112.465216	-113.315484
6-311G(2df,2pd)	-112.775785	-113.127151	-113.107561	-113.130784	-113.352403	-112.458476	-113.310304
MCGpS - 4Z	-112.1271984	-112.781846	-112.411984	-112.7781154	-112.415848	-112.0001247	-113.001247
MCGpSS- 4Z	-112.783033	-113.118605	-113.091051	-113.121887	-113.361463	-112.469656	-113.320410
ETINO	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-4Z	-76.8375830	-77.1202920	-77.111180	-77.133046	-77.352224	-76.613128	-77.310300
cc-pVTZ	-76.8397532	-77.1394103	-77.129232	-77.161649	-77.356998	-76.616904	-77.314308
6-311G(2df,2pd)	-76.8368456	-77.1350890	-77.125193	-77.157207	-77.353162	-76.611674	-77.310104
MCGpS- 4Z	-76.0012478	-76.7484940	-76.477180	-76.478494	-76.815497	-76.0012475	-77.0012417
MCGpSS- 4Z	-76.8375826	-77.1202917	-77.111176	-77.133040	-77.352220	-76.613122	-77.310397

Tabela 10 –Valores da Energia Eletrônica Total não-relativística calculada com as bases MCGp-5Z

NO	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-5Z	-129.306535	-129.711363	-129.687479	-129.716855	-129.953205	-128.981663	-129.918609
cc-pV5Z	-129.306136	-129.731413	-129.703427	-129.733995	-129.951357	-128.978892	-129.916118
MCGpS- 5Z	-126.384792	-126.459865	-126.908764	-127.098795	-126.985492	-127.983021	-123.908654
MCGpSS- 5Z	-129.306534	-129.711362	-129.687476	-129.716851	-129.953202	-128.981660	-129.918610
OZONIO	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-5Z	-224.376479	-225.135162	-225.028291	-225.111863	-225.511286	-223.975385	-225.496616
cc-pV5Z	-224.375262	-225.171213	-225.056253	-225.143443	-225.507379	-223.970668	-225.495153
MCGpS- 5Z	-220.347890	-221.689347	-221.098345	-221.094582	-221.084563	-218.094356	-221.973462
MCGpSS- 5Z	-224.376480	-225.135157	-225.028281	-225.111858	-225.511288	-223.975380	-225.496619
CO2	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-5Z	-187.712446	-188.334662	-188.260616	-188.321649	-188.675376	-187.283387	-188.629315
cc-pV5Z	-187.711520	-188.366047	-188.395994	-188.348881	-188.676619	-187.280632	-188.626656
MCGpS- 5Z	-182.973452	-183.985634	-183.985271	-183.657384	-183.984651	-183.985463	-183.096241
MCGpSS- 5Z	-187.712444	-188.334660	-188.260611	-188.321650	-188.675378	-187.283382	-188.629313
N2	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-5Z	-108.992140	-109.3723661	-109.3438681	-109.370093	-109.578128	-108.697340	-109.542039
cc-pV5Z	-108.992150	-109.389399	-109.357127	-109.384262	-109.576974	-108.695619	-109.540037
MCGpS- 5Z	-102.084563	-103.985639	-103.002561	-103.765391	-103.086352	-103.098346	-103.095673
MCGpSS- 5Z	-108.992139	-109.3723660	-109.3438679	-109.370091	-109.578125	-108.697343	-109.542051
CO	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-5Z	-112.788754	-113.151466	-113.1297717	-113.153764	-113.367468	-112.475492	-113.326660
cc-pV5Z	-112.788841	-113.169814	-113.144444	-113.169374	-113.366721	-112.474301	-113.325564
MCGpS- 5Z	-109.875631	-110.117634	-110.864532	-110.135637	-110.097564	-109.095643	-110.095634
MCGpSS- 5Z	-112.788745	-113.151460	-113.1297714	-113.153761	-113.367466	-112.475490	-113.326654
ETINO	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-5Z	-76.805625	-77.0955143	-77.0910547	-77.111185	-77.312535	-76.620473	-77.318313
cc-pV5Z	-76.806790	-77.1136860	-77.1059500	-77.127069	-77.313021	-76.620244	-77.317930
MCGpS- 5Z	-71.095643	-71.0345679	-71.0987659	-71.997652	-71.863910	-70.997624	-71.187524
MCGpSS- 5Z	-76.805620	-77.0955141	-77.0910540	-77.111187	-77.312538	-76.620470	-77.318311
BF	HF	MP2	CISD	CCSD	B3LYP	SVWN5	PW91PW91
MCGp-5Z	-124.167094	-124.498426	-124.488226	-124.510013	-124.727531	-123.804738	-124.676409
cc-pV5Z	-124.165988	-124.516545	-124.503302	-124.526131	-124.725587	-123.802304	-124.674049
MCGpS- 5Z	-120.984521	-120.009834	-120.008754	-120.840192	-120.776301	-118.994730	-120.600098
MCGpSS- 5Z	-124.167090	-124.498429	-124.488221	-124.510010	-124.727537	-123.804730	-124.676401

Nas Tabelas 8, 9 e 10 fizemos uso de nossas bases e outras bases já anteriormente utilizadas para cálculos moleculares. Novamente comparamos ambas as metodologias do MCGp e ainda fizemos os cálculos com o ATOMSCF não segmentado.

Primeiramente devemos dizer que não foi efetuada nenhuma otimização na geometria das moléculas estudadas. Todas as geometrias estudadas foram às geometrias de equilíbrio experimentais.

Na Tabela 8 comparamos nossa base MCG-4Z com as bases de Dunning e Pople. Podemos verificar que nossa base descreve adequadamente os valores de energia eletrônica total. Como nossos conjuntos de polarização e os das demais bases tem praticamente a mesma dimensão, podemos através desta comparação verificar a influencia da dimensão, da construção da base e da representação da camada de valência. Vemos ainda que apesar de descrever adequadamente os valores, novamente os melhores valores foram obtidos nos métodos TFD. Este fato demonstra que o número de funções não contraídas e a dimensão tem uma maior, mas não única, influência nos métodos CISD, CCSD e MP2.

Apesar dos valores obtidos se mostrarem adequados, as dimensões das bases não são equivalentes, sendo assim apresentam um maior número de funções de base e primitivas.

Novamente nossas metodologias de obtenção de bases pelo MCGp se mostraram equivalentes, obtendo praticamente os mesmos resultados para as propriedades estudadas.

Na Tabela 9 calculamos nossa base MCGp-4Z sem a função de polarização (*1f*), de modo a solucionar o problema ocorrida pelo aparecimento de um maior número de funções de base e primitivas. Novamente comparamos nossos valores obtidos para energia eletrônica total com essa nova base com os valores obtidos pelas bases de Pople e Dunning, como na tabela anterior.

Novamente podemos verificar a adequação de nossos resultados. Os resultados estão apenas adequados nos métodos pós-Hartree-Fock, enquanto se apresentam com menor diferença em relação aos métodos TFD. Nossas metodologias de obtenção de bases pelo MCGp se mostraram equivalentes, obtendo praticamente os mesmos resultados para as propriedades estudadas.

Na Tabela 10 comparamos as mesmas moléculas já estudadas nas Tabelas 8 e 9, porém utilizamos agora nossa base MCGpSS-5Z, que possui dimensão (13,8) e tem funções de polarização (2d1f), e a comparamos com a base cc-pVQZ de

dimensão (12,6), mas com conjunto de polarização (3d2f1g). Podemos verificar a partir da Tabela 10, que nossos resultados são melhores que os dos conjuntos cc-pVQZ e 6-311G(2df,2pd) que apresentam base de dimensão maior.

A partir dos resultados mostrados nas Tabelas 8, 9 e 10, podemos constatar que nossas metodologias de obtenção de bases pelo MCGp se mostraram equivalentes, obtendo praticamente os mesmos resultados. Devemos lembrar que os conjuntos de polarização obtidos pela metodologia anterior tinham sido otimizados em ambiente IC e nossos conjuntos atuais não sofreram qualquer otimização. Sendo assim, podemos concluir que a otimização em CI ou TFD dos conjuntos de base não está afetando os resultados obtidos de forma a justificar o tempo computacional gasto na otimização destes conjuntos, já que nossos resultados sem a otimização são equivalentes numericamente aos obtidos com os coeficientes otimizados.

Vemos ainda que não deve existir uma relação entre o número de funções de base e primitivas e o valor de energia, já que compostos que apresentam o mesmo número de funções de base e primitivas apresentam variações diferentes no valor da energia.

Tabela 11-Energia eletrônica total do estado fundamental para algumas moléculas

CO	B3LYP	SVWN5	PW91
MCGp-5Z (2d 1f)	-113.3674680	-112.475492	-113.326660
cc-pVTZ 4s3p2d1f	-113.3572419	-112.465216	-113.315484
cc-cVQZ 5s4p3d2f1g	-113.3667208	-112.474301	-113.325564
MCGpSS-5Z (2d 1f)	-113.3674671	-112.475488	-113.326657

CO₂	B3LYP	SVWN5	PW91
MCGp-5Z (2d 1f)	-188.6753762	-187.283387	-188.629315
cc-pVTZ 4s3p2d1f	-188.6573361	-187.265258	-188.609662
cc-cVQZ 5s4p3d2f1g	-188.6766187	-187.280632	-188.626656
MCGpSS-5Z (2d 1f)	-188.6753757	-187.283382	-188.629310

BF₃	B3LYP	SVWN5	PW91
MCGp-5Z (2d 1f)	-324.7308852	-322.569957	-324.630456
cc-pVTZ 4s3p2d1f	-324.6963232	-322.534918	-324.593494
cc-cVQZ 5s4p3d2f1g	-324.7254288	-322.563225	-324.624404
MCGpSS-5Z (2d 1f)	-324.7308848	-322.569952	-324.630450

C₃H₆O	B3LYP	SVWN5	PW91
MCGp-5Z (2d 1f)	-192.0114143	-190.444771	-191.951976
cc-pVTZ 4s3p2d1f	-191.9848427	-190.417773	-191.923650
cc-cVQZ 5s4p3d2f1g	-192.0150560	-190.447387	-191.954621
MCGpSS-5Z (2d 1f)	-192.0114140	-190.444768	-191.951971

Na Tabela 11 calculamos a energia eletrônica total utilizando a base cc-pVTZ, cc-pVQZ, MCGp-5Z e MCGSS-5Z através apenas de métodos TFD. Podemos verificar novamente que os resultados obtidos para nosso conjunto de bases obtido por metodologias diferentes foram equivalentes. Vemos ainda que os valores obtidos entre nossa base e as bases cc-pVTZ e cc-pVQZ foram adequados. Nossa base, entretanto, apresenta menor número de funções de polarização fazendo com que nosso esforço computacional seja consideravelmente menor. Deste modo tornando nossa base mais atraente para cálculos moleculares.

A partir da Tabela 12 efetuamos cálculos de propriedades moleculares com seus respectivos tempos de cálculo computacional de modo a podermos verificar não apenas a adequação dos resultados obtidos como também do custo computacional envolvido.

Tabela 12- Distância de ligação para a molécula de CO

Método/ Base	R_e (C-O)	Tempo computacional (h:m:s)
Experimental	1.128	---:--:--
HF / 6-311g(2df,2dp)	1.103	00:01:09
HF / cc-pV5Z	1.102	01:40:09
HF / MCGp-5Z (2d 1f)	1.103	00:01:41
HF / MCGpSS-5Z (2d 1f)	1.103	00:01:41
MP2 / 6-311g (2df,2dp)	1.136	00:01:45
MP2 / cc-pV5Z	1.134	01:24:29
MP2 / MCGp-5Z (2d 1f)	1.137	00:02:53
MP2 / MCGpSS-5Z (2d 1f)	1.136	00:02:53
“B3LYP” / 6-311g(2df,2dp)	1.125	00:01:00
“B3LYP” / cc-pV5Z	1.124	01:34:14
“B3LYP” / MCGp-5Z (2d 1f)	1.125	00:01:44
“B3LYP” / MCGpSS-5Z (2d 1f)	1.125	00:01:44

Na Tabela 12 calculamos a distância de ligação entre os átomos da molécula de CO pelos métodos HF, MP2 e B3LYP, ou seja, pelo Método Hartree-Fock, por um Método Pós-Hartree-Fock e por um Método TFD, com as bases 6-311g(2df,2dp), cc-pV5Z e ambas metodologias MCGp-5Z. A partir da Tabela 12, podemos verificar que o melhor resultado obtido em comparação com o valor experimental é o obtido pelo Método TFD (B3LYP). Dentre os valores obtidos pelo B3LYP, podemos constatar que nossa base, além de apresentar o melhor resultado em comparação com o resultado experimental, ainda possui o segundo menor tempo computacional para o cálculo. Além disso, devemos frisar novamente a ausência de

diferenças significativas nos valores obtidos entre nossa nova metodologia e a metodologia antiga.

Tabela 13 - Frequências Vibracionais Harmônicas para a molécula de CO

Método/ Base	freq. (cm-1)	Tempo computacional (h:m:s)
Experimental	2170.0	---
HF / 6-311g(2df,2dp)	2436.1	00:01:10
HF / cc-pV5Z	2426.8	02:48:17
HF / MCGp-5Z (2d 1f)	2426.5	00:01:50
HF / MCGpSS-5Z (2d 1f)	2426.1	00:01:50
MP2 / 6-311g (2df,2dp)	2136.7	00:14:45
MP2 / cc-pV5Z	---	---
MP2 / MCGp-5Z (2d 1f)	2123.1	00:29:22
MP2 / MCGpSS-5Z (2d 1f)	2123.1	00:29:27
“B3LYP” / 6-311g(2df,2dp)	2221.1	00:04:35
“B3LYP” / cc-pV5Z	2213.1	06:51:53
“B3LYP” / MCGp-5Z (2d 1f)	2210.9	00:07:48
“B3LYP” / MCGpSS-5Z (2d 1f)	2210.1	00:07:50

Na Tabela 13, efetuamos novamente um cálculo para o CO de frequência vibracional pelos métodos HF, MP2 e B3LYP, com as bases 6-311g(2df,2dp), cc-pV5Z e ambas metodologias MCGp-5Z e comparando os resultados com o valor experimental e verificando novamente o tempo computacional gasto para obter os resultados. O melhor método para o cálculo da frequência vibracional foi o B3LYP e obtivemos o melhor valor em comparação com o valor experimental e novamente o segundo menor tempo computacional tempo computacional para o cálculo da propriedade, e novamente não existiu diferença entre os valores obtidos pelas nossas metodologias para a obtenção da base pelo MCGp.

Tabela 14- Energia Eletrônica Total para a molécula de NO₂

Método/ Base	-E ₀ (a.u.)	Tempo computacional (h:m:s)
HF / 6-311g(2df,2dp)	204.1049228	00:01:09
HF / cc-pV5Z	---	---
HF / MCGp-5Z (2d 1f)	204.1325659	00:01:41
HF / MCGpSS-5Z (2d 1f)	204.1325654	00:01:43
MP2 / 6-311g (2df,2dp)	204.7603357	00:01:45
MP2 / cc-pV5Z	---	---
MP2 / MCGp-5Z (2d 1f)	204.8112074	00:02:50
MP2 / MCGpSS-5Z (2d 1f)	204.8112070	00:02:53
“B3LYP” / 6-311g(2df,2dp)	205.1447325	00:01:00
“B3LYP” / cc-pV5Z	---	---
“B3LYP” / MCGp-5Z (2d 1f)	205.176084	00:01:44
“B3LYP” / MCGpSS-5Z (2d 1f)	205.176080	00:01:49

Na Tabela 14 calculamos a energia eletrônica total para a molécula de NO₂ pelos métodos HF, MP2 e B3LYP com as bases 6-311g(2df,2dp), cc-pV5Z, MCGp-5Z e MCGpSS-5Z. Pudemos verificar que nossos resultados apresentaram boa concordância com os resultados obtidos com as outras bases em todos os métodos. Os tempos computacionais também se mostraram adequados para os cálculos, em todos os métodos, e os valores obtidos por ambas as metodologias do MCGp se mostraram equivalentes, quer seja no tempo computacional, quer seja nos valores de energia obtidos.

Tabela 15- Distância de ligação para a molécula de NO₂

Método/ Base	R_e (N-O)	Ang.ONO	Tempo computacional (h:m:s)
Experimental	1.1280	134.1	-----
HF / 6-311g(2df,2dp)	1.1543	136.6	00:01:09
HF / cc-pV5Z	-----	-----	-----
HF / MCGp-5Z (2d 1f)	1.1541	136.5	00:01:41
HF / MCGpSS-5Z (2d 1f)	1.1540	136.5	00:01:43
MP2 / 6-311g (2df,2dp)	1.1993	134.4	00:01:45
MP2 / cc-pV5Z	-----	-----	-----
MP2 / MCGp-5Z (2d 1f)	1.1994	134.1	00:02:53
MP2 / MCGpSS-5Z (2d 1f)	1.1994	134.1	00:02:53
“B3LYP” / 6-311g(2df,2dp)	1.1920	134.4	00:01:00
“B3LYP” / cc-pV5Z	-----	-----	-----
“B3LYP” /MCGp-5Z (2d 1f)	1.1910	134.4	00:01:44
“B3LYP” / MCGpSS-5Z (2d 1f)	1.1908	134.4	00:01:47

Na Tabela 15 calculamos a distância de ligação para a molécula de NO₂ pelos métodos HF, MP2 e B3LYP com as bases 6-311g(2df,2dp), cc-pV5Z, MCGp-5Z e MCGpSS-5Z . Podemos verificar que para todos os métodos utilizados para o cálculo desta propriedade o melhor valor obtido sempre foi verificado com a base MCGp-5Z, em comparação com o valor experimental, quer seja pelo antiga metodologia, quer seja pela nova metodologia, já que o resultado de ambas é numericamente o mesmo.

Tabela 16 - Distâncias e ângulos de ligação da molécula O₂N-NO₂ (D_{2h})

Método/ Base/Meio	R _e (N-N)	R _e (N-O)	Ang.ONO	Temp.Comp. (h:m:s)
Experimental	1.776(4)	1.189(4)	134.4(5)	-.--.-
B3LYP"/6-311++g(d,p)/ vácuo	1.810	1.188	134.8	00:15:13
B3LYP"/ MCGp-5Z (2d 1f)/ vácuo	1.803	1.185	134.7	00:16:47
B3LYP"/MCGpSS-5Z (2d 1f)/ vácuo	1.803	1.185	134.8	00:16:55
B3LYP “/ 6-311++g(d,p) / água	1.783	1.183	134.8	00:49:06
B3LYP “/ MCGp-5Z (2d 1f)/ água	1.785	1.185	134.5	00:50:38
B3LYP"/ MCGpSS-5Z (2d 1f)/ água	1.785-	1.186-	134.5	00:50:59

Na Tabela 16, calculamos as distâncias e ângulos na molécula de O₂N-NO₂ (D_{2h}), pelo método B3LYP com as bases 6-311g(2df,2dp), cc-pV5Z, MCGp-5Z e MCGpSS-5Z na água e no vácuo e comparamos o valor obtido com o valor experimental. Podemos verificar que o valor obtido tanto na água quanto no vácuo está de acordo com o valor experimental e apresenta boa adequação com as demais bases, apresentando um resultado mais próximo ao experimental que as outras bases. O tempo computacional se mostra adequado quando comparado às demais bases.

Tabela 17 - Frequências Harmônicas vibracionais para a molécula O₂N-NO₂ planar

Método/ Base/ Meio	w ₅ (A [˚])	w ₆ (A [˚])	w ₇ (A [˚])	w ₈ (A [˚])	w ₉ (A [˚])	w ₁₀ (A [˚])	w ₁₁ (A [˚])	w ₁₂ (A [˚])	Temp. Comp. (h:m:s)
Experimental	532	678	762	836	1032	1290	1601	2234	-.--.-
“B3LYP” /6-311++g(d,p)/vácuo	492	640	765	806	934	1324	1705	1952	00:55:58
“B3LYP”/ MCGp-5Z (2d 1f) (2d,1f) / vácuo	491	640	769	807	941	1323	1700	1929	00:56:32
“B3LYP” / MCGpSS-5Z (2d 1f) / vácuo	491	640	769	807	938	1324	1703	1931	00:57:12
B3LYP “/6-311++g (d,p)/ água	485	644	773	799	935	1326	1707	1953	01:48:21
B3LYP “/ MCGp-5Z (2d 1f) / água	502	705	760	806	973	1372	1524	2130	02:12:39
“B3LYP”/ MCGpSS-5Z (2d 1f)/ água	500	707	760	804	970	1370	1520	2132	02:13:21

Na Tabela 17, calculamos as frequências harmônicas para a molécula de O₂N-NO₂ planar, pelo método B3LYP com as bases 6-311g(2df,2dp), cc-pV5Z, MCGp-5Z e MCGpSS-5Z na água e no vácuo e comparamos o valor obtido com o valor experimental. Podemos verificar que o valor obtido tanto na água, quanto no vácuo está de acordo com o valor experimental e apresenta boa adequação com as

demais bases, apresentando um resultado mais próximo ao experimental que as outras bases. O tempo computacional se mostra adequado quando comparado às demais bases.

Tabela 18 - Distâncias e ângulos de ligação para a molécula ONO-NO₂ planar

Método/ Base/ Meio	$R_e(N2-O1)$	$R_e(N2-O3)$	$R_e(N4-O3)$	$R_e(N4-O5)$	Ang.O1- N2-O3	AngN2- O3-N4	Ang.O5- N4-O3	Ang.O5- N4-O6	Temp. Comp. (h:m:s)
“B3LYP”/ 6-311++g(d,p) /vácuo	1.130	1.638	1.421	1.205	107.5	111.7	117.3	130.0	00:16:03
“B3LYP”/ MCGp-5Z (2d 1f)/vácuo	1.129	1.620	1.421	1.201	107.6	111.3	117.4	130.1	00:16:43
“B3LYP”/ MCGpSS-5Z (2d 1f)/vácuo	1.128	1.618	1.421	1.200	107.5	111.2	117.3	130.0	00:16:59
“B3LYP” /6-311++g(d,p) / água	1.129	1.644	1.421	1.204	107.1	111.3	117.7	130.2	09:01:12
B3LYP “/ MCGp-5Z (2d 1f) / água	1.095	1.861	1.331	1.219	106.3	113.9	119.1	125.6	09:31:33
“B3LYP” / MCGpSS-5Z (2d 1f)/água	1.091	1.858	1.329	1.215	106.1	113.8	119.0	125.5	09:35:33

Na Tabela 18, calculamos as distâncias e ângulos para a molécula de O₂N-NO₂ planar, pelo método B3LYP com as bases 6-311g(2df,2dp), cc-pV5Z, MCGp-5Z e MCGpSS-5Z na água e no vácuo. Podemos verificar que o valor obtido tanto na água quanto no vácuo está de acordo com os demais valores obtidos com as outras bases, apresentando um tempo computacional também equivalente. As duas bases obtidas pelo MCGp se mostraram equivalentes novamente.

Tabela 19– Parâmetros geométricos experimentais e calculados para a molécula de glicina usando diferentes conjuntos de base

Parâmetros	cc-VTZ	MCGp-4Z	cc-VQZ	MCGpSS-4Z	Exp.
N-H	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
N-C	1.5	1.5	1.4	1.5	1.5
C-H	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
C-C	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
C-O	1.4	1.4	1.3	1.4	1.4
C=O	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
O-H	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
H-N-H	108.2	107.4	108.7	109.3	110.3
H-N-C	110.6	110.0	111.3	111.7	113.3
N-C-C	110.5	110.7	110.6	110.6	112.1
H-C-H	106.2	106.2	106.2	106.4	107.0
C-C-O	111.8	111.8	111.7	111.7	111.6
C-C=O	125.2	125.2	125.2	125.3	125.1
C-O-H	106.6	106.5	107.2	106.9	112.3
Energia	-284.5145994	-284.5248214	-284.5544322	-284.5241232	
Tempo	1h51min	1h2min	23h50min	1h2min	

Tabela 20– Parâmetros geométricos experimentais e calculados para a molécula de glicolaldeído usando diferentes conjuntos de base

Parâmetros	cc-VTZ	MCGp-4Z	cc-VQZ	MCGpSS-4Z	Exp.
C1 - O3	1.2	1.202	1.211	1.202	1.209
C1 - H4	1.11	1.11	1.102	1.11	1.102
C2 - C1	1.513	1.51	1.51	1.51	1.499
C2 - O5	1.41	1.41	1.42	1.41	1.437
C2 - H6	1.1	1.1	1.11	1.1	1.093
C2 - H7	1.1	1.1	1.11	1.1	1.093
O5 - H8	0.96	0.97	0.97	0.97	1.051
C1C2O3	123.28	123.22	123.25	123.22	122.7
C1C2O5	107.97	108.09	108.26	108.10	111.5
C2O5H8	109.02	108.81	108.66	108.85	101.6
C1C2H4	114.36	114.5	114.3	114.58	115.3
H7C2O5	112.55	112.59	112.76	112.56	109.7
H6C2H7	107.52	107.55	107.24	107.58	107.6
Energia	-229.1061857	-229.1145342	-229.1299719	-229.114508	

Tabela 21- Parâmetros geométricos experimentais e calculados para a molécula de dimetoximetano usando diferentes conjuntos de base

Parâmetros	VTZ	MCGp-4Z	VQZ	MCGpSS-4Z	Exp.
C1 - O2	1.39	1.394	1.393	1.394	1.432
O2 - C3	1.37	1.37	1.37	1.37	1.382
C3 -O4	1.37	1.37	1.37	1.37	1.382
O4 -C5	1.39	1.39	1.393	1.39	1.432
C - H	1.112	1.112	1.11	1.11	1.108
COC	110.95	110.99	110.98	110.99	114.6
OCH	110.68	110.71	110.67	110.70	110.3
OCO	106.71	106.74	106.82	106.75	114.3
Energia	-267.4183553	-267.4330892	-267.4433689	-267.4330875	

Nas Tabela 19 a 21, foram realizadas otimizações de geometria com as moléculas de glicina, dimetoximetano e glicolaldeído. As geometrias de partida foram construídas com o programa *HyperChem* sem que nenhuma otimização prévia fosse efetuada. Para cada uma destas moléculas, foi utilizado um funcional diferente sendo que B3LYP foi utilizado para a glicina, SVWN5 para ao glicolaldeído e PW91 para o dimetoximetano, de modo a podermos comparar com os resultados obtidos pela metodologia anterior.

As bases construídas neste trabalho se mostraram eficientes para descrever a energia eletrônica total com a utilização da metodologia TFD, justificando, assim, a forma de construção destes conjuntos de base.

Podemos verificar nas Tabelas de 19 a 21 que os valores obtidos para os parâmetros geométricos de cada uma das moléculas, quando comparados aos experimentais, mostrou-se adequado. Os resultados mostram concordância com os resultados obtidos com as demais bases e com um custo computacional menor. Novamente comparamos as duas metodologias de modo a verificar suas adequações e verificamos que ambas produzem os mesmos resultados para as propriedades estudadas.

No caso específico da glicina foi feita a contagem do tempo computacional gasto nos cálculos. O tempo gasto com o cálculo usando as bases de Dunning são maiores, chegando a quase 24 horas no caso da base cc-pVQZ. Apesar de todo o tempo computacional extra gasto por esta base, o resultado quando comparado com as bases MCGp demonstra que o cálculo tem um tempo bem menor e apresentou um valor de energia eletrônica total mais estável que o apresentado pela base cc-pVQZ.

Bases desenvolvidas para cálculos moleculares devem levar em conta as características necessárias para a busca de estruturas estáveis. Para isso, estas devem ter uma boa descrição do núcleo eletrônico, que apesar de não participar da ligação química, como os elétrons da região de valência, o campo magnético formado por eles deve influenciar os elétrons naquela região. Tanto na metodologia anterior, quanto na metodologia desenvolvida nesse trabalho, as bases MCGp foram desenvolvidas de modo a preencher esse requisito.

Cap. IV- Conclusões e Perspectivas Futuras

Inicialmente podemos verificar que a nova metodologia para obtenção das bases pelo Método da Coordenada Geradora Polinomial mostrou-se adequado tanto na comparação quanto à metodologia anterior como com os outros conjuntos de base com os quais foi comparado.

A nova metodologia apesar de não apresentar resultados numéricos melhorados apresenta duas vantagens. A primeira é o menor tempo para cálculo das funções de base, tendo em vista que o processo se torna mais automático e menos mecânico, além de terminar com a parte artesanal da busca por estas bases. O segundo é a vantagem de podermos conseguir obter bases para os átomos da segunda fila. Não havia sido possível obter estas bases utilizando a metodologia antiga devido a todas as complicações surgidas com o aumento da base, a maior dificuldade de acerto com a grade polinomial. A introdução do Método Simplex acabou por conseguir superar esta barreira.

Além disto, uma comparação simples com o tempo para o cálculo de uma boa base diminui em aproximadamente 80%, tomando-se como exemplo a base do átomo de oxigênio utilizada neste trabalho. Na metodologia antiga foram necessárias mais de 30 horas de trabalho para finalizarmos a base para o átomo de oxigênio com uma energia adequada. Este tempo foi gasto em acertos da grade polinomial, correções posteriores e realimentações. Pela nova metodologia o tempo gasto para o cálculo da nova base foi reduzido para 6 horas. Neste tempo também estão incluso o tempo para readequação da base após valores considerados inadequados para quaisquer propriedades atômicas a serem comparadas.

De uma maneira geral, os conjuntos de base obtidos neste trabalho oferecem-se como uma alternativa de qualidade aos conjuntos de base de Dunning, pelo menos nas propriedades escolhidas para este trabalho. O comportamento destes conjuntos frente a outras propriedades ainda precisa ser melhor estudado.

Os motivos para que nossas bases produzissem melhores resultados quando aplicadas a Métodos TFD foi discutida em nosso capítulo de introdução teórica. “Tanto os métodos de Thomas-Fermi quanto de Hartree-Fock-Slater podem ser

pensados como ancestrais do moderno TFD”. Se tomarmos o teorema de Hohenberg e Kohn (HK) e fizermos uma simplificação em seu funcional obteremos a aproximação de Hartree. Por este motivo nosso método é tão mais adequado para os Métodos TFD ao contrário dos Métodos Pós-Hartree-Fock que utilizam, por exemplo, o Método CI.

Além disto, o Método da Coordenada Geradora Polinomial apresenta também melhores resultados devido à sua maior flexibilidade de adaptar-se ao sistema procurado através de modificações em sua grade polinomial.

Este fato pode ser verificado quando aplicamos o Método Simplex diretamente ao ATOMSCF modificado. Verificamos resultados pobres tanto para a energia eletrônica total obtida como também para propriedades atômicas. Ocorre que a segmentação que deu origem ao GENBASIS permitiu que este programa melhor se adaptasse ao sistema procurado exatamente através de sua segmentação. Quando implantamos o Método no programa unificado obtivemos uma energia pobre, mas resultados para propriedades piores ainda pois o Método obtinha os melhores valores médios para toda a grade e quando segmentamos nossa grade chegamos a melhores valores locais, que quando realimentados a dados anteriores acabam por obter melhores resultados. Além disso, devido à segmentação podemos modificar a grade para apenas uma certa parte do programa e mantendo para as demais, possibilitando assim uma melhor descrição do sistema. Por isso, o Método Simplex aplicado diretamente ao ATOMSCF se mostra totalmente inadequado para os átomos da segunda fila e apresenta apenas bons resultados para energia eletrônica total para átomos da primeira fila, mas conjuntos de base que descrevem de forma pobre propriedades atômicas de interesse.

À medida que aumentamos o número atômico e chegamos próximos aos átomos da terceira fila foi possível notar uma maior dificuldade na obtenção de valores adequados para a obtenção de bases de qualidade. Acreditamos que para os átomos da terceira e próximas filas as dificuldades se tornarão cada vez maiores tornando a busca por bases de qualidade um trabalho árduo e novamente artístico, já que serão necessárias várias adequações na grade polinomial de modo a obter resultados de qualidade.

O programa GENBASIS do modo como foi concebido encontra alguns problemas. É necessário que o programa seja inteiramente revisado e reescrito para outro sistema operacional e se possível em outra linguagem. A necessidade da troca de sistema operacional é devido ao programa ainda estar escrito para linguagem utilizada em workstations IBM. É necessário que este seja escrito para computadores de menor porte, pois acredito que não seja necessário tanto poder computacional para gerar bases até a terceira fila. A evolução dos computadores pessoais torna desnecessário o alto dispêndio na compra de uma workstation quando se pode efetuar este cálculo em um computador pessoal de última geração ao custo de menos de 20% de uma workstation. A necessidade de atualização da linguagem se deve ao fato de o programa ainda estar escrito em FORTRAN 77. Atualmente existem linguagens que podem se mostrar mais adequadas para o cálculos destas bases, tais como a linguagem C++, podendo tornar o cálculo destas bases mais ágil. De qualquer modo, a necessidade da produção de um novo programa atualizando sua linguagem e funções de integração podem fornecer resultados mais precisos e um menor tempo para o cálculo destas bases.

Os resultados obtidos para a energia eletrônica total e para a descrição geométrica de algumas moléculas mostram que os conjuntos de base obtidos neste trabalho são adequados e podem ser usados como alternativa aos demais conjuntos de base, exigindo um menor custo computacional. São necessários mais testes para verificar quais propriedades podem ser escritas com os conjuntos de base descritos neste trabalho e também se mostra necessário o cálculo das bases para a terceira fila.

Bibliografia

1. Roothaan, C.C.J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Reviews of Modern Physics**, 23,2,69-89,1951.
2. Shavitt, I. The Method of Configuration Interaction. In: Shaeffer III, H.F., Ed. , **Methods of Eletronic Structure Theory**, Plenum, New York, 1977.
3. Dunning, T.H. Gaussian-Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations.1. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. **Journal of Chemical Physics**, 90,2, 1007-1023,1989.
4. Frisch,M.J.,Pople,J.A., and Binkley,J.S.Self Consistent Molecular Orbital Methods.25.Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets. **Journal of Chemical Physics**,80,7,3256-3269,1984.
5. Raffenetti, R.C. General Contraction of Gaussian Atomic Orbitals-Core, Valence, Polarization, and Diffuse Basis Sets- Molecular Integral Evaluation. **Journal of Chemical Physics**,58,10,4452-4458,1973.
6. Barbosa, R.C. and Da Silva, A.B.F. A New Proposal for Discretization of the Griffin-Wheller- Hartree-Fock Equations. **Molecular Physics**,101,8,1073-1077,2003.
7. Davidson, E.R. & Silver,D.W., **Chem Phys.Lett.**,52,403,1977.
8. Dykstra,C.E. Ab Initio Calculation of the Structure and Property of Molecules. In: **Studies of Physical and Theoretical Chemistry**. Vol58, Elvieser, New York, 1988.
9. Mohallem, J.R. and Trisc, M. A case of Analytical Solution of the Griffin-Hill-Wheeler Equation- the Ground State of the Hydrogen Atom with a Gaussian generator Function. **Zeitschrift Fur Physic a-Hadrons Nuclei**,322,4, 535-537,1985

10. Mohallem, J.R., Dreizler R.M. and Trsic, M. A Griffin-Hill-Wheller Version of the Hartree-Fock Equations. **International Journal of Chemistry**, 45,55,1986.
11. Clementi, E. and Roetti, C., at **Data and Nuclei Data Tables**, 14, 177, 1974.
12. Slater, J.C. –**Phys. Rev.**, 36,57,1930
13. Griffin, J.J. and Wheeler, J.A. **Phys. Rev.**, 108,311, 1957
14. Hill, D.L. and Wheeler, J.A. **Phys. Rev.** 89,1102,1953
15. Giraud, B., Le Tourneux, J. and Osnes, E. **Annals of Physics**, 89,359,1975.
16. Mohallem, J.R. A Further Study on the Discretization of the Griffin-Hill-Wheller Equation. **Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters**, 3,4,339-344,1986.
17. Silver, D.M. and Nieuwpoort, W.C. Universal Atomic Basis Set **Chemical Physics Letters**, 57,3,412-422, 1978.
18. Da Silva, A.B.F. and Trsic, M. Universal Gaussian Slater Type Bases for Atoms H to Xe based on the Generator Coordinate Hartree-Fock Method. 2. Application of the Gaussian Basis to Neutral and Charged Diatomic Molecules. **Molecular Physics**, 78,5,1301-1307,1993.
19. Hehre, W.J., Ditchfie, R. and Pople, J.A. Self consistent molecular-orbital methods. 12. Further Extensions of Gaussian-Type basis sets for use in molecular – orbital studies of organic molecules. **Journal of Chemical Physics** 56,5,2257-&, 1972
20. Binkley, J.S., Pople, J.A. Self- Consistent Molecular-Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Basis-Sets for 1st. row Elements. **Journal of the American Chemical Society**, 102,3,939-947, 1980.
21. Reeves, C.M. and Fletcher, R. Use of Gaussian Functions in Calculation of wavefunctions of small molecules. 3. Orbital Basis and its effect on valence. **Journal of Chemical Physics**, 42,12,4073-&, 1965.
22. Bardo, R.D. and Ruedenbe, K. Even-Tempered Atomic Orbitals. 4. Atomic Orbital Exponents and Optimal Contractions of Gaussian

- Primitives for Hydrogen, Carbon and Oxygen in Molecules. **Journal of Chemical Physics**, 60, 3, 918-931, 1974.
23. Ruedenberg, K. Approximate Relation between Orbital SCF energies and Total SCF energy in Molecules. **Journal of Chemical Physics**, 66,1,375-376,1977.
 24. Feller, D.F. and Ruedenberg, K. Systematic- Approach to extended even- tempered orbital bases for atomic and molecular calculations. **Theoretica Chimica Acta**, 52,3, 231-251, 1979.
 25. Huzinaga, S. , Klobukowski, M. and Tatewaki, H. The well-tempered GTF Basis-sets and their applications in the SCF calculations on N-2 Co, Na-2 and P-2. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie**, 63, 7, 1812-1828, 1985.
 26. Hehre, W.J., Stewart, R.F. and Pople, J.A. Self Consistent Molecular Orbital Methods.I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. **Journal of Chemical Physics**, 51, 6, 2657-&, 1969.
 27. Galetti, D. and Toledo Piza,A. Numerical Treatment of Griffin-Hill-Wheeler Equation. **Physical Review C**, 17, 2, 774-776, 1978.
 28. Dunning, T.H. Gaussian Basis Sets for use in correlated molecular calculations 1. The atoms boron through neon and hydrogen. **Journal of Chemical Physics**, 90, 2, 1007-1023, 1989.
 29. Frisch, M.J. Pople, J.A. and Brinkley, J.S. Self consistent molecular-orbital methods.25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. **Journal of Chemical Physics**, 80,7,3265-3269, 1984.
 30. F.B., V.D. IBM Research report, RJ 945,1971.
 31. Dunning, T.H. Gaussian basis Functions for use in molecular calculations.1. Contraction of (9s5p) atomic basis sets for first row atoms. **Journal of Chemical Physics**, 53, 7, 2823-&, 1970.
 32. Raffenet, RC. General contraction of Gaussian atomic orbitals- core, valence, polarization, and diffuse basis sets- molecular integral evaluation. **Journal of Chemical Physics**, 58, 10, 4452-4458, 1973.
 33. Da Silva, A.B.F. Bases Universais Geradas pelo Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock e suas aplicações em cálculos e

- propriedades atômicas e moleculares. **Instituto de Química de São Carlos**, 1990.
34. Da Silva, A.B.F., Da Costa H.F.M. and Trsic, M. **Molecular Physics**, 68, 443, 1989.
35. Pople, J.A., Seeger, R. e Krishan, R., **Int. J. Quant. Chem. Symp.**, 11, 149, 1977.
36. Da Costa, H.F.M., Mohallem, J.R. and Trsic, M. **Química Nova**, 11, 41, 1988.
37. Bouten, M. and Van Leuven, P. Proc. **2nd. International Seminar on the Generator Coordinate Method for Nuclear Bound States and Reactions**. (Mol, 1975) Bruxels.
38. Pople, J.A. and Beveridge, D.L., Approximate Molecular Orbital Theory, **McGraw-Hill**, New York, 1969.
39. Clementi, E., Raimondi, D.L. and Reinhardt, W. **J. Chem Phys.**, 47, 1300, 1967.
40. Moller , C and Plesset, M.S. **Phys. Rev.** 46, 618, 1934.