



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

Procedimentos Estocásticos Aplicados a Problemas em
Estrutura Eletrônica. O método *Hartree-Fock-Generalized
Simulated Annealing*.

Micael Dias de Andrade

2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Procedimentos Estocásticos Aplicados a Problemas em
Estrutura Eletrônica. O método *Hartree-Fock-Generalized
Simulated Annealing*.

Micael Dias de Andrade

Orientador: Prof. Dr. Luiz Augusto Carvalho Malbouisson

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
da Universidade Federal da Bahia para a
obtenção do título de Mestre em Física.

Salvador - 2006

A dissertação de Mestrado intitulada "Procedimentos Estocásticos Aplicados a Problemas em Estrutura Eletrônica. O método *Hartree-Fock-Generalized Simulated Annealing*." de autoria de Micael Dias de Andrade foi aprovada:

Prof. Dr. Luiz Augusto Carvalho Malbouisson
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Antônio Moreira de Cerqueira Sobrinho
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. José Nicodemos Teixeira Rabelo
Universidade Federal de Goiás

Abstract

The present work develops a sthocastical methodology to investigate the real Hartree-Fock (HF) problem in its restrict and non-restricted forms, and the geometry optimization in these problems, named here HF/HF_g-GSA algorithms. These algorithms are direct minimization procedures based on the *Generalized Simmulated Annealing* method, so that do not need solving first-order (necessary) extreme conditions equations and do not use occupations-orbital rules. In principle, these algorithms assume the achievement of the functional absolute minimum. In addition to the $LCAO$ expansion coefficients, in the HF_g-GSA problem, the molecular conformation variables are introduced as independent arguments of the *cost function*.

The $HF-GSA$ procedure was tested in the following cases: calculations of the HF ground state of the H_2 , LiH , BH , CH^+ , Li_2 , OH^- , FH , CO , N_2 , BeH_2 , CH_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 , $HCHO$, CH , NH , NH_2 , OH and O_2 systems using the bases $STO-6G$, DZ , TZ and DZp in the experimental geometries; calculation of the total energy curves as function of the interatomic distances for the systems LiH^+ , LiH , LiH^- , BH , OH^- , FH and CO using the DZp basis. The HF_g-GSA procedure was tested in geometry optimization of the H_2 , LiH , BH , CH^+ , Li_2 , OH^- , FH , CO , CH , NH , OH and O_2 in $STO-6G$ basis, H_2 , LiH , BH , CH^+ , OH^- , FH , CO , CH , NH and OH in the DZ basis; H_2 , LiH , BH and FH in the DZp basis.

All results were compared with calculus carried out with the self-consistant field (SCF) method and with the analitical gradient method for the optimization of geometry. In all cases where the SCF and the analitical gradient methods did not converge, the HF/HF_g-GSA algorithms achieved the Hartree-Fock ground state and the geometry.

Resumo

Neste trabalho é desenvolvida uma metodologia estocástica para tratar o problema Hartree-Fock (HF) real, nas suas formas Restrita e Não-Restrita, e a otimização de geometria nesses dois problemas, os algoritmos HF/HF_g - GSA . Esses algoritmos são procedimentos de minimização direta do funcional Hartree-Fock, baseados no *Generalized Simulated Annealing* e assim, não resolvem equações de condição necessária de extremos nem utilizam regras de ocupação orbital. Eles garantem, em princípio, a obtenção do mínimo absoluto do funcional. No algoritmo HF_g - GSA introduz-se as variáveis conformacionais moleculares como argumentos da *função custo*, adicionalmente aos coeficientes da expansão $LCAO$.

O procedimento HF - GSA foi testado nos seguintes problemas: cálculo do estado fundamental HF dos sistemas H_2 , LiH , BH , CH^+ , Li_2 , OH^- , FH , CO , N_2 , BeH_2 , CH_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 , $HCHO$, CH , NH , NH_2 , OH e O_2 usando as bases $STO-6G$, DZ , TZ e DZp nas geometrias experimentais; cálculo das curvas de energia total em função das distâncias interatômicas dos sistemas LiH^+ , LiH , LiH^- , BH , OH^- , FH e CO , na base DZp . O procedimento HF_g - GSA foi testado nas otimizações de geometrias dos seguintes sistemas: H_2 , LiH , BH , CH^+ , Li_2 , OH^- , FH , CO , CH , NH , OH e O_2 na base $STO-6G$; H_2 , LiH , BH , CH^+ , OH^- , FH , CO , CH , NH e OH na base DZ ; H_2 , LiH , BH e FH na base DZp .

Todos os resultados foram comparados com cálculos efetuados com o método auto-consistente SCF e o método de gradientes analíticos para otimização de geometria. Em todos os casos em que os métodos SCF e de gradientes analíticos não convergiram os algoritmos HF/HF_g - GSA obtiveram o estado fundamental Hartree-Fock e a geometria.

Agradecimentos

A Deus por ter-me permitido concluir mais um capítulo da história de minha vida.

Ao Professor Luiz Malbouisson pela sua excelência como orientador e como amigo.

Aos Professores Kleber Mundim e Marco Chaer Nascimento pelas discussões e pela boa-vontade.

Aos Professores Cláudio Amorim e Clícia S. de Castro pela acolhida no Laboratório de Computação Paralela, COPPE-UFRJ.

Ao Professor Raimundo Muniz pelo código computacional para cálculo da projeção de spin.

Aos colegas do mestrado pelas discussões científicas, tecnológicas, políticas e tro-nianas.

Ao eterno amigo Filipe Leão pela convivência agradável e engrandecedora.

Aos grandes amigos Léo Cabeção e Aristonranks (*in memoriam*) por terem me apresentado à vida boêmia e aos, sempre presentes, amigos Bené, Darlan, Laécio e Léo Xis por não me deixarem sair dela.

Aos inolvidáveis amigos da graduação Alan Just Head, Madaya, Milena, Sonilha e Sandro Azuado por terem feito parte da minha vida.

Aos meus pais Raimundo e Adnólia, aos meus avós Daniel e Narcisa e à minha querida irmãzinha Hérica, por formarem essa família tão maravilhosa que, por sorte, é a minha.

À Mara, definitivamente a melhor namorada do mundo.

(Bolsa CAPES)

"Passarinho que come pedra..."

Provérbio popular

À minha família
que sempre foi meu porto seguro
nas tormentas da vida.

Índice

Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	ix
Introdução	1
1 O Método Hartree-Fock	3
1.1 Introdução	3
1.2 A Separação dos Movimentos Eletrônico e Nuclear. A Aproximação de Born-Oppenheimer	4
1.3 O Problema Eletrônico	7
1.4 O Problema Hartree-Fock	10
1.4.1 O Problema <i>HF</i> Restrito	12
1.4.2 O Problema <i>HF</i> Não-Restrito	14
1.5 O Problema <i>HF</i> em termos de uma Base de Funções Atômicas	16
1.5.1 A Aproximação <i>LCAO</i> de Roothaan do Problema <i>RHF</i>	17
1.5.2 A Aproximação <i>LCAO</i> para o Problema <i>UHF</i> de Pople e Nesbet	20
1.5.3 O Método <i>LCAO-SCF</i> de resolução da Equação <i>HF</i>	22
Aceleradores de Convergência	23
1.6 Otimização de Geometria a Nível <i>HF</i>	25
1.7 Considerações Finais	29
1.7.1 Outros Métodos Aproximativos.	29
1.7.2 Desenvolvimentos recentes nas Teorias Orbitais. O Método do Orbital Eletrônico-Nuclear	30
2 Os Algoritmos <i>HF/HF_g-GSA</i>	34
2.1 Introdução	34
2.2 Não-Linearidade da Equação <i>HF</i>	35
2.3 O Método Estocástico GSA	36
2.3.1 As funções $T_{q_v}(t)$, $g_{q_v}(\Delta\mathbf{C})$ e $A_{acc}(T(t))$	40
2.4 O Procedimento Estocástico <i>GSA</i> aplicado ao Problema <i>HF</i>	44
2.4.1 O Algoritmo HF-GSA	44

2.4.2	O Algoritmo de Otimização de Geometria HF_g -GSA	45
2.4.3	Algumas observações	47
3	Resultados	51
3.1	Introdução	51
3.2	Cálculos HF/HF_g -GSA	52
3.3	Comportamento de Convergência dos Algoritmos HF/HF_g -GSA	64
4	Conclusões e Perspectivas	100
A	Prova da linearidade e hermiticidade dos operadores \hat{J}_k e \hat{K}_k	104
B	Obtenção da Expressão de g_{q_v}	106
C	Limite de A_{acc} para $q_a \rightarrow 1$	110
D	Limites de $T(t)$ para $q_v \rightarrow 1$ e $q_v \rightarrow 2$	111
E	Prova da Convergência para o Mínimo Absoluto	112
F	Tabelas	114
	Bibliografia	130

Lista de Figuras

2.1	$Temperatura \times$ número de ciclos.	41
2.2	$g_{qv} \times \Delta C$	42
2.3	$g_{qv} \times T_{qv}$	42
2.4	$A_{acc} \times q_a$	43
2.5	$A_{acc} \times T_{qv}$	43
2.6	Fluxograma do algoritmo $HF-GSA$	49
2.7	Fluxograma do algoritmo HF_g-GSA	50
3.1	Cálculo RHF da curva de dissociação da molécula LiH utilizando a base DZp.	59
3.2	Cálculo RHF da curva de dissociação da molécula BH utilizando a base DZp.	59
3.3	Cálculo RHF da curva de dissociação da molécula OH^- utilizando a base DZp.	60
3.4	Cálculo RHF da curva de dissociação da molécula FH utilizando a base DZp.	60
3.5	Detalhe ampliado da curva de dissociação da molécula FH . Cálculo RHF realizado utilizando a base DZp.	61
3.6	Cálculo RHF da curva de dissociação da molécula CO utilizando a base DZp.	61
3.7	Cálculo UHF da curva de dissociação da molécula LiH utilizando a base DZp.	62
3.8	Cálculo UHF da curva de dissociação da molécula LiH^- utilizando a base DZp.	62
3.9	Cálculo UHF da curva de dissociação da molécula LiH^+ utilizando a base DZp.	63
3.10	Cálculos RHF-GSA da molécula H_2 usando a base DZp com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$	67
3.11	Cálculos RHF-GSA da molécula H_2 usando a base DZp com $q_a = 1.0$ e $T = 100$	68
3.12	Cálculos RHF-GSA da molécula H_2 usando a base DZp com $q_a = 1.5$ e $T = 100$	69
3.13	Cálculos RHF-GSA da molécula LiH usando a base TZ com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$	70
3.14	Cálculos RHF-GSA da molécula LiH usando a base TZ com $q_a = 1.0$ e $T = 100$	71
3.15	Cálculos RHF-GSA da molécula LiH usando a base TZ com $q_a = 1.5$ e $T = 100$	72
3.16	Cálculos RHF-GSA da molécula BH usando a base DZ com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 50$	73
3.17	Cálculos RHF-GSA da molécula BH usando a base DZ com $q_a = 1.0$ e $T = 50$	74
3.18	Cálculos RHF-GSA da molécula BH usando a base DZ com $q_a = 1.5$ e $T = 50$	75
3.19	Cálculos RHF-GSA da molécula BH usando a base DZ com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$	76
3.20	Cálculos RHF-GSA da molécula BH usando a base DZ com $q_a = 1.0$ e $T = 100$	77

3.21	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>BH</i> usando a base DZ com $q_a = 1.5$ e $T = 100$.	78
3.22	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>BH</i> usando a base DZ com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 150$.	79
3.23	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>BH</i> usando a base DZ com $q_a = 1.0$ e $T = 150$.	80
3.24	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>BH</i> usando a base DZ com $q_a = 1.5$ e $T = 150$.	81
3.25	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>FH</i> usando a base STO-6G com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.	82
3.26	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>FH</i> usando a base STO-6G com $q_a = 1.0$ e $T = 100$.	83
3.27	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>FH</i> usando a base STO-6G com $q_a = 1.5$ e $T = 100$.	84
3.28	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula H_2 na base DZp. $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.	85
3.29	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula H_2 na base DZp. $q_a = 1.0$ e $T = 100$.	85
3.30	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula H_2 na base DZp. $q_a = 1.5$ e $T = 100$.	86
3.31	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula <i>LiH</i> na base TZ. $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.	86
3.32	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula <i>LiH</i> na base TZ. $q_a = 1.0$ e $T = 100$.	87
3.33	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula <i>LiH</i> na base TZ. $q_a = 1.5$ e $T = 100$.	87
3.34	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ. $A_{acc} = 0.0$ e $T = 50$.	88
3.35	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ. $q_a = 1.0$ e $T = 50$.	88
3.36	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ. $q_a = 1.5$ e $T = 50$.	89
3.37	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ. $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.	89
3.38	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ. $q_a = 1.0$ e $T = 100$.	90
3.39	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ. $q_a = 1.5$ e $T = 100$.	90
3.40	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ. $A_{acc} = 0.0$ e $T = 150$.	91
3.41	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ. $q_a = 1.0$ e $T = 150$.	91
3.42	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ. $q_a = 1.5$ e $T = 150$.	92
3.43	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula <i>FH</i> na base STO-6G. $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.	92

3.44	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula FH na base STO-6G. $q_a = 1.0$ e $T = 100$	93
3.45	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula FH na base STO-6G. $q_a = 1.5$ e $T = 100$	93
3.46	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula OH^- na base DZ.	94
3.47	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula $HCHO$ na base DZp.	94
3.48	Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula NH_3 na base TZ.	95
3.49	Perfil da convergência do cálculo UHF-GSA da molécula NH na base DZ.	95
3.50	Perfil da convergência do cálculo UHF-GSA da molécula CH na base TZ.	96
3.51	Perfil da convergência do cálculo UHF-GSA da molécula NH_2 na base DZp.	96
3.52	Perfil da convergência do cálculo RHF _{<i>g</i>} -GSA da molécula CH^+ na base DZ.	97
3.53	Perfil da convergência do cálculo RHF _{<i>g</i>} -GSA da molécula CO na base DZ.	97
3.54	Perfil da convergência do cálculo RHF _{<i>g</i>} -GSA da molécula Li_2 na base STO-6G.	98
3.55	Perfil da convergência do cálculo UHF _{<i>g</i>} -GSA da molécula O_2 na base STO-6G.	98
3.56	Perfil da convergência do cálculo UHF _{<i>g</i>} -GSA da molécula OH na base DZ.	99
3.57	Perfil da convergência do cálculo UHF _{<i>g</i>} -GSA da molécula CH na base DZp.	99

Lista de Tabelas

3.1	Geometrias e Simetrias de Ponto e Spin.	55
3.2	Energias totais obtidas pelo método <i>RHF-GSA</i>	56
3.3	Energias totais obtidas pelo método <i>UHF-GSA</i>	57
3.4	Energias e distâncias de equilíbrio obtidas pelo método <i>HF_g</i> e pelo método dos Gradientes Analíticos na base STO-6G.	57
3.5	Energias e distâncias de equilíbrio obtidas pelo método <i>HF_g</i> e pelo método dos Gradientes Analíticos na base DZ.	58
3.6	Energias e distâncias de equilíbrio obtidas pelo método <i>HF_g</i> e pelo método dos Gradientes Analíticos na base DZp.	58
3.7	Melhores convergências dos cálculos RHF-GSA das moléculas <i>H₂</i> , <i>LiH</i> , <i>BH</i> e <i>FH</i> utilizando as bases DZp, TZ, DZ e STO-6G, respectivamente.	66
F.1	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>H₂</i> na base DZp com $A_{acc} = 0$ e $T = 100$. . .	115
F.2	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>H₂</i> na base DZp com $q_a = 1.0$ e $T = 100$. . .	116
F.3	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>H₂</i> na base DZp com $q_a = 1.5$ e $T = 100$. . .	116
F.4	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>LiH</i> na base TZ com $A_{acc} = 0$ e $T = 100$. . .	117
F.5	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>LiH</i> na base TZ com $q_a = 1.0$ e $T = 100$. . .	117
F.6	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>LiH</i> na base TZ com $q_a = 1.5$ e $T = 100$. . .	118
F.7	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 50$. . .	118
F.8	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ com $q_a = 1.0$ e $T = 50$. . .	119
F.9	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ com $q_a = 1.5$ e $T = 50$. . .	120
F.10	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$. .	121
F.11	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ com $q_a = 1.0$ e $T = 100$. . .	122
F.12	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ com $q_a = 1.5$ e $T = 100$. . .	123
F.13	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 150$. .	124
F.14	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ com $q_a = 1.0$ e $T = 150$. . .	125
F.15	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>BH</i> na base DZ com $q_a = 1.5$ e $T = 150$. . .	126
F.16	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>FH</i> na base STO-6G com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$	127
F.17	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>FH</i> na base STO-6G com $q_a = 1.0$ e $T = 100$. .	128
F.18	Cálculos RHF-GSA da molécula <i>FH</i> na base STO-6G com $q_a = 1.5$ e $T = 100$. .	129

Introdução

O Método Hartree-Fock é um importante esquema aproximativo variacional para o estudo de estrutura eletrônica de átomos e moléculas. Um aspecto central das equações básicas deste método, as equações Hartree-Fock, é a não-linearidade, o que implica na possibilidade de existência de múltiplas soluções Hartree-Fock para um dado problema e, em particular, na possibilidade de múltiplos mínimos. As equações Hartree-Fock são equações de condição necessária para a ocorrência de extremos do funcional Hartree-Fock. Elas constituem um sistema de equações integro-diferenciais acopladas sem solução analítica e, em termos de uma base de funções, formam um sistema de equações algébricas polinomiais não-lineares. Desta forma, a determinação do mínimo absoluto do funcional Hartree-Fock, que é a solução da equação Hartree-Fock que, nesse nível de aproximação, melhor representa o estado fundamental do sistema, no que concerne à energia eletrônica, pode ser uma tarefa de difícil consecução.

Metodologias usuais para tratar problemas de otimização baseadas na resolução de equações de condição necessária não-lineares, não podem garantir a obtenção do mínimo absoluto.

Neste trabalho apresentamos uma metodologia estocástica baseada no *Generalized Simulated Annealing*, os algoritmos *HF/HF_g-GSA*, para a obtenção do mínimo absoluto dos problemas Hartree-Fock-Restrito, Não-Restrito e para a otimização de geometria nesses dois problemas.

O trabalho está estruturado em quatro capítulos e seis apêndices. No Capítulo 1 são apresentados os métodos Hartree-Fock-Restrito e Não-Restrito e uma descrição do método dos gradientes analíticos para otimização de geometria nesses dois problemas. No

Capítulo 2 são apresentados os algoritmos *HF/HF_g-GSA*. No Capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos com essa nova metodologia Hartree-Fock estocástica e o Capítulo 4 é dedicado às conclusões e perspectivas deste trabalho.

O conjunto dos apêndices contém desenvolvimentos matemáticos e resultados para auxiliar o entendimento de pontos diversos do texto principal. O primeiro Apêndice mostra a linearidade e hermiticidade dos operadores coulombiano e de troca, \hat{J}_l^μ e \hat{K}_l^μ . No Apêndice B é obtida a forma da função de distribuição de visitação do método *Generalized Simulated Annealing*. No Apêndice C calcula-se o limite da função probabilidade de aceitação do algoritmo *Generalized Simulated Annealing* que reproduz a função probabilidade de aceitação dos algoritmos *Classical Simulated Annealing* e *Fast Simulated Annealing*. No Apêndice D calcula-se os limites da função *temperatura* do algoritmo *Generalized Simulated Annealing* que reproduzem as funções *temperatura* dos algoritmos *Classical Simulated Annealing* e *Fast Simulated Annealing*. No Apêndice E é apresentada a prova de convergência para o mínimo absoluto do método *Generalized Simulated Annealing* e no Apêndice F é apresentado um conjunto de tabelas relativas a alguns processos de convergência com o algoritmo *RHF-GSA*.

Capítulo 1

O Método Hartree-Fock

1.1 Introdução

Neste capítulo é feita uma apresentação geral do método Hartree-Fock, método importante no estudo dos problemas em estrutura eletrônica. A Seção 1.2 introduz a separação dos movimentos eletrônico e nuclear, necessária à formulação do problema eletrônico, definindo a aproximação de Born-Oppenheimer, ponto de partida para a formulação do método do orbital molecular. Na Seção 1.3, define-se o problema variacional eletrônico e, na Seção 1.4, formula-se o problema Hartree-Fock nos casos Restrito e Não-Restrito. Na Seção 1.5 introduz-se a descrição do problema Hartree-Fock em termos de uma base de funções atômicas e o método do campo auto-consistente de resolução da equação Hartree-Fock com um comentário sobre alguns aceleradores de convergência. A Seção 1.6 resume um procedimento de otimização de geometria a nível Hartree-Fock usado neste trabalho em cálculos comparativos. Na última seção são feitos comentários a cerca de outros métodos aproximativos e são apresentados desenvolvimentos recentes em teorias de orbital molecular.

1.2 A Separação dos Movimentos Eletrônico e Nuclear. A Aproximação de Born-Oppenheimer

Dentro da mecânica quântica não-relativística, o estudo dos estados estacionários de um sistema atômico-molecular é um problema de interesse, tanto pelos aspectos físico-teóricos envolvidos como pelos resultados vinculados à atual produção de tecnologias. Este é um problema de muitas partículas não-idênticas interagentes de difícil solução e cujo tratamento demanda métodos aproximativos em diversos níveis. Usualmente, inicia-se o tratamento desse problema realizando-se uma separação dos movimentos eletrônico e nuclear a partir da introdução de representações específicas, como por exemplo, as separações adiabática e diabática, cujos aspectos formais são delineados sucintamente no que segue.

Os estados estacionários de um sistema molecular satisfazem a equação estacionária de Schrödinger,

$$\hat{H}_{mol} \Omega_\xi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle = E_\xi \Omega_\xi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle \quad (1.1)$$

onde \mathbf{r} , \mathbf{R} indicam os conjuntos das coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente, $\Omega_\xi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle$ é o vetor de estado¹ que descreve o ξ -ésimo estado estacionário, E_ξ é a energia do estado $\Omega_\xi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle$ e \hat{H}_{mol} é o operador hamiltoniano do sistema molecular com N núcleos e n elétrons,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{mol} &= -\hbar^2 \sum_{\alpha}^N \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i\alpha}^{n,N} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \\ &+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha < \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &= -\hbar^2 \sum_{\alpha}^N \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (1.2)$$

Na equação (1.2) as cinco parcelas são, da esquerda para a direita, a energia cinética dos núcleos, a energia cinética dos elétrons, a energia de interação entre os elétrons e os núcleos, a energia de interação entre os núcleos e a energia de interação entre os elétrons.

A determinação dos autovetores, $\Omega_\xi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle$ e seus correspondentes autovalores E_ξ , pela via de resolução da equação (1.1), é dificultada em geral pela existência de termos a

¹Os termos vetor de estado, função de estado e ket serão usados de forma equivalente ao longo deste trabalho.

duas partículas em \widehat{H}_{mol} e pela não-identidade das partículas constituintes do sistema. Uma abordagem para estudar as soluções da equação (1.1) consiste em escrever o vetor de estado $|\Omega_\xi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ em termos de vetores de estado eletrônicos e nucleares, transformando a equação original em um sistema de equações envolvendo esses vetores de estado. Duas formas usuais são as expansões Adiabática e Diabática. Na forma Adiabática faz-se

$$|\Omega_\xi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \Theta_k(\mathbf{R}) |\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$$

onde os kets $|\Theta_k(\mathbf{R})\rangle$ e $|\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$ satisfazem as condições de ortonormalidade

$$\langle \Theta_{k'} | \Theta_k \rangle_{\mathbf{R}} = \delta_{k', k} \quad \text{e} \quad \langle \Psi_{k'} | \Psi_k \rangle_{\mathbf{r}}^{\forall \mathbf{R}} = \delta_{k', k} ; k, k' = 0, \dots, \infty \quad .$$

Com esta forma para $|\Omega_\xi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ a equação (1.1) desdobra-se no equivalente sistema de equações,

$$\begin{aligned} & \left[-\hbar^2 \sum_{\alpha}^N \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \mathcal{E}_k(\mathbf{R}) - E_{\xi} \right] \Theta_k(\mathbf{R}) = \\ & = \sum_{k'=0}^{\infty} \sum_{\alpha}^N \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[2 \langle \Psi_{k'} | \nabla_{\alpha} \Psi_k \rangle_{\mathbf{r}} \cdot \nabla_{\alpha} + \langle \Psi_{k'} | \nabla_{\alpha}^2 \Psi_k \rangle_{\mathbf{r}} \right] \Theta_k(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (1.3)$$

para $k = 0, \dots, \infty$, e com os kets $|\Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ satisfazendo a equação

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \mathcal{E}_k(\mathbf{R}) \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.4)$$

O sistema de equações (1.3) e (1.4) define a chamada *Separação Adiabática*. Na forma Diabática faz-se

$$|\Omega_\xi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \Xi_k(\mathbf{R}) |\Phi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)\rangle$$

onde os kets $|\Xi_k(\mathbf{R})\rangle$ e $|\Phi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)\rangle$ satisfazem as condições de ortonormalidade,

$$\langle \Xi_{k'} | \Xi_k \rangle_{\mathbf{R}} = \delta_{k', k} \quad \text{e} \quad \langle \Phi_{k'} | \Phi_k \rangle_{\mathbf{r}}^{\mathbf{R}_0} = \delta_{k', k} ; k, k' = 0, \dots, \infty \quad ,$$

sendo \mathbf{R}_0 uma configuração nuclear particular, e a equação (1.1) desdobra-se no equivalente sistema de equações,

$$\left[-\hbar^2 \sum_{\alpha}^N \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \mathcal{E}_k(\mathbf{R}_0) + \sum_{k'=0}^{\infty} \langle \Phi_{k'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \{ V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - V(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \} | \Phi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \rangle \right] \Xi_k(\mathbf{R}) = E_{\xi} \Xi_k(\mathbf{R}) \quad (1.5)$$

com $k = 0, \dots, \infty$ e com os kets $|\Phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)\rangle$ satisfazendo a equação

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \right] \Phi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) = \mathcal{E}_k(\mathbf{R}_0) \Phi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \quad (1.6)$$

O sistema de equações (1.5) e (1.6) define a chamada *Separação Diabática*.

A partir destes sistemas de equações pode-se formular esquemas aproximativos diversos, como por exemplo, dentro da separação adiabática, define-se a aproximação adiabática e a aproximação de Born-Oppenheimer. A aproximação adiabática é formalmente equivalente a desprezar nas equações (1.3) os termos $k \neq k'$ e os termos $\langle \Psi_k, \nabla_{\alpha} \Psi_k \rangle_{\mathbf{r}}$, donde as equações da separação adiabática resultam no seguinte sistema de equações

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \mathcal{E}_k(\mathbf{R}) \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

$$\left\{ -\sum_{\alpha}^N \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} [\nabla_{\alpha}^2 + \langle \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \nabla_{\alpha}^2 \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}}] + \mathcal{E}_k(\mathbf{R}) \right\} \Theta_k(\mathbf{R}) = E_k \Theta_k(\mathbf{R}) ;$$

A aproximação de Born-Oppenheimer é mais drástica, desprezando também, nas equações (1.3), os termos $\langle \Psi_k, \nabla_{\alpha}^2 \Psi_k \rangle_{\mathbf{r}}$, donde as equações da aproximação adiabática reduzem-se a

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \mathcal{E}_k(\mathbf{R}) \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.7)$$

$$\left\{ -\hbar^2 \sum_{\alpha}^N \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \mathcal{E}_k(\mathbf{R}) \right\} \Theta_k(\mathbf{R}) = E_k \Theta_k(\mathbf{R}) \quad (1.8)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer é em geral o ponto de partida para a determinação da estrutura eletrônica dos sistemas moleculares. Nessa aproximação o vetor de estado $|\Omega_{\xi}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ é dado pelo produto $\Theta_k(\mathbf{R}) |\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$ [1, 2]. No cálculo do movimento eletrônico, a partir da equação (1.7), os núcleos atômicos são assumidos como partículas clássicas em repouso e a parte eletrônica, $|\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$, do estado estacionário molecular $|\Omega_{\xi}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$, depende

parametricamente da configuração nuclear \mathbf{R} . A partir das soluções do problema eletrônico a parte nuclear, $\Theta_k(\mathbf{R})$, de $\Omega_\xi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ pode ser então determinada resolvendo-se a equação (1.8) em vários níveis de aproximação para a função $\mathcal{E}_k(\mathbf{R})$. As superfícies $\mathcal{E}_k(\mathbf{R})$ são obtidas através de processos de ajuste a partir dos cálculos *ab initio* do problema eletrônico para um conjunto representativo de configurações \mathbf{R} do problema tratado. Em geral é necessário determinar as energias $\mathcal{E}_k(\mathbf{R})$ com grande acurácia para obter-se uma descrição correta do movimento nuclear.

1.3 O Problema Eletrônico

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer pode-se formular o problema eletrônico para um sistema molecular definindo, a partir da equação (1.1), um hamiltoniano sem termos de spin em unidades atômicas (a.u.)² e a equação para os estados estacionários do sistema eletrônico molecular, isto é,

$$\hat{H}_{tot} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_{i\alpha}^{n,N} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{\alpha<\beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}$$

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_{ele} + \sum_{\alpha<\beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (1.9)$$

$$\hat{H}_{ele} \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \mathcal{E}_k \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.10)$$

$\hat{H}_{ele}, \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e $\mathcal{E}_k(\mathbf{R})$ dependem parametricamente da geometria molecular, \mathbf{R} , \mathcal{E}_k é a energia eletrônica do autoestado $\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e as equações (1.9) e (1.10) são as equações gerais dos problemas de estrutura eletrônica.

O espaço de estados de um sistema composto \mathcal{AB} , \mathcal{F}_{AB} , é o produto tensorial dos espaços de estados dos sistemas componentes \mathcal{A} e \mathcal{B} , isto é, $\mathcal{F}_A \otimes \mathcal{F}_B$ [3]. Assim, os estados ligados de um sistema de n partículas idênticas são vetores pertencentes ao espaço produto tensorial dos espaços de estados ligados de cada uma das partículas constituintes do sistema, $\mathcal{F}_{12\dots n} = \mathcal{F}_1 \otimes \mathcal{F}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{F}_n$, onde $\mathcal{F}_1 \equiv \mathcal{F}_2 \equiv \dots \equiv \mathcal{F}_n$. Desde que o grupo \mathbf{S}_n

²Massa: $m_e = 1 \text{ u.a.} = 9,1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$; carga: $e = 1 \text{ u.a.} = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$; comprimento: $a_0 = 1 \text{ Bohr} = 5,2918 \times 10^{-11} \text{ m}$; energia: $E_h = 1 \text{ hartree} = 4,3598 \times 10^{-18} \text{ J}$; momento angular: $\hbar = 1 \text{ u.a.} = 1,054572 \times 10^{-34} \text{ J.s}$; constante de Coulomb: $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1 \text{ u.a.} = 8,9877 \times 10^9 \frac{\text{N.m}^2}{\text{C}^2}$

das permutações do conjunto $\{1, \dots, n\}$ é um sub-grupo do grupo de \widehat{H}_{ele} , os autoestados de \widehat{H}_{ele} devem pertencer a uma das representações irredutíveis deste sub-grupo [4]. Em particular, para um sistema de elétrons (partículas com spin semi-inteiro) o espaço dos estados acessíveis do sistema é o subespaço de representação anti-simétrico, \mathcal{F}_A , do espaço produto $\mathcal{F}_{12\dots n}$ [5]. A base do subespaço \mathcal{F}_A é constituída por todos os produtos anti-simetrizados de n diferentes vetores da base do espaço de estados do problema a 1-elétron. No problema eletrônico molecular, as funções de estado a 1-elétron, que constituem a base do espaço a 1-elétron, são denominadas spin-orbitais moleculares ($MSO's$)³. Na formulação não-relativística do problema (na representação de coordenadas) os $MSO's$ podem ser dados como um produto de uma função das coordenadas espaciais por uma função da coordenada de spin. Assim define-se

$$\psi_k(\mathbf{r}, s) \rangle = \varphi_k(\mathbf{r}) \rangle \eta(s) \rangle \quad , \quad (1.11)$$

onde $\varphi_k(\mathbf{r}) \rangle$ é denominado orbital molecular (MO)⁴ e $\eta(s) \rangle$ é uma das autofunções de spin $\alpha(s) \rangle$ ou $\beta(s) \rangle$. Os vetores da base do subespaço anti-simétrico \mathcal{F}_A são obtidos aplicando o operador de anti-simetrização

$$\widehat{A} = \frac{1}{n!} \sum_p (-1)^{\sigma_p} \widehat{P} \quad , \quad (1.12)$$

em cada um dos produtos de n diferentes kets a 1-elétron da base do espaço \mathcal{F}_i , isto é,

$$\sqrt{n!} \widehat{A} [\psi_i^1 \rangle \psi_j^2 \rangle \dots \psi_l^n \rangle] = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_p (-1)^{\sigma_p} \widehat{P} [\psi_i^1 \rangle \psi_j^2 \rangle \dots \psi_l^n \rangle] \equiv \Psi_{ij \dots l} \rangle \quad (1.13)$$

onde $\psi_k^p \rangle = \varphi_k(\mathbf{r}_p) \rangle \eta(s_p) \rangle$. Na equação (1.12), \widehat{P} é o operador que faz permutações entre coordenadas eletrônicas (os superescritos $1, 2, \dots, n$) e σ_p sua paridade [6]. Os vetores de estado $\Psi_{ij \dots l} \rangle$ definidos na equação (1.13) são determinantes em cujas colunas estão os $MSO's$ i, j, \dots, l ,

$$\sqrt{n!} \widehat{A} [\psi_i^1 \rangle \psi_j^2 \rangle \dots \psi_l^n \rangle] = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_i^1 \rangle & \psi_j^1 \rangle & \dots & \psi_l^1 \rangle \\ \psi_i^2 \rangle & \psi_j^2 \rangle & \dots & \psi_l^2 \rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_i^n \rangle & \psi_j^n \rangle & \dots & \psi_l^n \rangle \end{vmatrix} \quad (1.14)$$

³Do inglês: Molecular Spin-Orbital

⁴Do inglês: Molecular Orbital

e são conhecidos como determinantes de Slater. O fator $\sqrt{n!}$, a esquerda de \hat{A} , é um fator de normalização. Que o conjunto de vetores definidos nas equações (1.13) e (1.14) constitui uma base do subespaço anti-simétrico \mathcal{F}_A pode ser visto da seguinte maneira: desde que os kets $|\psi_i\rangle$ formam um conjunto infinito e enumerável de autofunções (estados ligados) de um problema a 1-elétron e podem ser escolhidos ortonormalizados, o conjunto das funções anti-simétricas $|\Psi_{ij\dots l}\rangle$ construídas a partir deles, de acordo com a equação (1.13), também constitui um conjunto infinito e enumerável (dimensão do espaço \mathcal{F}_A) de funções ortogonais, satisfazendo as condições de contorno dos estados ligados. Os estados estacionários do problema eletrônico, $|\Psi_k\rangle$, definidos na equação (1.10) podem assim ser escritos como

$$|\Psi_k\rangle = \sum_{ij\dots l} C_{ij\dots l}^k |\Psi_{ij\dots l}\rangle \quad (1.15)$$

Na determinação dos estados estacionários, uma dificuldade de resolução da equação (1.10) origina-se no termo de interação entre os elétrons. Métodos aproximativos são necessários para obter as funções de estado $|\Psi_k\rangle$. Um importante procedimento aproximativo em mecânica quântica é o método variacional. Mostra-se, na mecânica quântica, que a equação de movimento estacionária de Schrödinger é uma equação de condição necessária para a ocorrência de extremos do funcional energia [7]. Neste caso, o funcional energia eletrônica, definido no espaço de estados do sistema eletrônico, \mathcal{F}_A , e os estados estacionários são assim os pontos de extremo deste funcional. Pode-se formular então o problema da determinação dos estados estacionários eletrônicos ligados como um problema variacional de fronteiras fixas ($|\Psi\rangle \rightarrow 0$ se $r \rightarrow \infty$) com condições subsidiárias, como segue: encontrar os pontos de extremos do funcional $\mathcal{E}[|\Psi\rangle] = \langle \Psi | \hat{H}_{ele} | \Psi \rangle$ com a condição $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ e $|\Psi\rangle \in \mathcal{F}_A$. Este problema é resolvido com o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, isto é, define-se um novo funcional

$$\mathcal{E}'[|\Psi\rangle] = \langle \Psi | \hat{H}_{ele} | \Psi \rangle - \lambda G[|\Psi\rangle] \quad ; \quad G[|\Psi\rangle] = \langle \Psi | \Psi \rangle - 1 = 0 \quad (1.16)$$

e resolve-se a equação de condição necessária para a ocorrência de extremos [8],

$$\delta \mathcal{E}' = \delta [\mathcal{E} - \lambda G] = 0 \quad (1.17)$$

Pode-se introduzir nos problemas de estrutura eletrônica diversos esquemas aproximativos variacionais delimitando-se subdomínios (classes de funções) \mathcal{L} , no domínio de definição,

\mathcal{F}_A , do funcional energia eletrônica e formulando nesses subdomínios problemas variacionais específicos. Para exemplificar, consideremos três procedimentos aproximativos variacionais usuais em estrutura eletrônica, o método Hartree-Fock (*HF*), o método de interação de configurações (*CI*)⁵ e o método multi-configuracional auto-consistente (*MCSCF*)⁶. No método *HF* o subdomínio \mathcal{L} é a classe de funções constituída por monodeterminantes, cuja forma é dada nas equações (1.13) e (1.14). Neste caso, os argumentos do funcional energia são os *MOS*'s $|\psi_i\rangle$. No método *CI* a classe de funções \mathcal{L} é um subespaço \mathcal{F}_A e os vetores desse subespaço têm a forma dada pela equação (1.15). O funcional energia é otimizado em relação aos coeficientes $C_{ij\dots l}^k$, sendo os kets $|\Psi_{ij\dots l}\rangle$ pré-determinados a partir dos *MOS*'s $|\psi_i\rangle$ soluções de um problema a 1-elétron, em geral o problema *HF*. No método *MCSCF* a otimização do funcional energia é realizada simultaneamente com relação aos *MOS*'s $|\psi_i\rangle$ e aos coeficientes $C_{ij\dots l}^k$.

Os procedimentos aproximativos variacionais constituem uma importante categoria de métodos para o estudo do movimento eletrônico em átomos e moléculas, visto que a característica variacional de um método aproximativo é uma garantia de obter-se sempre valores da energia que são cotados inferiormente pelo valor exato [7]. Existem também outros métodos aproximativos não-variacionais importantes como, por exemplo, o método perturbativo de muitos corpos (*MBPT*)⁷, brevemente descrito na Subseção 1.7.1.

1.4 O Problema Hartree-Fock

O Método *HF* é um procedimento aproximativo variacional que reduz o problema de determinação dos estados estacionários multi-eletrônicos de átomos, moléculas e seus agregados a um conjunto de problemas a 1-elétron, acoplados. O subdomínio \mathcal{L} de definição do funcional energia eletrônica na aproximação *HF* é constituído de funções da forma definida nas equações (1.13) e (1.14). O método fornece uma aproximação do estado fundamental e uma base para a interpretação espectroscópica dos sistemas multi-eletrônicos em termos de um modelo de partículas independentes. No estudo dos sistemas atômicos e moleculares, o

⁵Do inglês: Configuration Interaction

⁶Do inglês: Multi-Configurational Self-Consistent Field

⁷Do inglês: Many Body Perturbation Theory

método HF ocupa uma posição relevante, seja como esquema interpretativo, como método de cálculo do estado fundamental e propriedades ou como ponto de partida para outros procedimentos de obtenção dos estados estacionários e propriedades que melhor contenham a correlação do movimento eletrônico como, por exemplo, o método CI ou o $MBPT$. Para sistemas com um número grande de elétrons o método HF e suas variantes semi-empíricas são de extensa aplicação, devido ao esforço computacional exigido em cálculos com aproximações mais refinadas.

O funcional energia eletrônica $\mathcal{E}[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H}_{ele} | \Psi \rangle$ na aproximação HF é obtido na forma que segue. Consideremos o produto anti-simetrizado definido na equação (1.13). Com a equação (1.13), da definição de operador adjunto e desde que \hat{A} , dado na equação (1.12), comuta com \hat{H}_{ele} e é idempotente, $\mathcal{E}[\Psi]$ é reescrito como,

$$\mathcal{E} = \langle \Psi | \hat{H}_{ele} | \Psi \rangle = n! [\langle \psi_1^1 \langle \psi_2^2 \dots \langle \psi_n^n | \hat{H}_{ele} \hat{A} | \psi_1^1 \rangle \psi_2^2 \rangle \dots \psi_n^n \rangle]$$

Reagrupando as parcelas do operador \hat{A} em termos da permutação identidade, das permutações que fazem uma troca, das que fazem duas trocas e assim sucessivamente,

$$\hat{A} = \frac{1}{n!} \left\{ \left[\hat{I} - \sum_{\text{uma troca}} + \sum_{\text{duas trocas}} - \sum_{\text{três trocas}} + \dots \right] \right\},$$

e reescrevendo \hat{H}_{ele} como

$$\hat{H}_{ele} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right) + \sum_{i < j}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_i^n \hat{h}^i + \sum_{i < j}^n \hat{g}^{ij}, \quad (1.18)$$

onde \hat{h}^i e \hat{g}^{ij} são operadores lineares e hermitianos a 1-elétron e a 2-elétrons, respectivamente, vê-se que

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= [\langle \psi_1^1 \langle \psi_2^2 \dots \langle \psi_n^n | \left\{ \begin{array}{l} \left[\sum_i^n \hat{h}^i + \sum_{i < j}^n \hat{g}^{ij} \right] \times \\ \left[\hat{I} - \sum_{\text{uma troca}} + \sum_{\text{duas trocas}} - \sum_{\text{três trocas}} + \dots \right] \end{array} \right\} | \psi_1^1 \rangle \psi_2^2 \rangle \dots \psi_n^n \rangle] \\ \mathcal{E} &= \sum_i^n \left\{ [\langle \psi_1^1 \langle \psi_2^2 \dots \langle \psi_n^n | \hat{h}^i \left[\hat{I} - \sum_{\text{uma troca}} + \sum_{\text{duas trocas}} - \sum_{\text{três trocas}} + \dots \right] | \psi_1^1 \rangle \psi_2^2 \rangle \dots \psi_n^n \rangle] \right\} + \\ &+ \sum_{i < j}^n \left\{ [\langle \psi_1^1 \langle \psi_2^2 \dots \langle \psi_n^n | \hat{g}^{ij} \left[\hat{I} - \sum_{\text{uma troca}} + \sum_{\text{duas trocas}} - \sum_{\text{três trocas}} + \dots \right] | \psi_1^1 \rangle \psi_2^2 \rangle \dots \psi_n^n \rangle] \right\} \end{aligned} \quad (1.19)$$

Desde que os $M\text{SO}'s$ ψ_i são ortornormais e \hat{h}^i é um operador a 1-elétron, dentre os termos envolvendo o operador \hat{h}^i só restará na equação (1.19) o termo envolvendo a permutação identidade \hat{I} . Termos envolvendo permutações que realizam uma ou mais trocas conterão fatores do tipo $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$ com $i \neq j$, sendo assim nulos. Por motivos similares, dentre os termos envolvendo o operador \hat{g}^{ij} , que é um operador a 2-elétrons, restarão as contribuições vindas da permutação identidade e das permutações que realizam apenas uma troca. Desta forma a equação (1.19) torna-se

$$\mathcal{E} = \sum_i^n \langle \psi_i | \hat{h}^i | \psi_i \rangle + \sum_{i < j}^n \left[\langle \psi_i | \langle \psi_j | \right] | \hat{g}^{ij} | \left[\psi_i \rangle \psi_j \rangle \right] - \sum_{i < j}^n \left[\langle \psi_i | \langle \psi_j | \right] | \hat{g}^{ij} | \left[\psi_j \rangle \psi_i \rangle \right] \quad (1.20)$$

Na expressão (1.20) é equivalente somar sobre partículas (os elétrons) ou sobre estados (os $M\text{SO}'s$). No que segue, as somas em i e j serão entendidas como somas sobre estados. As coordenadas espaciais e de spin nesta expressão são variáveis de integração mudas e serão indicadas pelos índices únicos μ e ν . As parcelas do segundo e terceiro termos são iguais para $i = j$. Assim, a equação (1.20) pode ser reescrita como

$$\mathcal{E} = \sum_i^n \langle \psi_i^\mu | \hat{h}^\mu | \psi_i^\mu \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \left[\langle \psi_i^\mu | \langle \psi_j^\nu | \right] | \hat{g}^{\mu\nu} | \left[\psi_i^\mu \rangle \psi_j^\nu \rangle \right] - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \left[\langle \psi_i^\mu | \langle \psi_j^\nu | \right] | \hat{g}^{\mu\nu} | \left[\psi_i^\nu \rangle \psi_j^\mu \rangle \right] \quad (1.21)$$

onde \hat{h}^μ e $\hat{g}^{\mu\nu}$ são os operadores energia cinética + atração nuclear e interação eletrônica, respectivamente, definidos por

$$\hat{h}^\mu = -\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 - \sum_\alpha^N \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_\alpha|} \quad \text{e} \quad \hat{g}^{\mu\nu} = \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} \quad (1.22)$$

1.4.1 O Problema HF Restrito

Para introduzir os orbitais moleculares e as funções de spin dados na equação (1.11) na expressão (1.21) é necessário definir o tipo de função monodeterminantal pertencente ao subdomínio \mathcal{L} , isto é, especificar qual o problema HF a ser tratado. Para os objetivos deste trabalho serão obtidos os funcionais energia eletrônica dos problemas HF restrito (RHF)⁸ e HF não-restrito (UHF)⁹.

⁸Do inglês: Restricted Hartree-Fock

⁹Do inglês: Unrestricted Hartree-Fock

Consideremos o problema RHF com $2n$ elétrons. Os kets $\Psi\rangle$ do subdomínio \mathcal{L} serão compostos de $2n$ MSO 's formados a partir de n diferentes MO 's, definidos por

$$\psi_{2k-1}^\mu\rangle = k^\mu\rangle \alpha^\mu\rangle ; \psi_{2k}^\mu\rangle = k^\mu\rangle \beta^\mu\rangle ; \text{ com } k = 1, \dots, n \quad (1.23)$$

onde os MO 's, $k^\mu\rangle$, satisfazem as condições de ortonormalização

$$\langle k^\mu | l^\mu \rangle = \delta_{kl} ; \quad k, l = 1, \dots, n \quad (1.24)$$

e têm a forma

$$\Psi\rangle = \sqrt{n!} \hat{A} [\varphi_1^1\rangle \alpha^1\rangle \varphi_1^2\rangle \beta^2\rangle \dots \varphi_n^{2n-1}\rangle \alpha^{2n-1}\rangle \varphi_n^{2n}\rangle \beta^{2n}\rangle] \quad (1.25)$$

Substituindo na equação (1.21) os MSO 's $\psi_k\rangle$, como definidos na equação (1.23), considerando que \hat{h}^μ e $\hat{g}^{\mu\nu}$, dados na equação (1.22), não atuam sobre as variáveis de spin e que os kets $\alpha\rangle$ e $\beta\rangle$ são ortonormais, temos

$$\mathcal{E} = 2 \sum_k^n \langle k^\mu | \hat{h}^\mu | k^\mu \rangle + 2 \sum_{k,l}^n [\langle k^\mu \langle l^\nu | \hat{g}^{\mu\nu} | [k^\mu \langle l^\nu \rangle] - \sum_{k,l}^n [\langle k^\mu \langle l^\nu | \hat{g}^{\mu\nu} | [k^\nu \langle l^\mu \rangle] \quad (1.26)$$

onde, as parcelas dos segundo e terceiro termos são as integrais coulombiana e de troca, respectivamente. A expressão (1.26) pode ser reescrita em termos do operador \hat{h}^μ e dos operadores coulombiano e de troca, \hat{J}_k^μ e \hat{K}_k^μ , definidos por

$$\hat{J}_k^\mu f^\mu\rangle = \langle k^\nu | \hat{g}^{\mu\nu} | k^\nu \rangle f^\mu\rangle \text{ e } \hat{K}_k^\mu f^\mu\rangle = \langle k^\nu | \hat{g}^{\mu\nu} | f^\nu \rangle k^\mu\rangle \quad (1.27)$$

resultando em

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \sum_k^n \langle k^\mu | \left\{ 2\hat{h}^\mu + \sum_l^n (2\hat{J}_l^\mu - \hat{K}_l^\mu) \right\} | k^\mu \rangle \\ &= \sum_k^n \langle k^\mu | \left\{ \hat{h}^\mu + \left[\hat{h}^\mu + \sum_l^n (2\hat{J}_l^\mu - \hat{K}_l^\mu) \right] \right\} | k^\mu \rangle = \sum_k^n \langle k^\mu | \left\{ \hat{h}^\mu + \hat{F}^\mu \right\} | k^\mu \rangle \end{aligned} \quad (1.28)$$

onde \hat{F}^μ é um operador a 1-elétron, linear e hermitiano chamado operador HF para o problema RHF [9]. A linearidade e hermiticidade de \hat{J}_k^μ e \hat{K}_k^μ são mostradas no Apêndice A.

A equação de condição necessária de extremos, a equação HF para o problema RHF , é obtida com os seguintes passos. A equação de vínculo sobre $\Psi\rangle$, dada na equação

(1.16), desdobra-se no conjunto de equações de ortonormalização dadas na equação (1.24). Com as equações (1.28) e (1.24) a condição necessária de extremos dada na equação (1.17) é reescrita como

$$\delta\mathcal{E}' = \delta \left[\sum_k^n \langle k^\mu | \{ \hat{h}^\mu + \hat{F}^\mu \} | k^\mu \rangle - \sum_{k,l} 2\epsilon_{lk} [\langle k^\mu | l^\mu \rangle - \delta_{kl}] \right] = 0 \quad (1.29)$$

onde $-2\epsilon_{lk}$ são os multiplicadores indeterminados de Lagrange. Calculando a primeira variação δ na equação (1.29) e aplicando o lema fundamental do cálculo variacional [8] obtêm-se a condição de extremo de primeira ordem, um conjunto de equações integro-diferenciais acopladas, envolvendo os *MO's* k^μ e os escalares ϵ_{kl}

$$\hat{F}^\mu | k^\mu \rangle = [\hat{h}^\mu + \sum_l^n (2\hat{J}_l^\mu - \hat{K}_l^\mu)] | k^\mu \rangle = \sum_l^n \epsilon_{lk} | l^\mu \rangle \quad , \quad k = 1, \dots, n \quad (1.30)$$

onde os ϵ_{kl} constituem uma matriz hermitiana, ϵ . Como mostra Roothaan [9], segue da hermiticidade de ϵ e do fato de que a forma dos operadores $\sum_l^n \hat{J}_l^\mu$ e $\sum_l^n \hat{K}_l^\mu$ é invariante por uma transformação unitária sobre os *MO's*, que o conjunto de equações (1.30) pode ser reescrito, sem perda de generalidade, numa forma envolvendo somente os elementos diagonais da matriz ϵ ,

$$\hat{F}[1^\mu, 2^\mu, \dots, n^\mu] | k^\mu \rangle = \epsilon_k | k^\mu \rangle \quad , \quad k = 1, \dots, n \quad (1.31)$$

que é a equação *HF* para o problema *RHF*.

1.4.2 O Problema *HF* Não-Restrito

Para o problema mais geral *UHF* com n elétrons, segue-se passos análogos. Neste caso, os kets $|\Psi\rangle$ do subdomínio \mathcal{L} são compostos de n *MSO's* formados a partir de $n = n_\alpha + n_\beta$ diferentes *MO's*, definidos por

$$|\psi_k^\mu\rangle = \varphi_k^{\eta,\mu} |\eta^\mu\rangle \equiv |k^{\eta,\mu}\rangle |\eta^\mu\rangle \quad ; \quad \text{com } k = 1, \dots, n_\eta, \text{ e } \eta = \alpha, \beta \quad ; \quad n_\alpha + n_\beta = n \quad (1.32)$$

onde os *MO's* $|k^{\eta,\mu}\rangle$ satisfazem as condições de ortonormalização

$$\langle k^{\eta,\mu} | l^{\eta,\mu} \rangle = \delta_{kl} \quad ; \quad k, l = 1, \dots, n_\eta \quad ; \quad \eta = \alpha, \beta \quad (1.33)$$

e têm a forma

$$\Psi \rangle = \sqrt{n!} \widehat{A} \left[\varphi_1^{\alpha,1} \rangle \alpha^1 \rangle \dots \varphi_{n_\alpha}^{\alpha,n_\alpha} \rangle \alpha^{n_\alpha} \rangle \varphi_1^{\beta,n_\alpha+1} \rangle \beta^{n_\alpha+1} \rangle \dots \varphi_{n_\beta}^{\beta,n_\alpha+n_\beta} \rangle \beta^{n_\alpha+n_\beta} \rangle \right] \quad (1.34)$$

onde n_α e n_β são, respectivamente, o número de *MSO*'s com funções de spin α e β . Substituindo na equação (1.21) os *MSO*'s ψ_k , como especificados nas equações (1.32), considerando que \widehat{h}^μ e $\widehat{g}^{\mu\nu}$ não atuam sobre as variáveis de spin e que os kets α e β são ortonormais, temos

$$\mathcal{E} = \sum_{\eta}^{\alpha,\beta} \sum_k^{n_\eta} \left\{ \langle k^{\eta,\mu} | \widehat{h}^\mu | k^{\eta,\mu} \rangle + \frac{1}{2} \sum_l^{n_\eta} \langle k^{\eta,\mu} | l^{\eta,\nu} \rangle | k^{\eta,\mu} \rangle l^{\eta,\nu} \rangle + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\theta(\neq\eta)} \sum_l^{n_\theta} [\langle k^{\eta,\mu} | l^{\theta,\nu} \rangle | \widehat{g}^{\mu\nu} | [k^{\eta,\mu} | l^{\theta,\nu} \rangle] \right\} \quad (1.35)$$

onde $\langle k^{\eta,\mu} | l^{\eta,\nu} \rangle | k^{\eta,\mu} \rangle l^{\eta,\nu} \rangle = \langle k^{\eta,\mu} | \langle l^{\eta,\nu} | \widehat{g}^{\mu\nu} | k^{\eta,\mu} \rangle | l^{\eta,\nu} \rangle - \langle k^{\eta,\mu} | \langle l^{\eta,\nu} | \widehat{g}^{\mu\nu} | l^{\eta,\mu} \rangle | k^{\eta,\nu} \rangle$. A expressão (1.35) pode ser reescrita em termos dos operadores de correlação coulombina, $\widehat{J}_k^{\eta,\mu}$, e de troca, $\widehat{K}_k^{\eta,\mu}$, definidos por

$$\widehat{J}_k^{\eta,\mu} f^\mu \rangle = \langle k^{\eta,\nu} | \widehat{g}^{\mu\nu} | k^{\eta,\nu} \rangle f^\mu \rangle \quad \text{e} \quad \widehat{K}_k^{\eta,\mu} f^\mu \rangle = \langle k^{\eta,\nu} | \widehat{g}^{\mu\nu} | f^\nu \rangle | k^{\eta,\mu} \rangle \quad (1.36)$$

resultando em

$$\mathcal{E} = \sum_{\eta}^{\alpha,\beta} \sum_k^{n_\eta} \langle k^{\eta,\mu} | \left\{ \widehat{h}^\mu + \frac{1}{2} \sum_l^{n_\eta} \left(\widehat{J}_l^{\eta,\mu} - \widehat{K}_l^{\eta,\mu} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\theta(\neq\eta)} \sum_l^{n_\theta} \widehat{J}_l^{\theta,\mu} \right\} | k^{\eta,\mu} \rangle \\ = \frac{1}{2} \sum_{\eta}^{\alpha,\beta} \sum_k^{n_\eta} \langle k^{\eta,\mu} | \left\{ \widehat{h}^\mu + \widehat{F}^{\eta,\mu} \right\} | k^{\eta,\mu} \rangle \quad (1.37)$$

onde $\theta = \alpha, \beta$ e

$$\widehat{F}^{\eta,\mu} = \widehat{h}^\mu + \sum_l^{n_\eta} \left(\widehat{J}_l^{\eta,\mu} - \widehat{K}_l^{\eta,\mu} \right) + \sum_{\theta(\neq\eta)} \sum_l^{n_\theta} \widehat{J}_l^{\theta,\mu} \quad , \quad (1.38)$$

é um operador a 1-elétron, linear e hermitiano chamado operador *HF* para o problema *UHF*.

A obtenção da equação *HF* para o problema não-restrito pode ser feita de forma semelhante ao caso *RHF*. A equação de vínculo sobre $\Psi \rangle$ dada na equação (1.16) desdobra-se no conjunto de equações de ortonormalização dadas na equação (1.33). Com as equações (1.37) e (1.33) a condição necessária de extremos dada na equação (1.17) é reescrita como

$$\delta \mathcal{E}' = \delta \left[\frac{1}{2} \sum_{\eta}^{\alpha,\beta} \sum_k^{n_\eta} \langle k^{\eta,\mu} | \left\{ \widehat{h}^\mu + \widehat{F}^{\eta,\mu} \right\} | k^{\eta,\mu} \rangle - \sum_{\eta}^{\alpha,\beta} \sum_{k,l}^{n_\eta} \epsilon_{lk}^{\eta} [\langle k^{\eta,\mu} | l^{\eta,\mu} \rangle - \delta_{kl}] \right] = 0 \quad (1.39)$$

onde ϵ_{lk}^η são os multiplicadores indeterminados de Lagrange. Como no caso *RHF*, calculando a primeira variação δ na equação (1.39) e aplicando o lema fundamental do cálculo variacional [8], obtêm-se a condição de extremos de primeira ordem, um conjunto de equações acopladas, envolvendo os *MO's* $|k^{\eta,\mu}\rangle$ e os multiplicadores indeterminados ϵ_{kl}^α e ϵ_{kl}^β , que podem ser organizados em duas matrizes hermitianas, ϵ^α e ϵ^β . De maneira similar ao problema *RHF*, segue da hermiticidade de ϵ^α e ϵ^β e da forma dos operadores $\sum_l^{n_\eta} \hat{J}_l^{\eta,\mu}$ e $\sum_l^{n_\eta} \hat{K}_l^{\eta,\mu}$ que o conjunto destas equações pode ser reescrito, sem perda de generalidade, numa forma envolvendo somente os elementos diagonais das matrizes ϵ^α e ϵ^β , isto é,

$$\left[\hat{h}^\mu + \frac{1}{2} \sum_l^{n_\eta} \left(\hat{J}_l^{\eta,\mu} - \hat{K}_l^{\eta,\mu} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\theta(\neq\eta)}^{n_\theta} \sum_l \hat{J}_l^{\theta,\mu} \right] |k^{\eta,\mu}\rangle = \epsilon_k^\eta |k^{\eta,\mu}\rangle, \quad k = 1, \dots, n_\eta, \eta, \theta = \alpha, \beta \quad (1.40)$$

$$\hat{F}^{\eta,\mu} [1^{\alpha,\mu} \alpha^\mu, \dots, (n_\alpha + n_\beta)^{\beta,\mu} \beta^\mu] |k^{\eta,\mu}\rangle = \epsilon_k^\eta |k^{\eta,\mu}\rangle, \quad k = 1, \dots, n_\eta, \eta = \alpha, \beta \quad (1.41)$$

A via usual de resolução das equações *HF* para os problemas *RHF* e *UHF*, equações (1.31) e (1.41), respectivamente, é o método do campo auto-consistente (*SCF*)¹⁰ [9] descrito na próxima seção.

1.5 O Problema *HF* em termos de uma Base de Funções Atômicas

Encontrar os *MO's* que minimizam os funcionais dados nas equações (1.28) e (1.37) para sistemas moleculares pela via de resolução das equações (1.31) e (1.41), respectivamente, usando o método *SCF* pode ser uma tarefa difícil, em geral, devido à baixa simetria destes sistemas. Para viabilizar o uso do método *SCF* no problema *HF* para sistemas moleculares, Roothaan introduziu uma restrição no subdomínio \mathcal{L} de definição do funcional *RHF* [9] e, posteriormente, Pople e Nesbet estenderam essa abordagem para o problema *UHF* [10]. Essa restrição consiste em escrever os *MO's* como combinações lineares de um conjunto

¹⁰Do inglês: Self Consistent Field

finito de funções centradas nos átomos (AO 's)¹¹ constituintes da molécula, definindo assim os $LCAO-MO$ 's¹².

1.5.1 A Aproximação $LCAO$ de Roothaan do Problema RHF

Para o problema RHF com $2n$ elétrons, os n MO 's são expandidos em termos de m ($m \geq n$) funções atômicas, ξ_p^μ , centradas nos diversos átomos constituintes da molécula, isto é,

$$k^\mu = \sum_p^m \xi_p^\mu c_{pk} ; \quad k = 1, \dots, n \quad \text{ou} \quad \varphi = \xi \mathbf{C} \quad (1.42)$$

Na forma compacta $\varphi = \xi \mathbf{C}$, os AO 's ξ_p^μ da base de orbitais atômicos estão organizados em um vetor linha $\xi = [\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_m]$, os coeficientes c_{pk} em um vetor coluna, $\mathbf{c}_k^\dagger = [c_{1k}, \dots, c_{mk}]$ e os n vetores coluna \mathbf{c}_k constituem a matriz $m \times n$, $\mathbf{C} = [\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_n]$. Os kets k^μ definidos na equação (1.42) são chamados $LCAO-MO$'s. Nas expressões seguintes, os AO 's ξ_p^μ serão indicados com a notação p^μ , o produto $p^\mu q^\nu$ por $p^\mu q^\nu$ e o operador $\hat{g}^{\mu\nu}$ ficará subentendido, exceto nas definições da forma $LCAO$ dos operadores \hat{J}_k^μ e \hat{K}_k^μ . Para obter-se a expressão do funcional RHF na aproximação de Roothaan, também referida neste trabalho como aproximação $LCAO-RHF$, substitui-se os $LCAO-MO$'s definidos na equação (1.42), na equação (1.28), donde tem-se

$$\mathcal{E} = \sum_k^n \sum_{pq}^m \left\{ c_{pk}^* c_{qk} \left[2 \langle p^\mu | \hat{h}^\mu | q^\mu \rangle + \sum_l^n \sum_{rs}^m c_{rl}^* c_{sl} (2 \langle p^\mu r^\nu | q^\mu s^\nu \rangle - \langle p^\mu r^\nu | s^\mu q^\nu \rangle) \right] \right\} \quad (1.43)$$

Na equação (1.43) as integrais

$$[\mathbf{h}]_{pq} = \langle p^\mu | \hat{h}^\mu | q^\mu \rangle = \left\langle p^\mu \left| -\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 \right| q^\mu \right\rangle + \left\langle p^\mu \left| -\sum_\alpha^N \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_\alpha|} \right| q^\mu \right\rangle \quad (1.44)$$

são somas das integrais atômicas envolvendo o operador de energia cinética e o operador de atração nuclear e as integrais

$$[\mathbf{I}^{pq}]_{rs} = \langle p^\mu r^\nu | q^\mu s^\nu \rangle \quad \text{e} \quad [\mathbf{I}^{e,pq}]_{rs} = \langle p^\mu r^\nu | s^\mu q^\nu \rangle, \quad (1.45)$$

envolvendo o operador $\frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|}$, são as integrais atômicas de correlação coulombiana e de troca. Com a equação (1.42) os operadores \hat{J}_k^μ e \hat{K}_k^μ , dados nas equações (1.27), ficam

¹¹Do inglês: Atomic Orbitals

¹²Do inglês: Linear Combination of Atomic Orbitals

definidos em termos dos *LCAO-MO*'s por

$$\widehat{J}_k^\mu |q^\mu\rangle = \sum_{r,s}^m (c_{rk}^* \langle r^\nu | \widehat{g}^{\mu\nu} | s^\nu \rangle c_{sk}) |q^\mu\rangle \quad (1.46)$$

$$\widehat{K}_k^\mu |q^\mu\rangle = \sum_{r,s}^m (c_{rk}^* \langle r^\nu | \widehat{g}^{\mu\nu} | q^\nu \rangle c_{sk}) |s^\mu\rangle \quad (1.47)$$

Segue das equações (1.46), (1.47) e (1.45) que os elementos de matriz dos operadores \widehat{J}_k^μ e \widehat{K}_k^μ , $[\mathbf{J}_k]_{pq}$ e $[\mathbf{K}_k]_{pq}$, na base atômica ξ , são dados, respectivamente, por

$$[\mathbf{J}_k]_{pq} = \langle p^\mu | \widehat{J}_k^\mu | q^\mu \rangle = \sum_{r,s}^m c_{rk}^* \langle p^\mu r^\nu | q^\mu s^\nu \rangle c_{sk} = \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{I}^{pq} \mathbf{c}_k \quad (1.48)$$

$$[\mathbf{K}_k]_{pq} = \langle p^\mu | \widehat{K}_k^\mu | q^\mu \rangle = \sum_{r,s}^m c_{rk}^* \langle p^\mu r^\nu | s^\mu q^\nu \rangle c_{sk} = \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{I}^{e,pq} \mathbf{c}_k \quad (1.49)$$

onde \mathbf{I}^{pq} e $\mathbf{I}^{e,pq}$ são matrizes cujos elementos são as integrais de correlação coulombiana e de troca, respectivamente, definidas na equação (1.45). Com os elementos de matriz $[\mathbf{J}_k]_{pq}$ e $[\mathbf{K}_k]_{pq}$, definidos nas equações (1.48) e (1.49), o funcional *RHF*, definido na equação (1.43), torna-se, na aproximação *LCAO*

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= 2 \sum_k^n \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{h} \mathbf{c}_k + \sum_k^n \sum_l^n \left[2 \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{J}_l \mathbf{c}_k - \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{K}_l \mathbf{c}_k \right] \\ &= \sum_k^n \mathbf{c}_k^{\dagger*} \left\{ \mathbf{h} + \left[\mathbf{h} + \sum_l^n (2 \mathbf{J}_l - \mathbf{K}_l) \right] \right\} \mathbf{c}_k = \sum_k^n \mathbf{c}_k^{\dagger*} \{ \mathbf{h} + \mathbf{F} \} \mathbf{c}_k \end{aligned} \quad (1.50)$$

onde \mathbf{h} e \mathbf{F} são, respectivamente, as representações matriciais na base atômica ξ dos operadores energia cinética + atração nuclear, \widehat{h}^μ , e Hartree-Fock, \widehat{F}^μ , definidos nas equações (1.18) e (1.28). Para o cálculo da primeira variação do funcional \mathcal{E} é conveniente reescrever a equação (1.50) como,

$$\mathcal{E} = 2 \sum_k^n \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{h} \mathbf{c}_k + \sum_{k,l}^n \left[2 \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I} \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l - \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I}^e \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l \right] \quad (1.51)$$

onde os elementos da matriz bi-dimensional \mathbf{h} e das super-matrizes \mathbf{I} e \mathbf{I}^e são, respectivamente, h_{pq} , $[\mathbf{I}^{pq}]_{rs}$ e $[\mathbf{I}^{e,pq}]_{rs}$, definidos nas equações (1.44) e (1.45). Os n vetores \mathbf{c}_k são agora os argumentos do funcional \mathcal{E} .

Para obter-se as equações *HF* na aproximação de Roothaan segue-se de forma similar ao problema *RHF*. As equações de ortonormalização (1.24) sobre os *MO*'s, ficam

agora redefinidas em termos dos *LCAO-MO*'s, definidos na equação (1.42), em termos dos vetores \mathbf{c}_k

$$\mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{S} \mathbf{c}_l - \delta_{kl} = 0 \quad ; \quad k, l = 1, \dots, n \quad (1.52)$$

onde os elementos da matriz \mathbf{S} são as integrais de superposição,

$$[\mathbf{S}]_{pq} = \langle p^\mu | q^\mu \rangle \quad , \quad (1.53)$$

entre as funções da base atômica. Os *AO*'s são normalizados, mas não são ortogonais em geral. A equação de vínculo sobre Ψ dada na equação (1.16) desdobra-se agora nas condições de ortonormalização dadas na equação (1.52). De acordo com o método variacional [8], define-se um novo funcional usando as equações (1.51) e (1.52),

$$\mathcal{E}' = 2 \sum_k^n \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{h} \mathbf{c}_k + \sum_{k,l}^n \left[2 \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I} \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l - \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I}^e \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l \right] - \sum_{k,l}^n 2\epsilon_{lk} \left[\mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{S} \mathbf{c}_l - \delta_{kl} \right] \quad (1.54)$$

onde $-2\epsilon_{lk}$ são os multiplicadores indeterminados de Lagrange e, para obter-se a primeira variação de \mathcal{E}' procede-se como segue: substitui-se \mathbf{c}_k por $\mathbf{c}_k + \alpha (\delta \mathbf{c}_k)$ na equação (1.54), onde α é o parâmetro variacional, $\delta \mathbf{c}_k$ é o incremento do argumento \mathbf{c}_k , calcula-se $\partial \mathcal{E}' / \partial \alpha |_{\alpha=0} = 0$, aplica-se o lema fundamental do cálculo variacional e, mostrando-se que os ϵ_{lk} formam uma matriz hermitiana, ϵ , obtêm-se a condição necessária de extremos

$$\mathbf{F}[\mathbf{c}_1, \dots, \mathbf{c}_n] \mathbf{c}_k = \left[\mathbf{h} + \sum_l^n (2\mathbf{J}_l - \mathbf{K}_l) \right] \mathbf{c}_k = \sum_l^n \mathbf{S} \mathbf{c}_l \epsilon_{lk} \quad , \quad k = 1, \dots, n \quad (1.55)$$

As equações (1.55) formam um conjunto de equações algébricas acopladas, envolvendo os vetores \mathbf{c}_k e os ϵ_{kl} . A dependência de \mathbf{F} com os vetores \mathbf{c}_k é explicitada nas equações (1.48) e (1.49). De maneira similar ao problema *RHF*, segue da hermiticidade de ϵ e do fato de que a forma das matrizes $\sum_l^n \mathbf{J}_l$ e $\sum_l^n \mathbf{K}_l$ é invariante por uma transformação unitária sobre os *LCAO-MO*'s, que o conjunto de equações (1.55) pode ser reescrito, sem perda de generalidade, numa forma envolvendo somente os elementos diagonais da matriz ϵ [9],

$$\mathbf{F}[\mathbf{c}_1, \dots, \mathbf{c}_n] \mathbf{c}_k = \epsilon_k \mathbf{S} \mathbf{c}_k \quad , \quad k = 1, \dots, n \quad (1.56)$$

A equação (1.56) é conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan para o problema *RHF*.

1.5.2 A Aproximação *LCAO* para o Problema *UHF* de Pople e Nesbet

A generalização do problema *LCAO-RHF* para o problema *LCAO-UHF* com $n = n_\alpha + n_\beta$ elétrons [10], segue passos análogos aos desenvolvidos na subseção anterior. Definindo os n *LCAO-MO*'s como combinações lineares de m ($m \geq n_\alpha$ e $m \geq n_\beta$) funções, ξ_p^μ da base atômica ξ ,

$$k^{\eta,\mu} \rangle = \sum_p^m \xi_p^\mu \rangle c_{pk}^\eta \quad ; \quad k = 1, \dots, n \quad ; \quad \eta = \alpha, \beta \quad \text{ou} \quad [\varphi^\alpha, \varphi^\beta] = \xi [\mathbf{C}^\alpha, \mathbf{C}^\beta] \quad (1.57)$$

onde, na forma compacta $[\varphi^\alpha, \varphi^\beta] = \xi [\mathbf{C}^\alpha, \mathbf{C}^\beta]$, $\varphi = [\varphi^\alpha, \varphi^\beta] = [1^\alpha, \dots, n_\alpha^\alpha, 1^\beta, \dots, n_\beta^\beta]$ e $\mathbf{C} = [\mathbf{C}^\alpha, \mathbf{C}^\beta]$ é a matriz $m \times (n_\alpha + n_\beta)$ formada por $n_\alpha + n_\beta$ vetores coluna $\mathbf{c}_1^\alpha, \mathbf{c}_2^\alpha, \dots, \mathbf{c}_{n_\alpha}^\alpha, \mathbf{c}_1^\beta, \mathbf{c}_2^\beta, \dots, \mathbf{c}_{n_\beta}^\beta$

Como na subseção anterior, adotaremos a notação $p^\mu \rangle \equiv \xi_p^\mu \rangle$, $p^\mu \rangle q^\nu \rangle \equiv p^\mu q^\nu \rangle$ e o operador $\hat{g}^{\mu\nu}$ ficará subentendido, exceto nas definições da forma *LCAO* dos operadores $\hat{J}_k^{\eta,\mu}$ e $\hat{K}_k^{\eta,\mu}$. Para obter-se a expressão do funcional *UHF* na aproximação *LCAO*, substitui-se os *LCAO-MO*'s definidos na equação (1.57), na equação (1.37), donde tem-se

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \sum_\eta^{\alpha,\beta} \sum_k^{n_\eta} \mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{h} \mathbf{c}_k^\eta + \frac{1}{2} \sum_\eta^{\alpha,\beta} \sum_{k,l}^{n_\eta} \left[\mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{J}_l^\eta \mathbf{c}_k^\eta - \mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{K}_l^\eta \mathbf{c}_k^\eta \right] + \frac{1}{2} \sum_\eta^{\alpha,\beta} \sum_{\theta(\neq\eta)}^{n_\theta} \sum_l \mathbf{c}_k^{\theta\dagger*} \mathbf{J}_l^\theta \mathbf{c}_k^\theta \\ &= \frac{1}{2} \sum_\eta^{\alpha,\beta} \sum_k^{n_\eta} \mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \left\{ \mathbf{h} + \left[\mathbf{h} + \sum_l^{n_\eta} (\mathbf{J}_l^\eta - \mathbf{K}_l^\eta) + \sum_{\theta(\neq\eta)}^{n_\theta} \sum_l \mathbf{J}_l^\theta \right] \right\} \mathbf{c}_k^\eta \\ &= \frac{1}{2} \sum_\eta^{\alpha,\beta} \sum_k^{n_\eta} \mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \{ \mathbf{h} + \mathbf{F}^\eta \} \mathbf{c}_k^\eta \end{aligned} \quad (1.58)$$

onde \mathbf{h} e \mathbf{F}^η são, respectivamente, as representações matriciais na base atômica ξ dos operadores \hat{h}^μ e $\hat{F}^{\eta,\mu}$, definidos nas equações (1.18) e (1.38). \mathbf{J}_l^η e \mathbf{K}_l^η são, respectivamente, as representações matriciais dos operadores coulombiano, $\hat{J}_l^{\eta,\mu}$, e de troca, $\hat{K}_l^{\eta,\mu}$, para o problema *UHF* e cujos elementos de matriz são dados, de forma análoga à subseção anterior, por

$$[\mathbf{J}_k^\eta]_{pq} = \langle p^\mu | \hat{J}_k^{\eta,\mu} | q^\mu \rangle = \sum_{r,s}^m c_{rk}^{\eta*} \langle p^\mu r^\nu | q^\mu s^\nu \rangle c_{sk}^\eta = \mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{I}^{pq} \mathbf{c}_k^\eta \quad (1.59)$$

$$[\mathbf{K}_k^\eta]_{pq} = \langle p^\mu | \hat{K}_k^{\eta,\mu} | q^\mu \rangle = \sum_{r,s}^m c_{rk}^{\eta*} \langle p^\mu r^\nu | s^\mu q^\nu \rangle c_{sk}^\eta = \mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{I}^{e,pq} \mathbf{c}_k^\eta \quad (1.60)$$

onde \mathbf{I}^{pq} e $\mathbf{I}^{e,pq}$ são, como antes, matrizes cujos elementos são as integrais de correlação coulombiana e de troca, respectivamente, definidas na equação (1.45). De forma análoga à subseção anterior, pode-se reescrever o funcional \mathcal{E} , dado na equação (1.58), em termos das super-matrizes \mathbf{I} e \mathbf{I}^e

$$\mathcal{E} = \sum_{\eta}^{\alpha,\beta} \left[\sum_k^{n_{\eta}} \mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{h} \mathbf{c}_k^{\eta} + \frac{1}{2} \sum_{k,l}^{n_{\eta}} \left[\mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{c}_l^{\eta\dagger*} \mathbf{I} \mathbf{c}_l^{\eta} \mathbf{c}_k^{\eta} - \mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{c}_l^{\eta\dagger*} \mathbf{I}^e \mathbf{c}_l^{\eta} \mathbf{c}_k^{\eta} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\theta(\neq\eta)} \sum_l^{n_{\theta}} \mathbf{c}_k^{\theta\dagger*} \mathbf{c}_l^{\eta\dagger*} \mathbf{I} \mathbf{c}_l^{\eta} \mathbf{c}_k^{\theta} \right] \quad (1.61)$$

As equações de ortonormalização (1.33) sobre os MO 's, ficam redefinidas em termos dos $LCAO-MO$'s, definidos na equação (1.57), em termos dos vetores \mathbf{c}_k^{η} ,

$$\mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{S} \mathbf{c}_l^{\eta} - \delta_{kl} = 0 \quad ; \quad k, l = 1, \dots, n_{\eta} \quad ; \quad \eta = \alpha, \beta \quad (1.62)$$

A equação de vínculo sobre Ψ dada na equação (1.16) desdobra-se agora nas condições de ortonormalização dadas na equação (1.62). E como antes, de acordo com o método variacional [8], define-se um novo funcional usando as equações (1.61) e (1.62),

$$\begin{aligned} \mathcal{E}' = & \sum_{\eta}^{\alpha,\beta} \left[\sum_k^{n_{\eta}} \mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{h} \mathbf{c}_k^{\eta} + \frac{1}{2} \sum_{k,l}^{n_{\eta}} \left[\mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{c}_l^{\eta\dagger*} \mathbf{I} \mathbf{c}_l^{\eta} \mathbf{c}_k^{\eta} - \mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{c}_l^{\eta\dagger*} \mathbf{I}^e \mathbf{c}_l^{\eta} \mathbf{c}_k^{\eta} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\theta(\neq\eta)} \sum_l^{n_{\theta}} \mathbf{c}_k^{\theta\dagger*} \mathbf{c}_l^{\eta\dagger*} \mathbf{I} \mathbf{c}_l^{\eta} \mathbf{c}_k^{\theta} \right] \\ & - \sum_{\eta}^{\alpha,\beta} \sum_{k,l}^n \epsilon_{lk}^{\eta} \left[\mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{S} \mathbf{c}_l^{\eta} - \delta_{kl} \right] \end{aligned} \quad (1.63)$$

onde $-\epsilon_{lk}^{\eta}$ são os multiplicadores indeterminados de Lagrange e, para obter-se a primeira variação de \mathcal{E}' procede-se como antes: substitui-se \mathbf{c}_k^{η} por $\mathbf{c}_k^{\eta} + \alpha (\delta \mathbf{c}_k^{\eta})$ na equação (1.63), onde α é o parâmetro variacional, $\delta \mathbf{c}_k^{\eta}$ é o incremento do argumento \mathbf{c}_k^{η} , calcula-se $\partial \mathcal{E}' / \partial \alpha |_{\alpha=0} = 0$, aplica-se o lema fundamental do cálculo variacional e, mostrando-se que os ϵ_{lk}^{η} formam matrizes hermitianas, ϵ^{α} e ϵ^{β} , obtêm-se a condição necessária de extremos.

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{\eta}[\mathbf{c}_1^{\alpha}, \dots, \mathbf{c}_{n_{\alpha}}^{\alpha}, \mathbf{c}_1^{\beta}, \dots, \mathbf{c}_{n_{\beta}}^{\beta}] \mathbf{c}_k^{\eta} &= \left[\mathbf{h} + \sum_l^{n_{\eta}} (\mathbf{J}_l^{\eta} - \mathbf{K}_l^{\eta}) + \sum_{\theta(\neq\eta)} \sum_l^{n_{\theta}} \mathbf{J}_l^{\theta} \right] \mathbf{c}_k^{\eta} \\ &= \sum_l^{n_{\eta}} \mathbf{S} \mathbf{c}_l^{\eta} \epsilon_{lk}^{\eta} \quad , \quad k = 1, \dots, n \quad \text{e} \quad \eta = \alpha, \beta \end{aligned} \quad (1.64)$$

As equações (1.64) constituem dois conjuntos de equações algébricas acopladas nos ϵ_{lk}^{η} e nos vetores \mathbf{c}_k^{η} e que também, por razões de hermiticidade e invariância análogas às do problema $LCAO-RHF$, podem ser postas, sem perda de generalidade, numa forma envolvendo

somente os elementos diagonais das matrizes ϵ^α e ϵ^β

$$\mathbf{F}^\eta[\mathbf{c}_1^\alpha, \dots, \mathbf{c}_{n_\alpha}^\alpha, \mathbf{c}_1^\beta, \dots, \mathbf{c}_{n_\beta}^\beta] \mathbf{c}_k^\eta = \epsilon_k^\eta \mathbf{S} \mathbf{c}_k^\eta \quad , \quad k = 1, \dots, n \quad \text{e} \quad \eta = \alpha, \beta \quad (1.65)$$

A equação (1.65) é conhecida como equação Hartree-Fock Pople-Nesbet do problema *UHF* em termos de uma base de funções atômicas.

1.5.3 O Método *LCAO-SCF* de resolução da Equação *HF*

A via usual de resolução das equações (1.56) e (1.65) é o método *LCAO-SCF*. Esse algoritmo é um esquema numérico iterativo baseado numa regra de ocupação orbital, a regra *aufbau*. Uma possível implementação desse procedimento é delineada abaixo para a equação (1.56). O algoritmo para a resolução da equação (1.65) segue passos similares com dois problemas de autovalor generalizados acoplados e resolvidos simultaneamente.

- i.* Estipula-se uma precisão δ ;
- ii.* Calcula-se as matrizes \mathbf{S} , \mathbf{h} , \mathbf{I} e \mathbf{I}^e definidas nas equações (1.53), (1.44) e (1.45), respectivamente;
- iii.* Diagonaliza-se \mathbf{S} , isto é, obtêm-se \mathbf{S}_d e \mathbf{U} , com $\mathbf{S}_d = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U}$ e $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{1}$;
- iv.* Calcula-se $\mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{S}_d^{-1/2}$ e $\mathbf{X}^\dagger = \mathbf{S}_d^{-1/2} \mathbf{U}^\dagger$, sendo $\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1}$;
- v.* Escolhe-se um conjunto inicial de n vetores \mathbf{c}_k^i ($i = 0$);
- vi.* Calcula-se $\mathbf{F}[\mathbf{c}_1^i, \dots, \mathbf{c}_n^i]$ e define-se um problema de autovalor generalizado para a matriz $\mathbf{F}^i \equiv \mathbf{F}[\mathbf{c}_1^i, \dots, \mathbf{c}_n^i]$,

$$\mathbf{F}^i \mathbf{c}_k^{i+1} = \epsilon_k^{i+1} \mathbf{S} \mathbf{c}_k^{i+1} \quad (1.66)$$

- vii.* Transforma-se o problema de autovalor generalizado, $\mathbf{F}^i \mathbf{c}_k^{i+1} = \epsilon_k^{i+1} \mathbf{S} \mathbf{c}_k^{i+1}$, em um problema de autovalor da seguinte forma:

Define-se um novo conjunto de m vetores $\mathbf{c}_k^{(i+1)'}$,

$$\mathbf{c}_k^{i+1} = \mathbf{X} \mathbf{c}_k^{(i+1)'}, \quad k = 1, \dots, m \quad (1.67)$$

e reescreve-se a equação (1.66) em termos destes

$$\mathbf{F}^i \mathbf{X} \mathbf{c}_k^{(i+1)'} = \epsilon_k^{i+1} \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{c}_k^{(i+1)'} \quad (1.68)$$

Multiplica-se por \mathbf{X}^\dagger , à esquerda, a equação (1.68), obtendo-se

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{F}^i \mathbf{X} \mathbf{c}_k^{(i+1)'} = \epsilon_k^{i+1} \mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{c}_k^{(i+1)'}, \text{ isto é, } \mathbf{F}^i \mathbf{c}_k^{(i+1)'} = \epsilon_k^{i+1} \mathbf{c}_k^{(i+1)'} \quad (1.69)$$

- viii. Resolve-se a equação (1.69) determinando-se m autovetores $\mathbf{c}_k^{(i+1)'}$ e m autovalores ϵ_k^{i+1} ;
- ix. Ordena-se os $\mathbf{c}_k^{(i+1)'}$ de acordo com a ordem crescente dos seus autovalores, ϵ_k^{i+1} ;
- x. Escolhe-se n vetores $\mathbf{c}_k^{(i+1)'}$ com os n menores autovalores ϵ_k^{i+1} e, com estes n $\mathbf{c}_k^{(i+1)'}$, determina-se novos \mathbf{c}_k^{i+1} a partir da equação (1.67) e calcula-se $\left| c_{kp}^{i+1} - c_{kp}^i \right|$ para $k = 1, \dots, n$ e $p = 1, \dots, m$. Se $\left| c_{kp}^{i+1} - c_{kp}^i \right| \leq \delta$ para $k = 1, \dots, n$ e $p = 1, \dots, m$ declara-se convergência. Senão, faz-se $i = i + 1$ e retorna-se ao passo 6, repetindo-se o processo até atingir-se a convergência.

Este processo de resolução aplicado a equação (1.56) (equação (1.65) para o problema *UHF*) introduz um conjunto adicional de vetores \mathbf{c}_k e seus correspondentes ϵ_k ($m - n$ para o problema *RHF* e $m - n_\alpha + m - n_\beta$ para o problema *UHF*) não existentes no problema original. De acordo com a equação (1.42) (equação (1.57)) os vetores \mathbf{c}_k , $k = 1, \dots, n$ (\mathbf{c}_k^η , $k = 1, \dots, n_\eta$, $\eta = \alpha, \beta$) representam os *MO's* na base atômica $\boldsymbol{\xi}$. Os *LCAO-MO's* k^μ com $k = 1, \dots, n$. ($k^{\eta,\mu}$), $k = 1, \dots, n_\eta$, $\eta = \alpha, \beta$), com n menores autovalores ϵ_k (com n_η menores autovalores ϵ_k^η , $\eta = \alpha, \beta$), são denominados *LCAO-MO's* ocupados ou auto-consistentes e constituem a solução do sistema de equações acopladas (1.56) (equação (1.65)). Os demais *LCAO-MO's* a^μ , $a = n+1, \dots, m$ ($a^{\eta,\mu}$), $a = n_\eta+1, \dots, m$, $\eta = \alpha, \beta$) são denominados *LCAO-MO's* virtuais. Os autovalores ϵ_k são chamados de energias orbitais e são interpretadas dentro da aproximação considerada no teorema de Koopmans como energias de ionização e afinidades eletrônicas [11].

Com os *LCAO-MO's* auto-consistentes calcula-se, na aproximação *HF*, a energia do estado fundamental e constrói-se o ket que representa este estado usando as equações (1.51) e (1.25) (equações (1.61) e (1.34) para o caso *UHF*).

Aceleradores de Convergência

Existem casos nos quais a convergência do método *SCF* torna-se lenta, havendo ainda casos em que o método não converge. Uma forma de contornar esses problemas

é introduzindo técnicas adicionais para obtenção e "aceleração" da convergência. Dentre essas técnicas, temos o método da inversão direta do subespaço iterativo (*DIIS*)¹³ [12, 13] e o método *E-DIIS*¹⁴ [14].

O *DIIS* é um método de extrapolação que consiste em buscar pontos de mínimo no sub-espaço gerado pelas variáveis obtidas nos ciclos iterativos *SCF*. Comumente são usadas como variáveis os elementos da matriz de Fock, \mathbf{F} . O procedimento iterativo *SCF* com o acelerador *DIIS* pode ser itemizado como segue:

- i.* Faz-se $i = 0$ e fixa-se valores para os parâmetros de convergência δ_1 e δ_2 ;
- ii.* Faz-se $i = i + 1$ e realiza-se um ciclo *SCF* como definido na Subseção 1.5.3;
- iii.* Calcula-se a matriz densidade $\mathbf{D}^i = \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^\dagger$;
- iv.* Calcula-se a matriz erro dada por $\mathbf{e}_i = \mathbf{F}^i \mathbf{D}^i \mathbf{S} - \mathbf{S} \mathbf{D}^i \mathbf{F}^i$;
- v.* Se o maior elemento da matriz \mathbf{e}_i for menor do que δ_2 declara-se a convergência do processo;
- vi.* Se o maior elemento da matriz \mathbf{e}_i for maior do que δ_1 retorna-se ao passo ii;
- vii.* Resolve-se o sistema de equações lineares

$$\begin{pmatrix} \mathbf{B} & \mathbf{1} \\ \mathbf{1}^\dagger & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad \sum_{k=1}^i B_{jk} a_k + \lambda = 0, \quad j = 1, \dots, i \quad \text{e} \quad \sum_{k=1}^i a_k = 1 \quad (1.70)$$

- onde $\mathbf{1}^\dagger = [1_1, \dots, 1_n]$, $\mathbf{a}^\dagger = [a_1, \dots, a_n]$, λ é um multiplicador indeterminado e $B_{jk} = \text{Tr}(\mathbf{e}_j \mathbf{e}_k^\dagger)$, determinando-se os valores dos coeficientes a_k e de λ ;
- viii.* Faz-se $i = i + 1$ e constrói-se a matriz de Fock para o i -ésimo ciclo como

$$\mathbf{F}^i = \sum_{k=1}^{i-1} a_k \mathbf{F}^k$$

onde \mathbf{F}^k é a matriz de Fock no k -ésimo ciclo;

- ix.* Diagonaliza-se \mathbf{F}^i resolvendo a equação (1.66) e retorna-se ao passo iii.

As justificativas para o algoritmo descrito acima são apresentadas nas referências [12, 13]. Como pode ser visto nos exemplos dados na referência [13], essa metodologia

¹³Do inglês: Direct Inversion of the Iterative Subspace

¹⁴Do inglês: Energy-*DIIS*

permite acelerar acentuadamente a convergência do método *SCF* e até mesmo encontrar soluções no caso de problemas divergentes ou oscilatórios. Porém, ela só é aplicável quando a matriz de Fock estiver próxima da convergência.

Um método mais recente, o *E-DIIS*, é um método de interpolação que faz uma combinação entre o procedimento *DIIS* e um algoritmo de vínculos relaxados (*RCA*)¹⁵ [14]. Neste método, além do vínculo $\sum a_i = 1$, exige-se que $a_i \geq 0$ e permite-se que durante o procedimento iterativo $\mathbf{DSD} \leq \mathbf{D}$ (vínculos relaxados), ao invés de $\mathbf{DSD} = \mathbf{D}$ como no método *DIIS*. No método *E-DIIS*, as equações correspondentes às equações (1.70), são

$$\begin{pmatrix} \mathbf{B} & \mathbf{1} \\ \mathbf{1}^\dagger & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (1.71)$$

onde \mathbf{E} é o vetor coluna construído com os valores da energia obtidos em cada ciclo do processo iterativo. Embora o sistema de equações (1.71) seja parecido com o sistema de equações (1.70), no procedimento iterativo *E-DIIS* só são aceitas soluções que satisfaçam a condição $a_i \geq 0$. Ao contrário do método *DIIS*, o método *E-DIIS*, embora mais lento, como mostrado nos exemplos da referência [14], consegue convergir com valores iniciais da matriz de Fock não necessariamente próximos da convergência *SCF*.

1.6 Otimização de Geometria a Nível *HF*

Existem sistemas moleculares cujas conformações e propriedades são de difícil determinação experimental. Assim, é necessário encontrar, além da energia mínima e a função de estado associada, a conformação e propriedades moleculares, como parte do cálculo teórico. Descreve-se nesta seção, um método usual para a determinação de geometrias moleculares. Este método considera o sistema molecular isolado e na temperatura zero. Embora exista interação da molécula com o meio, pressupõe-se que a conformação de muitos sistemas moleculares em situações diversas, são pouco sensíveis ao ambiente no qual estão imersos, como comentado por Cook [15], e, conseqüentemente, os resultados obtidos por esses métodos computacionais constituem informações relevantes para o conhecimento desses sistemas.

¹⁵Do inglês: Relaxed Constrained Algorithm

Como descrito por Szabo [16], pode-se separar as metodologias de busca de geometrias em duas classes conforme utilizem ou não os gradientes de energia. Os métodos que utilizam gradientes de energia podem ser divididos em três tipos: *i*) os que calculam analiticamente o gradiente e a segunda derivada da energia; *ii*) os que fazem cálculos analíticos do gradiente e cálculos numéricos da segunda derivada; *iii*) os que calculam numericamente o gradiente e a segunda derivada da energia. Os métodos do tipo *i* são pouco utilizados devido à dificuldade de obter-se a segunda derivada da energia analiticamente [16]. Os métodos do tipo *iii* calculam os valores da energia para um grande número de diferentes geometrias moleculares e com esses valores obtêm o vetor gradiente e a matriz hessiana. No que segue, é descrito um método do tipo *ii*, usado neste trabalho para cálculos comparativos.

Define-se $\mathbf{X}^\dagger = (X_1, \dots, X_{3N}) = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$, onde \mathbf{R}_α é a posição do α -ésimo núcleo e N é a quantidade de núcleos do sistema. Na aproximação de Born-Oppenheimer, a energia depende parametricamente das posições dos núcleos atômicos. Mudando-se a conformação do sistema de \mathbf{X}_0 para \mathbf{X}_1 , calcula-se a energia da nova configuração \mathbf{X}_1 por meio de uma expansão da energia em uma série de potências

$$\mathcal{E}(\mathbf{X}_1) = \mathcal{E}(\mathbf{X}_0) + \mathbf{q}^\dagger \cdot \mathbf{f}(\mathbf{X}_0) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger \cdot \mathbf{H}(\mathbf{X}_0) \mathbf{q} + \dots \quad ,$$

onde $\mathbf{q} = (\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_0)$. $\mathbf{H}(\mathbf{X}_0)$ é a matriz hessiana e $\mathbf{f}(\mathbf{X}_0)$ é o gradiente da energia, cujos elementos e componentes são dados por

$$[\mathbf{H}(\mathbf{X}_0)]_{ij} = \frac{\partial^2 \mathcal{E}(\mathbf{X}_0)}{\partial X_i \partial X_j} \quad \text{e} \quad [\mathbf{f}(\mathbf{X}_0)]_i = \frac{\partial \mathcal{E}(\mathbf{X}_0)}{\partial X_i}$$

Pode-se também expandir $\mathbf{f}(\mathbf{X}_1)$ em uma série de potências, isto é

$$\mathbf{f}(\mathbf{X}_1) = \mathbf{f}(\mathbf{X}_0) + \mathbf{H}(\mathbf{X}_0) \mathbf{q} + \dots \quad (1.72)$$

Para geometrias próximas da geometria de equilíbrio, pode-se desprezar termos não-lineares em \mathbf{q} na equação (1.72). Se \mathbf{X}_1 for a geometria de equilíbrio, \mathbf{X}_e , teremos $\mathbf{f}(\mathbf{X}_e) = \mathbf{0}$ e da equação (1.72) obtêm-se

$$\begin{aligned} \mathbf{f}(\mathbf{X}_0) + \mathbf{H}(\mathbf{X}_0) \mathbf{q} &= \mathbf{0} \implies \mathbf{q} = -\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{X}_0) \mathbf{f}(\mathbf{X}_0) \implies \mathbf{X}_e - \mathbf{X}_0 = -\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{X}_0) \mathbf{f}(\mathbf{X}_0) \\ \implies \mathbf{X}_e &= \mathbf{X} - \mathbf{H}^{-1}(\mathbf{X}) \mathbf{f}(\mathbf{X}) \end{aligned} \quad (1.73)$$

Onde a equação (1.73) é resolvida iterativamente. As derivadas contidas na equação (1.73) são calculadas, no problema *RHF*, como segue. Seja a energia total, \mathcal{E} , dada por

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{ele} + \sum_{\alpha < \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (1.74)$$

onde \mathcal{E}_{ele} é a energia eletrônica do problema *RHF* dada na equação (1.54) e a segunda parcela é a energia de repulsão nuclear. Deriva-se o funcional dado na equação (1.74) com respeito às variáveis conformacionais \mathbf{X} , onde os coeficientes \mathbf{c}_k e as integrais atômicas \mathbf{h} , \mathbf{S} , \mathbf{I} e \mathbf{I}^e dependem parametricamente de \mathbf{X} . Assim

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial X_a} = & 2 \frac{\partial}{\partial X_a} \sum_k^n \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{h} \mathbf{c}_k + \frac{\partial}{\partial X_a} \sum_{k,l}^n \left[2 \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I} \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l - \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I}^e \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l \right] \\ & - \frac{\partial}{\partial X_a} \sum_{k,l}^n 2\epsilon_{lk} \left[\mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{S} \mathbf{c}_l - \delta_{kl} \right] + \sum_i^m \sum_i^n \frac{\partial \mathcal{E}_{ele}}{\partial C_{ij}} \frac{\partial C_{ij}}{\partial X_a} + \frac{\partial V_{NN}}{\partial X_a} \end{aligned} \quad (1.75)$$

onde $\partial \mathcal{E} / \partial X_a$ é a derivada de \mathcal{E} com respeito a α -ésima componente do vetor \mathbf{X} . Desde que \mathbf{C} é uma solução *HF*, $\partial \mathcal{E} / \partial C_{ij} = 0$.

Desenvolvendo as derivadas $\partial / \partial X_a$ na equação (1.75), tem-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial X_a} = & 2 \sum_k^n \left[\frac{\partial \mathbf{c}_k^{\dagger*}}{\partial X_a} \mathbf{h} \mathbf{c}_k + \mathbf{c}_k^{\dagger*} \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial X_a} \mathbf{c}_k + \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{h} \frac{\partial \mathbf{c}_k}{\partial X_a} \right] + \\ & + \sum_k^n \sum_l^n \left\{ \begin{aligned} & 2 \left[\frac{\partial \mathbf{c}_k^{\dagger*}}{\partial X_a} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I} \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l + \mathbf{c}_k^{\dagger*} \frac{\partial \mathbf{c}_l^{\dagger*}}{\partial X_a} \mathbf{I} \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l + \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \frac{\partial \mathbf{I}}{\partial X_a} \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l \right. \\ & \quad \left. + \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I} \frac{\partial \mathbf{c}_k}{\partial X_a} \mathbf{c}_l + \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I} \mathbf{c}_k \frac{\partial \mathbf{c}_l}{\partial X_a} \right] \\ & - \left[\frac{\partial \mathbf{c}_k^{\dagger*}}{\partial X_a} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I}^e \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l + \mathbf{c}_k^{\dagger*} \frac{\partial \mathbf{c}_l^{\dagger*}}{\partial X_a} \mathbf{I}^e \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l + \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \frac{\partial \mathbf{I}^e}{\partial X_a} \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l \right. \\ & \quad \left. + \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I}^e \frac{\partial \mathbf{c}_k}{\partial X_a} \mathbf{c}_l + \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I}^e \mathbf{c}_k \frac{\partial \mathbf{c}_l}{\partial X_a} \right] \end{aligned} \right\} \\ & - \sum_{k,l}^n 2\epsilon_{lk} \left[\frac{\partial \mathbf{c}_k^{\dagger*}}{\partial X_a} \mathbf{S} \mathbf{c}_l + \mathbf{c}_k^{\dagger*} \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial X_a} \mathbf{c}_l + \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{S} \frac{\partial \mathbf{c}_l}{\partial X_a} \right] + \frac{\partial V_{NN}}{\partial X_a} \\ \\ \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial X_a} = & 2 \sum_k^n \left[2 \frac{\partial \mathbf{c}_k^{\dagger*}}{\partial X_a} \mathbf{h} \mathbf{c}_k + \mathbf{c}_k^{\dagger*} \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial X_a} \mathbf{c}_k \right] + \\ & \sum_k^n \sum_l^n \left\{ \begin{aligned} & 2 \left[4 \frac{\partial \mathbf{c}_k^{\dagger*}}{\partial X_a} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I} \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l + \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \frac{\partial \mathbf{I}}{\partial X_a} \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l \right] \\ & - \left[4 \frac{\partial \mathbf{c}_k^{\dagger*}}{\partial X_a} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I}^e \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l + \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \frac{\partial \mathbf{I}^e}{\partial X_a} \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l \right] \end{aligned} \right\} \\ & - \sum_{k,l}^n 2\epsilon_{lk} \left[2 \frac{\partial \mathbf{c}_k^{\dagger*}}{\partial X_a} \mathbf{S} \mathbf{c}_l + \mathbf{c}_k^{\dagger*} \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial X_a} \mathbf{c}_l \right] + \frac{\partial V_{NN}}{\partial X_a} \end{aligned} \quad (1.76)$$

Das equações (1.50) e (1.55) vê-se que a soma das primeira, terceira e quinta parcelas da equação (1.76) é dada por

$$\begin{aligned}
& \sum_k^n 4 \frac{\partial \mathbf{c}_k^{\dagger*}}{\partial X_a} \mathbf{h} \mathbf{c}_k + 4 \sum_l^n \left[2 \frac{\partial \mathbf{c}_k^{\dagger*}}{\partial X_a} \mathbf{J}_l \mathbf{c}_k - \frac{\partial \mathbf{c}_k^{\dagger*}}{\partial X_a} \mathbf{K}_l \mathbf{c}_k \right] \\
&= 4 \sum_k^n \frac{\partial \mathbf{c}_k^{\dagger*}}{\partial X_a} \left[\mathbf{h} + \sum_l^n (2\mathbf{J}_l - \mathbf{K}_l) \right] \mathbf{c}_k \\
&= 4 \sum_k^n \frac{\partial \mathbf{c}_k^{\dagger*}}{\partial X_a} \mathbf{F} \mathbf{c}_k = 4 \sum_k^n \frac{\partial \mathbf{c}_k^{\dagger*}}{\partial X_a} \sum_l^n \mathbf{S} \mathbf{c}_l \epsilon_{lk} \\
&= 4 \epsilon_{lk} \sum_k^n \sum_l^n \frac{\partial \mathbf{c}_k^{\dagger*}}{\partial X_a} \mathbf{S} \mathbf{c}_l
\end{aligned}$$

que se cancela com a sétima parcela e a equação (1.76) é reescrita como

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial X_a} &= 2 \sum_k^n \mathbf{c}_k^{\dagger*} \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial X_a} \mathbf{c}_k + \sum_k^n \sum_l^n \left[2 \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \frac{\partial \mathbf{I}}{\partial X_a} \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l - \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \frac{\partial \mathbf{I}^e}{\partial X_a} \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l \right] \\
&\quad - \sum_{k,l}^n 2 \epsilon_{lk} \mathbf{c}_k^{\dagger*} \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial X_a} \mathbf{c}_l + \frac{\partial V_{NN}}{\partial X_a}
\end{aligned}$$

onde

$$\frac{\partial V_{NN}}{\partial X_a} = \frac{\partial}{\partial X_a} \left(\sum_{\alpha < \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right) = Z_a \sum_\beta^N \frac{Z_\beta (X_\beta - X_a)}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_\beta|^3}$$

resultando em

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial X_a} = \frac{\partial \mathcal{E}_{ele}}{\partial X_a} + Z_a \sum_b^N \frac{Z_b (X_b - X_a)}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|^3} \quad (1.77)$$

Na equação (1.77) vê-se que a derivada da energia total com relação aos parâmetros geométricos depende dos coeficientes da expansão *LCAO* e das derivadas das integrais moleculares com relação a cada parâmetro conformacional.

No método usual *BFGS*¹⁶ [16] de resolução iterativa da equação (1.73), para garantir a convergência do processo para um mínimo da energia total, \mathcal{E} , impõe-se, a cada ciclo desse processo iterativo, que a matriz hessiana, \mathbf{H} , tenha todos os seus autovalores positivos.

Em linhas gerais, a resolução iterativa é realizada nos seguintes passos:

- i.* Escolhe-se uma geometria inicial $\mathbf{X}_{t=0}$, uma matriz $\mathbf{H}_{t=0}^{-1}$ com autovalores positivos;
- ii.* Resolve-se a equação HF para a geometria \mathbf{X}_t , determinando-se a matriz \mathbf{C}_t ;

¹⁶Sigla para "Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno"

- iii. Calcula-se as derivadas da energia total usando a equação (1.77) e monta-se o gradiente $\mathbf{f}(\mathbf{X}_t)$;
- iv. Resolve-se a equação (1.73) determinando-se \mathbf{X}_{t+1} ;
- v. Calcula-se \mathbf{H}_{t+1}^{-1} ;
- vi. Verifica-se a convergência: se não convergiu, faz-se $t = t + 1$ e retorna-se para o passo *ii*.

1.7 Considerações Finais

1.7.1 Outros Métodos Aproximativos.

Um método aproximativo não-variacional de uso corrente é o método perturbativo com o hamiltoniano de Møller-Plesset (*MP*), o qual é apresentado em linhas gerais nesta subseção.

Seja o problema de autovalor

$$\hat{H} \Psi\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V}) \Psi\rangle = E \Psi\rangle \quad , \quad \hat{V} \ll \hat{H}_0 \quad (1.78)$$

onde o problema

$$\hat{H}_0 \Psi^0\rangle = E^0 \Psi^0\rangle \quad (1.79)$$

é um problema de soluções conhecidas e o operador \hat{V} é o termo perturbativo. É possível então, obter os autovetores e autovalores de \hat{H} , em diversas ordens de aproximação, em termos dos autovetores e autovalores da equação (1.79). Este método aproximativo pode ser aplicado para a obtenção de estados estacionários eletrônicos de átomos e moléculas. Para esses sistemas é possível definir no hamiltoniano eletrônico, \hat{H}_{ele} , dado na equação (1.9), a perturbação \hat{V} a partir do problema *HF* da seguinte forma. Considere-se o problema *RHF* definido na Subseção 1.4.1. Reescreve-se o hamiltoniano \hat{H}_{ele} definido na equação (1.9) como

$$\hat{H}_{ele} = \sum_{\mu} \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right) + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \frac{1}{|\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{r}_{\nu}|} = \sum_{\mu} \hat{h}^{\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \frac{1}{|\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{r}_{\nu}|}$$

e adicionando e subtraindo o termo $\sum_{\mu,l} [2\hat{J}_l^\mu - \hat{K}_l^\mu]$, tem-se

$$\hat{H}_{ele} = \sum_{\mu} \left\{ \hat{h}^\mu + \sum_l [2\hat{J}_l^\mu - \hat{K}_l^\mu] \right\} + \sum_{\mu} \sum_{\nu>\mu} \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} - \sum_{\mu,l} [2\hat{J}_l^\mu - \hat{K}_l^\mu]$$

O primeiro termo é a soma dos operadores HF , \hat{F}^μ , definidos na equação (1.28), logo

$$\hat{H}_{ele} = \sum_{\mu} \hat{F}^\mu + \sum_{\mu} \sum_{\nu>\mu} \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} - \sum_{\mu,l} [2\hat{J}_l^\mu - \hat{K}_l^\mu]$$

Assim, o termo não-perturbado de \hat{H}_{ele} e o termo perturbativo são, respectivamente,

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu} \hat{F}^\mu \quad \text{e} \quad \hat{V} = \sum_{\mu} \sum_{\nu>\mu} \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} - \sum_{\mu,l} [2\hat{J}_l^\mu - \hat{K}_l^\mu]$$

1.7.2 Desenvolvimentos recentes nas Teorias Orbitais. O Método do Orbital Eletrônico-Nuclear

Como visto nas seções anteriores, os efeitos do movimento nuclear não são, em geral, incluídos no cálculo de estrutura eletrônica dos sistemas moleculares. Contudo, esses efeitos são importantes para o cálculo correto dos estados quânticos moleculares, para a formulação precisa de uma teoria das reações químicas e dos processos de interação dos sistemas moleculares com a radiação e partículas carregadas. As dificuldades de um tal programa são conhecidas e dentro desse objeto algumas abordagens têm sido desenvolvidas como, por exemplo, os esquemas de separação nuclear-eletrônico apresentados na Seção 1.1.

Em trabalho recente Webb e colaboradores [17] propuseram o método do orbital eletrônico-nuclear (*NEO*)¹⁷ para tratar o movimento dos elétrons e dos núcleos moleculares, sem um procedimento de separação desses movimentos. A formulação do método *NEO* é semelhante aos métodos da teoria do orbital molecular para o problema eletrônico, introduzindo-se adicionalmente os orbitais moleculares nucleares e ambos, orbitais moleculares eletrônicos e nucleares, são expandidos em termos de bases de funções. No método *NEO* a equação de Schrödinger (equação (1.1)) é resolvida, em princípio, de forma não-separada para os movimentos eletrônico e nuclear, isto é: define-se a classe de funções de estado eletrônico-nuclear e as condições subsidiárias de interesse, formula-se variacionalmente o problema e determina-se as equações de condição necessária para a ocorrência dos

¹⁷Do inglês: Nuclear Electronic Orbital

extremos envolvendo os orbitais moleculares eletrônicos e nucleares. Assim, dentro do escopo do método variacional, o método *NEO* é proposto em classes de funções variacionais de maneira similar à proposição das classes dos problemas variacionais em estrutura eletrônica, isto é, os problemas *NEO*-Hartree-Fock (*NEO-HF*), *NEO*-Interação de Configurações (*NEO-CI*) e *NEO*-Multi-Configuracional Auto-Consistente (*NEO-MCSCF*). No método *NEO* o sistema molecular é dividido em elétrons, núcleos clássicos e os núcleos quânticos. Dessa maneira, os efeitos do movimento nuclear de parte dos núcleos do sistema podem ser incorporados ao cálculo do movimento eletrônico em níveis variacionais diversos não sendo invocada nenhuma "separação", no sentido dos métodos apresentados na primeira seção, entre os movimentos dos elétrons e dos núcleos quânticos. Estes efeitos são incorporados dentro do cálculo de estrutura eletrônica e não como uma correção posterior. É apresentado aqui, o método *NEO-HF* seguindo os desenvolvimentos da referência [17].

O hamiltoniano molecular da equação (1.2) (sem os termos de energia cinética e de repulsão entre os núcleos clássicos) em unidades atômicas é dado por,

$$H_{mol} = \sum_i^{n_e} h^e(i) + \sum_{i'}^{n_p} h^p(i') + \sum_{i < j}^{n_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i' < j'}^{n_p} \frac{Z_{i'} Z_{j'}}{|\mathbf{r}_{i'} - \mathbf{r}_{j'}|} - \sum_{i, i'}^{n_e, n_p} \frac{Z_{i'}}{|\mathbf{r}_{i'} - \mathbf{r}_i|}$$

onde,

$$h^e(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{\alpha}^{n_c} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad e \quad h^p(i') = -\frac{\nabla_{i'}^2}{2M_{i'}} + \sum_{\alpha}^{n_c} \frac{Z_{i'} Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_{i'} - \mathbf{R}_{\alpha}|}$$

Nas expressões acima, i, j indicam elétrons, i', j' , núcleos quânticos, α , núcleos clássicos e n_e, n_p, n_c indicam o número de cada dessas partículas, respectivamente. Na classe de funções de estado do problema variacional *NEO-HF*, $\{\Psi(\mathbf{x}^e, \mathbf{x}^p)\} = \Phi^e(\mathbf{x}^e)\Phi^p(\mathbf{x}^p)\}$, os kets $\Phi^e(\mathbf{x}^e)$ e $\Phi^p(\mathbf{x}^p)$ são produtos anti-simetrizados construídos com *MSO*'s eletrônicos e nucleares $\varkappa^e(\mathbf{x}^e)$ e $\varkappa^p(\mathbf{x}^p)$, respectivamente. \mathbf{x}^e e \mathbf{x}^p indicam as coordenadas espaciais e de spin dos elétrons e dos núcleos quânticos (fermiônicos). Na forma não-relativística os *MSO*'s são escritos em termos dos *MO*'s eletrônicos e nucleares φ e das funções de spin θ e os *MO*'s são expandidos em bases de funções, $\xi^e = [\xi_1^e, \xi_2^e, \dots, \xi_{m_e}^e]$ e $\xi^p = [\xi_1^p, \xi_2^p, \dots, \xi_{m_p}^p]$,

de forma similar a Roothaan [9], isto é,

$$\begin{aligned} \chi_k^e(\mathbf{x}^e) &= \varphi_{i(k)}^e(\mathbf{r}^e) \theta_k^e(s^e) \text{ e } \chi_{k'}^p(\mathbf{x}^p) = \varphi_{i'(k')}^p(\mathbf{r}^p) \theta_{k'}^p(s^p); \\ \varphi_i^e(\mathbf{r}^e) &= \sum_{\mu}^{m_e} c_{\mu i}^e \xi_{\mu}^e(\mathbf{r}^e) \text{ e } \varphi_{i'}^p(\mathbf{r}^p) = \sum_{\mu}^{m_p} c_{\mu i'}^p \xi_{\mu}^p(\mathbf{r}^p) \end{aligned}$$

As condições de vínculo sobre os MO 's eletrônicos e nucleares,

$$\varphi_i^e \rangle = \boldsymbol{\xi}^e \mathbf{c}_i^e, \quad \varphi_{i'}^p \rangle = \boldsymbol{\xi}^p \mathbf{c}_{i'}^p$$

são,

$$\mathbf{c}_i^{\vartheta*} \mathbf{S}^{\vartheta} \mathbf{c}_j^{\vartheta} - \delta_{ij} = 0 \quad ; \quad i, j = 1, \dots, n_{\vartheta} \quad ; \quad \vartheta = e, p$$

onde \mathbf{S}^e e \mathbf{S}^p são matrizes de superposição das funções das bases eletrônica e nuclear, respectivamente¹⁸. A função $\Phi^e(\mathbf{x}^e)$ é um determinante restrito e a função $\Phi^p(\mathbf{x}^p)$ é um determinante com todos os MNO 's nucleares $\chi_{k'}^p(\mathbf{x}^p)$ tendo o mesmo fator de spin $\theta_{k'}^p(s^p)$. Com essa definição da classe das funções, o funcional energia para um sistema com um número par de elétrons é escrito em termos dos vetores \mathbf{c}_i^e e $\mathbf{c}_{i'}^p$, como:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\mathbf{c}_i^e, \mathbf{c}_{i'}^p) &= 2 \sum_i^{n_e/2} \mathbf{c}_i^{e*} \mathbf{h}^e \mathbf{c}_i^e + \sum_{i,j}^{n_e/2} [2 \mathbf{c}_i^{e*} \mathbf{J}_J^e(\mathbf{c}_j^e) \mathbf{c}_i^e - \mathbf{c}_i^{e*} \mathbf{K}_J^e(\mathbf{c}_j^e) \mathbf{c}_i^e] \\ &+ \sum_{i'}^{n_p} \mathbf{c}_{i'}^{p*} \mathbf{h}^p \mathbf{c}_{i'}^p + \frac{1}{2} \sum_{i',j'}^{n_p} [\mathbf{c}_{i'}^{p*} \mathbf{J}_{j'}^p(\mathbf{c}_{j'}^p) \mathbf{c}_{i'}^p \\ &- \mathbf{c}_{i'}^{p*} \mathbf{K}_{j'}^p(\mathbf{c}_{j'}^p) \mathbf{c}_{i'}^p] - 2 \sum_{i,i'}^{n_e/2, n_p} \mathbf{c}_i^{e*} \mathbf{J}_{i'}^p(\mathbf{c}_{i'}^p) \mathbf{c}_i^e \end{aligned}$$

As matrizes \mathbf{h}^{ϑ} , \mathbf{J}^{ϑ} e \mathbf{K}^{ϑ} , $\vartheta = e, p$, são definidas como na referência [9]. As correspondentes equações de Roothaan para esse problema de extremos são,

$$\mathbf{F}^e(\mathbf{c}_i^e, \mathbf{c}_{i'}^p) \mathbf{c}_i^e = \epsilon_i^e \mathbf{S}^e \mathbf{c}_i^e, \quad i = 1, \dots, n_e/2$$

$$\mathbf{F}^p(\mathbf{c}_{i'}^p, \mathbf{c}_i^e) \mathbf{c}_{i'}^p = \epsilon_{i'}^p \mathbf{S}^p \mathbf{c}_{i'}^p, \quad i' = 1, \dots, n_p$$

onde as matrizes, \mathbf{F}^e e \mathbf{F}^p , são as matrizes dos operadores HF eletrônico e nuclear [17]. O método de resolução destas equações, indicado na referência [17], é o procedimento usual

¹⁸O superescrito * indica transposição e conjugação complexa.

SCF. Nesta referência os autores indicam generalizações possíveis do método *NEO-HF* para os problemas *ROHF*¹⁹ e *UHF* (parte eletrônica).

Webb e colaboradores aplicaram o método *NEO-HF* aos sistemas H_2 , HF , $H_5O_2^+$ e $C_3O_2H_3$, tratando como quânticos somente os núcleos dos hidrogênios. Demais detalhes sobre as funções de base empregadas e resultados obtidos podem ser vistos na referência [17].

¹⁹Do inglês: Restricted Open-Shell Hartree-Fock

Capítulo 2

Os Algoritmos HF / HF_g - GSA

2.1 Introdução

O problema de otimização global é um assunto de interesse corrente em uma variedade de campos como a recuperação de informação degradada [18], o desenho de circuitos microprocessadores [19] e análise conformacional de proteínas [20, 21]. Métodos estocásticos têm sido desenvolvidos e aplicados no tratamento de diversos problemas de otimização global. Em particular, o método estocástico *Generalized Simulated Annealing*¹ (GSA) [22, 23] foi usado, dentre outros trabalhos, no estudo de estruturas tridimensionais e enovelamento de proteínas [20, 21], no ajuste de superfícies de energia potencial [24, 25], em problemas gravimétricos [26] e no estudo de propriedades mecânicas de ligas [27, 28, 29].

É importante ressaltar, que metodologias usuais para tratar problemas de otimização baseadas na resolução de equações de condição necessária não-lineares, não podem garantir a obtenção do mínimo absoluto. Este é o caso de métodos em estrutura eletrônica como, por exemplo, o método HF . Essa característica não-linear motiva a aplicação do algoritmo GSA a essa classe de problemas de extremos.

Na Seção 2.2 discutimos a questão da não-linearidade das equações HF e as suas implicações na determinação do mínimo absoluto do funcional HF . A Seção 2.3 inicia com uma breve revisão dos procedimentos estocásticos Monte Carlo (MC), de Metropolis, SA

¹Optou-se por não fazer uma tradução dessa expressão.

clássico (*CSA*)² e *SA* rápido (*FSA*)³, que precederam a proposição do método *GSA*, e finaliza com a apresentação do algoritmo *GSA*. Na Seção 2.4 é proposta uma metodologia de otimização direta do funcional Hartree-Fock para os problemas *RHF* e *UHF*, com e sem otimização de geometria, usando o procedimento estocástico *GSA*.

2.2 Não-Linearidade da Equação *HF*

Como visto no Capítulo 1, as equações *HF* são equações de condição necessária para a ocorrência de extremos do funcional *HF* e um aspecto central das equações *HF* é que elas não são lineares [30]. Assim, em princípio, as equações (1.31) e (1.41), ou suas expressões numa base de funções, equações (1.56) e (1.65), admitem múltiplas soluções. Desta forma, o funcional *HF* pode ter muitos extremos, os quais, em princípio, podem incluir diversos mínimos onde o estado fundamental *HF* é o mínimo absoluto.

Sabe-se que o procedimento *SCF* de resolução das equações *HF*, apresentado na Subseção 1.5.3 para a aproximação *LCAO*, não tem convergência garantida matematicamente, mas com razoáveis pontos de partida e com técnicas de aceleração de convergência é possível, para muitos sistemas moleculares, evitar estas dificuldades [12, 13, 14], obtendo-se pontos estacionários do funcional *HF* em geral. A regra *aufbau* de ocupação orbital usada no procedimento *SCF* é uma condição suficiente [31], mas não é uma condição necessária para encontrar um mínimo [32]. Além disso, para uma dada ocupação orbital podem ser obtidos diversos pontos extremos de distintas naturezas, podendo ocorrer também, em princípio, para qualquer dessas regras de ocupação, múltiplos mínimos, o que inclui o mínimo absoluto. Em geral, é necessário aplicar um critério de estabilidade (condições de segunda ordem) [33, 34, 35, 36] para caracterizar a natureza de cada extremo *HF* encontrado.

A não-linearidade das equações *HF* pode ser evidenciada da seguinte maneira. É possível mostrar que os problemas de pseudo-autovalor associados às equações integro-diferenciais *HF*, equações (1.31) e (1.41), são equivalentes a sistemas de infinitas equações algébricas polinomiais não-lineares [37, 38]. Na aproximação de Roothaan para o problema *RHF* real, esse sistema de equações polinomiais é constituído de m^2 equações, cujas m^2

²Do inglês: Classical Simulated Annealing

³Do inglês: Fast Simulated Annealing

incógnitas são os coeficientes da expansão *LCAO-MO* dos n orbitais ocupados e $m - n$ orbitais virtuais, isto é,

$$\sum_{pq}^m c_{pk} c_{ql} h_{pq} + \sum_i^n \sum_{pqrs}^m c_{pk} c_{ri} c_{ql} c_{si} [2\langle pr|qs\rangle - \langle pr|sq\rangle] = 0 \quad ; \quad k < l = 1, \dots, m$$

$$\sum_{pq}^m c_{pk} c_{ql} S_{pq} - \delta_{kl} = 0 \quad ; \quad k \leq l = 1, \dots, m \quad (2.1)$$

Nesta formulação, a não-linearidade da equação *HF* é explicitada no grau dos polinômios componentes do sistema de equações (2.1). A resolução do sistema de equações (2.1) não envolve regras de ocupação orbital *ad hoc*. A ω -ésima solução *HF* é o conjunto de vetores $\{\xi c_k^\omega ; k = 1, \dots, n\}$, os vetores $\{\xi c_k^\omega ; k = n + 1, \dots, m\}$ são os *LCAO-MO*'s virtuais associados à ω -ésima solução *HF* e as energias orbitais são dadas por [37],

$$\epsilon_k^\omega = \sum_{pq}^m c_{pk}^\omega c_{qk}^\omega h_{pq} + \sum_i^n \sum_{pqrs}^m c_{pk}^\omega c_{ri}^\omega c_{qk}^\omega c_{si}^\omega [2\langle pr|qs\rangle - \langle pr|sq\rangle] \quad ; \quad k = 1, \dots, m$$

Assim, a determinação de todos os extremos (ou todos os mínimos) de um funcional *HF* pode ser um complicado problema de geometria algébrica. Para garantir a obtenção do estado fundamental *HF*, resolvendo as equações *HF*, é necessário obter-se todas as soluções que são pontos de mínimo. Conseqüentemente, a obtenção do estado fundamental *HF* pode não ser uma tarefa fácil. Desta forma, com o objetivo de estudar a questão da determinação do mínimo absoluto *HF*, é apresentado na seção seguinte um procedimento de minimização direta do funcional *HF* baseado numa metodologia estocástica.

2.3 O Método Estocástico GSA

Métodos estocásticos podem ser descritos como métodos que atribuem valores aleatórios a um conjunto de variáveis independentes, \mathbf{C} , de um dado sistema em simulações estatísticas. Esses métodos são utilizados para tratar problemas de busca de extremos em geral, e consistem basicamente em realizar a otimização direta de uma *função custo*, função sobre a qual se define o processo de otimização, a partir da geração aleatória de \mathbf{C}_t em cada ciclo t do processo, ou seja, sem a resolução de equações de condição necessária de um

problema de extremos. Uma característica dos métodos estocásticos é a dependência dos valores das variáveis independentes, gerados no t -ésimo ciclo, com os valores gerados no ciclo anterior, isto é, $\mathbf{C}_t = \mathbf{C}_{t-1} + \Delta\mathbf{C}_{t-1}$, onde $\Delta\mathbf{C}_{t-1}$ é um incremento gerado aleatoriamente dentro de uma determinada estratégia estocástica.

O método Monte Carlo (*MC*) foi um dos primeiros métodos estocásticos aplicados em problemas de Física. Este método foi proposto separada e independentemente por J. E. Mayer no estudo de líquidos⁴, e por Metropolis e Ulam [39], que o apresentaram como uma ferramenta de propósitos gerais.

O método *MC* para o cálculo das integrais multidimensionais, oriundas do estudo de propriedades sobre um ensemble, é descrito por Metropolis e colaboradores [40] como segue: sorteia-se aleatoriamente e equiprovavelmente uma dentre as possíveis configurações do sistema estudado, ou seja, coloca-se as N partículas do sistema em posições aleatórias; calcula-se a energia, E , do sistema e dá-se a essa configuração o peso $e^{-E/k_B T}$. Como observado na referência [40], este método não é eficiente para tratar problemas com partículas próximas (densidades altas), pois em muitos casos o valor de E é alto e $e^{-E/k_B T} \rightarrow 0$, fazendo com que muitas configurações tenham uma ponderação muito baixa. Para contornar essa dificuldade, é proposto na referência [40] um método, conhecido na literatura como o método de Metropolis, que consiste em sortear configurações com energias E e probabilidades de ocorrência ponderadas pela função de distribuição $e^{-E/k_B T}$, dando, em seguida, a cada configuração, o mesmo peso nos cálculos das propriedades, ao invés de sortear configurações de forma equiprovável e atribuir, posteriormente, a cada uma um peso distinto $e^{-E/k_B T}$, como no método *MC*. No cálculo das integrais multidimensionais acima citado, o método de Metropolis apresenta-se da seguinte maneira: sorteia-se uma configuração para o sistema ponderada pela função de distribuição $e^{-E/k_B T}$; calcula-se a diferença entre as energias da configuração atual e da configuração anterior, ΔE . Se $\Delta E < 0$, que implica que a nova configuração tem energia menor, aceita-se a nova configuração. Se $\Delta E > 0$ permite-se a troca para a nova configuração com a probabilidade canônica $P_E = e^{-\Delta E/k_B T}$, ou seja, compara-se P_E com um número aleatório r , $r \in [0, 1]$ e se $r < P_E$ aceita-se esta nova configuração, senão ($r > P_E$) a nova configuração não é aceita e a configuração anterior é

⁴Segundo citação no artigo de Metropolis (referência [40])

repetida, entrando mais de uma vez no cálculo das médias.

O procedimento estocástico *Simulated Annealing* (*SA*) foi proposto por Kirkpatrick e colaboradores [41, 19]. Ele é um método de otimização global baseado em uma busca estocástica e é uma modificação do método de Metropolis [40]. O termo *temperatura* empregado no método *SA* não se refere ao conceito da termodinâmica, sendo apenas um parâmetro de controle [41, 19] ou parâmetro controlador de ruído [42] e tem a mesma dimensão da *função custo*. No método *SA*, assim como no método de Metropolis, o conjunto de variáveis independentes, \mathbf{C} , é gerado aleatoriamente a cada ciclo do processo de acordo com uma função de distribuição de visitação, g . Uma característica comum aos métodos de Metropolis e *SA* é a possibilidade de aceitar \mathbf{C} 's para os quais a *função custo*, $E(\mathbf{C})$, tem valores maiores do que os anteriormente encontrados, evitando assim a retenção do processo de busca em algum mínimo local. No método *SA*, a regra que define a aceitação ou não destes pontos específicos é a mesma regra do procedimento de Metropolis e é chamada função de probabilidade de aceitação, A_{acc} . Porém, distintamente dos métodos Monte Carlo e de Metropolis, no *SA* a *temperatura* T é variável, dependendo de t (onde t enumera os ciclos do processo iterativo) e ambas funções, g e A_{acc} , dependem de t através de $T(t)$.

O algoritmo *SA* é também referido na literatura como *SA* clássico (*CSA*) e sua função de distribuição de visitação é uma função gaussiana, isto é, $g(\Delta\mathbf{C}) \propto e^{-(\Delta\mathbf{C})^2/T(t)}$, onde $\Delta\mathbf{C}$ é o incremento em \mathbf{C} . Geman e Geman [18] mostram que a condição necessária e suficiente para que o algoritmo *CSA* finalize o processo no mínimo global, é que $T(t)$ diminua logaritmicamente com o t , isto é, $T(t) = T_0/\log(1+t)$.

Szu e Hartley propuseram uma modificação no algoritmo *CSA* que consiste na utilização de uma função de distribuição de visitação tipo Cauchy-Lorentz⁵, $g(\Delta\mathbf{C}) \propto T(t) / \left[T(t)^2 + |\Delta\mathbf{C}|^2 \right]^{\frac{D+1}{2}}$, em lugar da função de distribuição de visitação gaussiana [42]. Esse outro algoritmo é referido na literatura como *SA* rápido (*FSA*). Na referência [42] mostra-se que, para uma função de distribuição de visitação tipo Cauchy-Lorentz, o processo finalizará em um mínimo global se $T(t)$ diminuir inversamente com t , isto é, $T(t) = \frac{T_0}{1+t}$. Na referência [42], os autores argumentam que a utilização de uma função g do tipo Cauchy-Lorentz permite, em princípio, a geração com maior frequência de pontos \mathbf{C} mais distantes

⁵Função de distribuição da forma de uma lorentziana com uma função característica de Cauchy.

que aqueles gerados pela forma gaussiana de g , evitando assim, com maior eficiência, a retenção do processo de otimização em mínimos locais.

O método estocástico *GSA*, proposto por Tsallis e Stariolo [22], generaliza as funções de distribuição de visitação, de probabilidade de aceitação e *temperatura* dos procedimentos *CSA* e *FSa*, contendo-as como casos particulares. Como apresentado na referência [22], em lugar de usar uma função de distribuição gaussiana ou tipo Cauchy-Lorentz, define-se a função de distribuição

$$g_{q_v}(\Delta \mathbf{C}) = c \frac{[T_{q_v}(t)]^d}{\left\{ [T_{q_v}(t)]^e + (q_v - 1) b (\Delta \mathbf{C})^2 \right\}^{\frac{a}{q_v - 1}}} \quad (2.2)$$

onde as constantes a , b , c , d e e são escolhidas convenientemente tais que $g_{q_v=1}(\Delta \mathbf{C}) \rightarrow g^{CSA}(\Delta \mathbf{C})$ e $g_{q_v=2}(\Delta \mathbf{C}) \rightarrow g^{FSa}(\Delta \mathbf{C})$, ou seja, $g_{q_v}(\Delta \mathbf{C})$ deve ter os seguintes limites

$$\lim_{q_v \rightarrow 1} g_{q_v}(\Delta \mathbf{C}) = \frac{e^{-\Delta \mathbf{C}^2 / T_{q_v}(t)}}{[\pi T_{q_v}(t)]^{D/2}}$$

$$\lim_{q_v \rightarrow 2} g_{q_v}(\Delta \mathbf{C}) = \frac{\Gamma((D+1)/2)}{\pi^{(D+1)/2}} \frac{T_{q_v}(t)}{[T_{q_v}(t)^2 + \Delta \mathbf{C}^2]^{(D+1)/2}}$$

que são as distribuições gaussiana e de Cauchy-Lorentz, respectivamente. Como mostrado na referência [22], têm-se (ver o Apêndice B)

$$a = 1 + \frac{D-1}{2} (q_v - 1) ; \quad b = 1 ; \quad c = \left(\frac{q_v - 1}{\pi} \right)^{D/2} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q_v - 1} + \frac{D-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q_v - 1} - \frac{1}{2}\right)} ;$$

$$d = e^{\frac{2a - D(q_v - 1)}{2(q_v - 1)}} \quad e \quad e = \frac{2}{2a - D(q_v - 1)}$$

e

$$g_{q_v}(\Delta \mathbf{C}) = \left(\frac{q_v - 1}{\pi} \right)^{D/2} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q_v - 1} + \frac{D-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q_v - 1} - \frac{1}{2}\right)} \frac{[T_{q_v}(t)]^{-\frac{D}{3-q_v}}}{\left\{ 1 + (q_v - 1) \frac{(\Delta \mathbf{C})^2}{[T_{q_v}(t)]^{\frac{2}{3-q_v}}} \right\}^{\frac{1}{q_v - 1} + \frac{D-1}{2}}} \quad (2.3)$$

Define-se a função de probabilidade de aceitação como

$$A_{acc} = \left[1 + (q_a - 1) \frac{(E(\mathbf{C}_{t+1}) - E(\mathbf{C}_t))}{T_{q_v}(t)} \right]^{-\frac{1}{q_a - 1}} \quad (2.4)$$

a qual tem o seguinte limite para $q_a \rightarrow 1$

$$\lim_{q_a \rightarrow 1} A_{acc} = e^{(E(\mathbf{C}_t) - E(\mathbf{C}_{t+1})) / T_{q_v}(t)}$$

que é a função probabilidade de aceitação dos algoritmos *CSA* e *FSA* (Ver Apêndice C).
Define-se a função temperatura

$$T_{q_v}(t) = T_0 \frac{2^{q_v-1} - 1}{(1+t)^{q_v-1} - 1} \quad (2.5)$$

cujos limites

$$\lim_{q_v \rightarrow 1} T_{q_v} = T_0 \frac{\ln 2}{\ln(1+t)}$$

$$\lim_{q_v \rightarrow 2} T_{q_v} = \frac{T_0}{t}$$

são as funções *temperatura* dos procedimentos *CSA* e *FSA*, respectivamente (ver Apêndice D).

Szu e Hartley [42] apresentam uma prova da convergência do *CSA* e *FSA* para o mínimo absoluto e, na referência [22], de forma similar, é estabelecida a prova da convergência do algoritmo *GSA* para o mínimo absoluto de $E(\mathbf{C})$, com a função temperatura generalizada dada na equação (2.5) (ver Apêndice E).

A matriz aleatória $\Delta \mathbf{C}$ é obtida a partir da inversa da função g_{q_v} , dada na equação (2.3), sendo dada por

$$\Delta C_{ij}(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n (\omega - \omega_0)^n \quad , \quad i = 1, \dots, m, \quad j = 1, \dots, n \quad (2.6)$$

onde

$$B_n = \frac{1}{nA_1^n} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \dots} (-1)^{\alpha+\beta+\gamma+\dots} \frac{(n)(n+1)\dots(n-1+\alpha+\beta+\gamma+\dots)}{\alpha!\beta!\gamma!\dots} \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^\alpha \left(\frac{A_3}{A_1}\right)^\beta \dots$$

Na referência [20] são indicados passos para a obtenção das equações (2.6) e (2.3).

2.3.1 As funções $T_{q_v}(t)$, $g_{q_v}(\Delta \mathbf{C})$ e $A_{acc}(T(t))$

Nesta subseção é apresentada uma breve discussão sobre o comportamento geral das funções $T_{q_v}(t)$, $g_{q_v}(\Delta \mathbf{C})$ e $A_{acc}(T(t))$ com relação aos parâmetros q_v e q_a .

$T_{q_v}(t)$ é uma função estritamente decrescente de t qualquer que seja o valor de q_v . O valor do parâmetro q_v produz um maior ou menor decrescimento da função $T_{q_v}(t)$ com o crescimento de t no processo iterativo. Vê-se na Figura 2.1 o comportamento de $T_{q_v}(t) \times t$

para diversos valores de q_v , onde para os valores de q_v iguais a 1 e 2 tem-se as curvas $T_{q_v}(t)$ dos métodos *CSA* e *FSA*, respectivamente.

Enquanto função de ΔC , $g_{q_v}(\Delta C)$ depende parametricamente de q_v e de $T_{q_v}(t)$ e é uma função par. Na Figura 2.2 é mostrado o comportamento da função $g_{q_v}(\Delta C)$ para alguns valores de q_v e para o valor da *temperatura* fixo, $T_{q_v}(t) = 10$. Para valores de q_v iguais a 1 e 2 têm-se os gráficos das funções de distribuição gaussiana e lorentziana dos métodos *CSA* e *FSA*, respectivamente. Na Figura 2.3 são mostrados gráficos de $g_{q_v} \times T$ para alguns valores de q_v e para ΔC fixo. Estes gráficos indicam a forma de g_{q_v} em diferentes ciclos do processo, desde que $T = T(t)$.

O comportamento da função probabilidade de aceitação $A_{acc}(T(t))$ para alguns valores de q_a é mostrado na Figura 2.4. Na Figura 2.5 é apresentado o comportamento de $A_{acc} \times T(t)$.

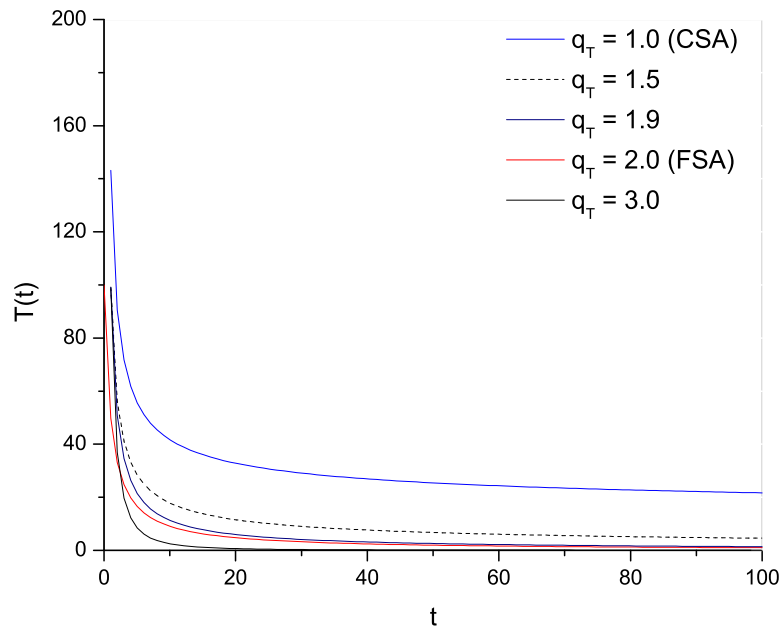


Figura 2.1: *Temperatura X tempo*. Cálculos realizados com $T_0 = 100$.

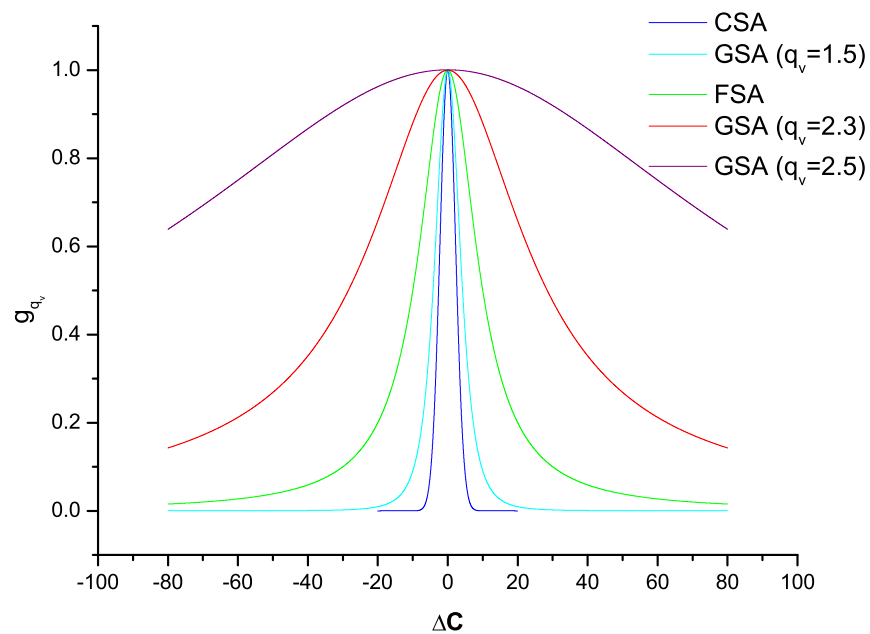


Figura 2.2: $g_{q_v} \times \Delta C$. Cálculos realizados com $T = 10$.

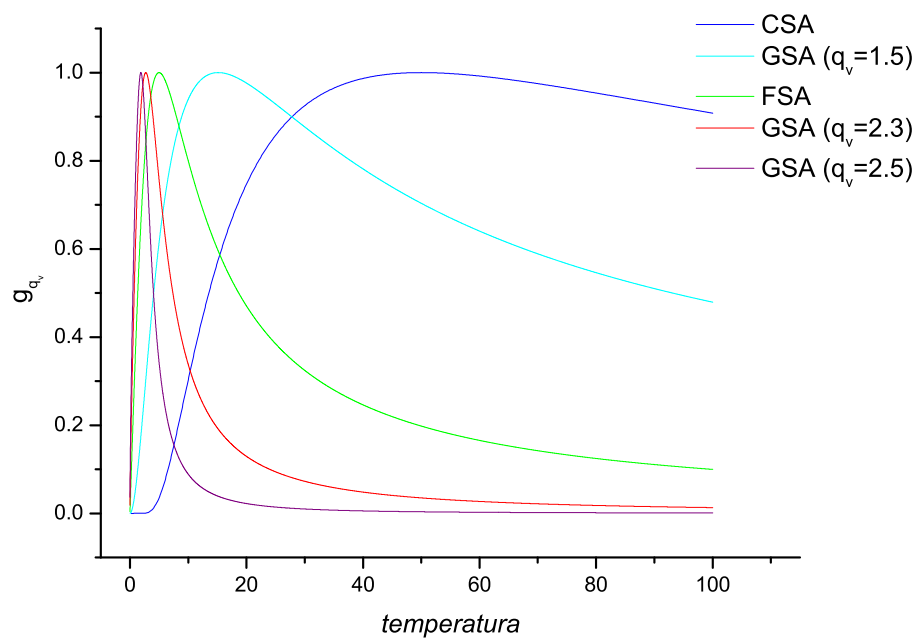


Figura 2.3: $g_{q_v} \times T_{q_v}$.

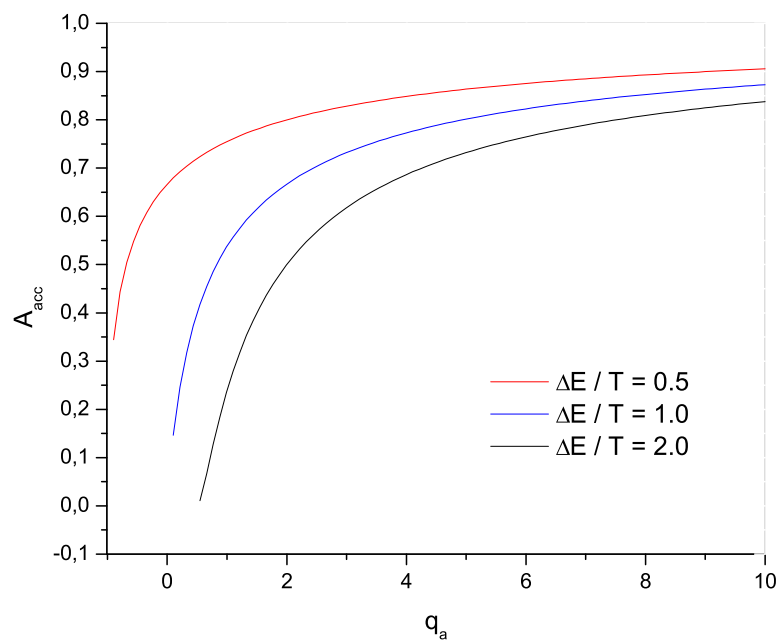


Figura 2.4: $A_{acc} \times q_a$.

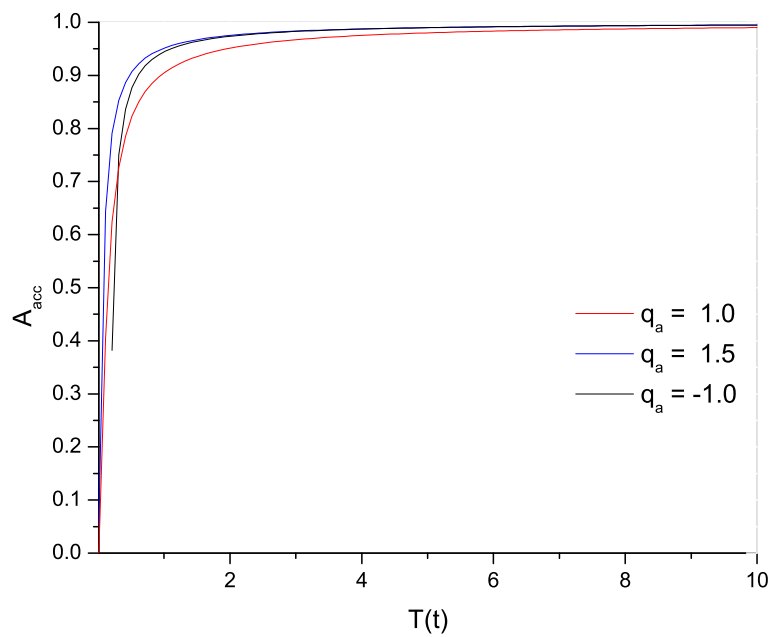


Figura 2.5: $A_{acc} \times T_{qv}$. Cálculos realizados com $\Delta E = 0.1$

2.4 O Procedimento Estocástico *GSA* aplicado ao Problema *HF*

Nas duas subseções seguintes são descritos o algoritmo *HF-GSA* para tratar os problemas *RHF* e *UHF* e o algoritmo *HF_g-GSA* para fazer otimização de geometria nestes dois problemas. Estas descrições são feitas somente para o problema *UHF*, que contém os correspondentes algoritmos para o problema *RHF* como casos particulares.

2.4.1 O Algoritmo HF-GSA

O algoritmo *GSA* usado no presente estudo inclui duas modificações em relação à versão original descrita nas referências [22, 23]. Uma modificação é a introdução de condições de vínculo (equação (1.62)) na estrutura do algoritmo para tratar o problema *HF* que é um problema variacional de extremos com condições subsidiárias. A outra modificação é o uso de um parâmetro independente, q_T , em lugar de q_v , para construir a função temperatura definida na equação (2.5). Conquanto essa independência entre q_T e q_v possa ampliar as possibilidades de busca e convergência do método, ela não está contida na prova da convergência para o mínimo absoluto do algoritmo *GSA* apresentada no Apêndice E. Neste trabalho não é feita uma generalização desta prova de convergência, a qual é assumida para este caso. Em nosso problema, o procedimento usado para a busca do mínimo global consiste em comparar os valores da energia eletrônica $\mathcal{E}(\mathbf{C}^\alpha, \mathbf{C}^\beta)$, dada na equação (1.61), calculada para dois pares de matrizes \mathbf{C}^α e \mathbf{C}^β , consecutivamente gerados dentro da estratégia estocástica definida pelas equações (2.3), (2.4) e (2.5). De forma itemizada, os passos do algoritmo *HF-GSA* são dados como segue:

- i.* Fixa-se os parâmetros q_a , q_v e q_T relacionados com as funções probabilidade de aceitação, distribuição de visitação e a função temperatura, respectivamente;
- ii.* Calcula-se as matrizes \mathbf{S} , \mathbf{h} , \mathbf{I} e \mathbf{I}^e definidas nas equações (1.53), (1.44) e (1.45), respectivamente;
- iii.* Inicia-se, em $t = 1$, o primeiro passo do processo iterativo com as matrizes \mathbf{C}_t^η , $\eta = \alpha, \beta$ e um valor suficientemente alto de T_0 ;
- iv.* Ortonormaliza-se os n_η vetores *LCAO-MOs* $\mathbf{c}_{t1}^\eta, \mathbf{c}_{t2}^\eta, \dots, \mathbf{c}_{tn_\eta}^\eta$, $\eta = \alpha, \beta$, de acordo

- com a equação (1.62);
- v. Calcula-se a energia eletrônica $\mathcal{E}(\mathbf{C}_t^\alpha, \mathbf{C}_t^\beta)$ usando a equação (1.61);
 - vi. Calcula-se o valor de $T_{qT}(t)$ usando a equação (2.5);
 - vii. Gera-se randomicamente as matrizes $\Delta\mathbf{C}_t^\eta$, $\eta = \alpha, \beta$, usando as equações (2.6) e calcula-se as matrizes $\mathbf{C}_{t+1}^\eta = \mathbf{C}_t^\eta + \Delta\mathbf{C}_t^\eta$, $\eta = \alpha, \beta$;
 - viii. Ortonormaliza-se os novos vetores *LCAO-MOs* $\mathbf{c}_{(t+1)1}^\eta, \mathbf{c}_{(t+1)2}^\eta, \dots, \mathbf{c}_{(t+1)n_\eta}^\eta$, $\eta = \alpha, \beta$, de acordo com a equação (1.62);
 - ix. Calcula-se a energia eletrônica $\mathcal{E}(\mathbf{C}_{t+1}^\alpha, \mathbf{C}_{t+1}^\beta)$ usando a equação (1.61). O novo valor da energia pode ser aceito ou não de acordo com a regra:
 - se $\mathcal{E}(\mathbf{C}_{t+1}^\alpha, \mathbf{C}_{t+1}^\beta) \leq \mathcal{E}(\mathbf{C}_t^\alpha, \mathbf{C}_t^\beta)$, troca-se \mathbf{C}_t^η por \mathbf{C}_{t+1}^η , $\eta = \alpha, \beta$,
 - se $\mathcal{E}(\mathbf{C}_{t+1}^\alpha, \mathbf{C}_{t+1}^\beta) > \mathcal{E}(\mathbf{C}_t^\alpha, \mathbf{C}_t^\beta)$, gera-se um número aleatório $r \in [0, 1]$,
 - se $r > A_{acc}$, a probabilidade de aceitação definida na equação (2.4), mantém-se \mathbf{C}_t^η , senão, troca-se \mathbf{C}_t^η por \mathbf{C}_{t+1}^η ;
 - x. Faz-se $t = t + 1$ e volta-se ao passo (vi) até que a convergência de $\mathcal{E}(\mathbf{C}_t^\alpha, \mathbf{C}_t^\beta)$ seja encontrada dentro do critério seguinte: a convergência é assumida se a diferença entre o valor corrente de \mathcal{E} e o mais baixo valor previamente obtido durante o processo iterativo for menor que uma precisão pré-estabelecida, $\Delta\mathcal{E}$, e ocorrer um certo número consecutivo de vezes, N_p .

Após atingir-se a convergência pode-se obter as energias orbitais ϵ_k^η , $k = 1, \dots, n_\eta$, $\eta = \alpha, \beta$, o conjunto de vetores virtuais, \mathbf{c}_a^η , $a = n_\eta + 1, \dots, m$, $\eta = \alpha, \beta$ e suas respectivas energias orbitais ϵ_a^η , $a = n_\eta + 1, \dots, m$, $\eta = \alpha, \beta$. Para tanto, é suficiente determinar os autovetores e autovalores do problema de autovalor generalizado $\mathbf{F}^\eta[\mathbf{C}^\alpha, \mathbf{C}^\beta] \mathbf{c}_i^\eta = \epsilon_i^\eta \mathbf{S} \mathbf{c}_i^\eta$, $i = 1, \dots, m$, $\eta = \alpha, \beta$, construído com as matrizes \mathbf{C}^α e \mathbf{C}^β convergidas, obtidas com o procedimento *HF-GSA*.

2.4.2 O Algoritmo de Otimização de Geometria *HF_g-GSA*

Neste trabalho o algoritmo *HF-GSA* apresentado na subseção anterior, é estendido para tratar problemas de determinação de geometrias moleculares a nível Hartree-Fock. Para fazer isso, amplia-se o domínio de definição da *função custo* $\mathcal{E}(\mathbf{C}^\alpha, \mathbf{C}^\beta)$ de forma a incluir a geometria do sistema molecular, $\mathbf{X} = \{\mathbf{R}_\alpha\}$, no conjunto das variáveis independentes, isto é,

$\mathcal{E}(\mathbf{C}^\alpha, \mathbf{C}^\beta, \mathbf{X})$ e procede-se, como no algoritmo *HF-GSA*, a otimização direta da nova *função custo*. A inclusão da geometria molecular no domínio de definição de \mathcal{E} é feita através das integrais $S_{pq}(\mathbf{X})$, $h_{pq}(\mathbf{X})$, $[\mathbf{I}^{pq}]_{rs}(\mathbf{X})$ e $[\mathbf{I}^{e,pq}]_{rs}(\mathbf{X})$, definidas nas equações (1.53), (1.44) e (1.45), respectivamente. O funcional energia total a ser otimizado, \mathcal{E} , para o problema *LCAO-MO UHF*, é dado por

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\mathbf{C}^\alpha, \mathbf{C}^\beta, \mathbf{X}) &= \sum_{\eta}^{\alpha, \beta} \left[\begin{aligned} &\sum_k^{n_\eta} \mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{h}(\mathbf{X}) \mathbf{c}_k^\eta + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k,l}^{n_\eta} \left[\mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{c}_l^{\eta\dagger*} \mathbf{I}(\mathbf{X}) \mathbf{c}_l^\eta \mathbf{c}_k^\eta - \mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{c}_l^{\eta\dagger*} \mathbf{I}^e(\mathbf{X}) \mathbf{c}_l^\eta \mathbf{c}_k^\eta \right] + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\theta(\neq \eta)} \sum_l^{n_\theta} \mathbf{c}_k^{\theta\dagger*} \mathbf{c}_l^{\eta\dagger*} \mathbf{I}(\mathbf{X}) \mathbf{c}_l^\eta \mathbf{c}_k^\theta \end{aligned} \right] \\ &+ \sum_{\alpha < \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \\ &= \mathcal{E}_{ele}(\mathbf{C}^\alpha, \mathbf{C}^\beta, \mathbf{X}) + \sum_{\alpha < \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Os passos do algoritmo *HF_g-GSA* podem ser itemizados como segue:

- i.* Fixa-se os parâmetros q_a , q_v e q_T relacionados com as funções probabilidade de aceitação, distribuição de visitação e a função temperatura, respectivamente;
- ii.* Inicia-se, em $t = 1$, o primeiro passo do processo iterativo com as matrizes \mathbf{C}_t^η , $\eta = \alpha, \beta$, uma conformação molecular, \mathbf{X}_t , e um valor suficientemente alto de T_0 ;
- iii.* Calcula-se as matrizes \mathbf{S} , \mathbf{h} , \mathbf{I} e \mathbf{I}^e definidas nas equações (1.53), (1.44) e (1.45), respectivamente, na geometria \mathbf{X}_t ;
- iv.* Ortonormaliza-se os n_η vetores *LCAO-MOs* $\mathbf{c}_{t1}^\eta, \mathbf{c}_{t2}^\eta, \dots, \mathbf{c}_{tn_\eta}^\eta$, $\eta = \alpha, \beta$, de acordo com a equação (1.62);
- v.* Calcula-se a energia eletrônica $\mathcal{E}(\mathbf{C}_t^\alpha, \mathbf{C}_t^\beta, \mathbf{X}_t)$ usando a equação (2.7);
- vi.* Calcula-se o valor de $T_{q_T}(t)$ usando (2.5);
- vii.* Gera-se randomicamente as matrizes $\Delta \mathbf{C}_t^\eta$, $\eta = \alpha, \beta$, e $\Delta \mathbf{X}_t$ usando as equações (2.6)⁶ e calcula-se as matrizes $\mathbf{C}_{t+1}^\eta = \mathbf{C}_t^\eta + \Delta \mathbf{C}_t^\eta$, $\eta = \alpha, \beta$ e $\mathbf{X}_{t+1} = \mathbf{X}_t + \Delta \mathbf{X}_t$;
- viii.* Calcula-se as matrizes \mathbf{S} , \mathbf{h} , \mathbf{I} e \mathbf{I}^e , definidas nas equações (1.53), (1.44) e (1.45), na geometria \mathbf{X}_{t+1} ;
- ix.* Ortonormaliza-se os novos vetores *LCAO-MOs* $\mathbf{c}_{(t+1)1}^\eta, \mathbf{c}_{(t+1)2}^\eta, \dots, \mathbf{c}_{(t+1)n_\eta}^\eta$,

⁶As equações 2.6 devem ser aqui entendidas como incluindo as variáveis conformacionais utilizadas na definição do sistema molecular.

- $\eta = \alpha, \beta$, de acordo com a equação (1.62);
- x.* Calcula-se a energia eletrônica $\mathcal{E}(\mathbf{C}_{t+1}^\alpha, \mathbf{C}_{t+1}^\beta, \mathbf{X}_{t+1})$ usando a equação (2.7). O novo valor da energia pode ser aceito ou não de acordo com a regra:
- se $\mathcal{E}(\mathbf{C}_{t+1}^\alpha, \mathbf{C}_{t+1}^\beta, \mathbf{X}_{t+1}) \leq \mathcal{E}(\mathbf{C}_t^\alpha, \mathbf{C}_t^\beta, \mathbf{X}_t)$, troca-se \mathbf{C}_t^η por \mathbf{C}_{t+1}^η , $\eta = \alpha, \beta$ e \mathbf{X}_t por \mathbf{X}_{t+1} ,
 - se $\mathcal{E}(\mathbf{C}_{t+1}^\alpha, \mathbf{C}_{t+1}^\beta, \mathbf{X}_{t+1}) > \mathcal{E}(\mathbf{C}_t^\alpha, \mathbf{C}_t^\beta, \mathbf{X}_t)$, gera-se um número aleatório $r \in [0, 1]$,
 - se $r > A_{acc}$, a probabilidade de aceitação definida na equação (2.4), mantém-se \mathbf{C}_t^η , senão, troca-se \mathbf{C}_t^η por \mathbf{C}_{t+1}^η e \mathbf{X}_t por \mathbf{X}_{t+1} ;
- xi.* Faz-se $t = t + 1$ e volta-se ao passo (*vi*) até que a convergência de $\mathcal{E}(\mathbf{C}_t^\alpha, \mathbf{C}_t^\beta, \mathbf{X}_t)$ seja declarada dentro do critério seguinte: a convergência é assumida se a diferença entre o valor corrente de \mathcal{E} e o mais baixo valor previamente obtido durante o processo iterativo for menor que uma precisão pré-estabelecida, $\Delta\mathcal{E}$, e ocorrer um certo número consecutivo de vezes, N_p .

2.4.3 Algumas observações

As Figuras 2.6 e 2.7 mostram os fluxogramas dos algoritmos *HF-GSA* e *HF_g-GSA*. Outras estruturas destes algoritmos podem ser implementadas com diferentes características de convergência para o mínimo absoluto. Em particular, testamos uma variante do algoritmo *HF-GSA*. Na forma descrita na Subseção 2.4.1 do *HF-GSA* a correlação entre \mathbf{C} 's consecutivos, \mathbf{C}_t e \mathbf{C}_{t+1} , é, em certa medida, modificada pela ortonormalização no passo (*viii*), feita antes da decisão de aceitação da nova configuração, realizada no passo (*ix*). Do ponto de vista de preservação estrita da correlação estocástica, dever-se-ia, na decisão da aceitação de uma nova configuração no passo (*ix*), utilizar a matriz \mathbf{C}_{t+1} gerada no passo (*vii*), sem a ortonormalização efetuada no passo (*viii*), que seria utilizada somente no cálculo de \mathcal{E} . A ortonormalização dos vetores \mathbf{c}_{tk} é necessária para a utilização dos funcionais *HF* nas formas dadas nas equações (1.51) e (1.61). Para vetores \mathbf{c}_{tk} não ortonormalizados deve-se utilizar a forma geral do funcional *HF*, $\mathcal{E} = \langle \Psi | \hat{H}_{ele} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$, cujo tempo de cálculo computacional é muito maior. A versão do algoritmo *HF-GSA* apresentada na Subseção 2.4.1 foi mais eficiente em todos os testes comparativos realizados (menor número de ciclos para obter-se a convergência).

Outro aspecto a ser observado na formulação dos algoritmos *HF/HF_g-GSA* é a exigência de independência linear dos n vetores \mathbf{c}_{tk} , componentes da matriz \mathbf{C}_t em todos os ciclos do processo. O processo de ortonormalização de Grand-Schmith [43] empregado nos algoritmos *HF/HF_g-GSA* permite a detecção de eventuais situações de dependência linear, pela ocorrência de vetores de norma nula, e consequentes divisões por zero. Não foi verificada nenhuma ocorrência de dependência linear em todos os cálculos realizados neste trabalho.

Para a utilização dos algoritmos *HF/HF_g-GSA*, é conveniente a determinação dos intervalos de valores dos parâmetros q_a , q_v e q_T que permitem a convergência com menor número de ciclos para estas hiper-superfícies. Sobre esse aspecto uma discussão ilustrativa limitada com algumas moléculas e bases é apresentada no Capítulo 3.

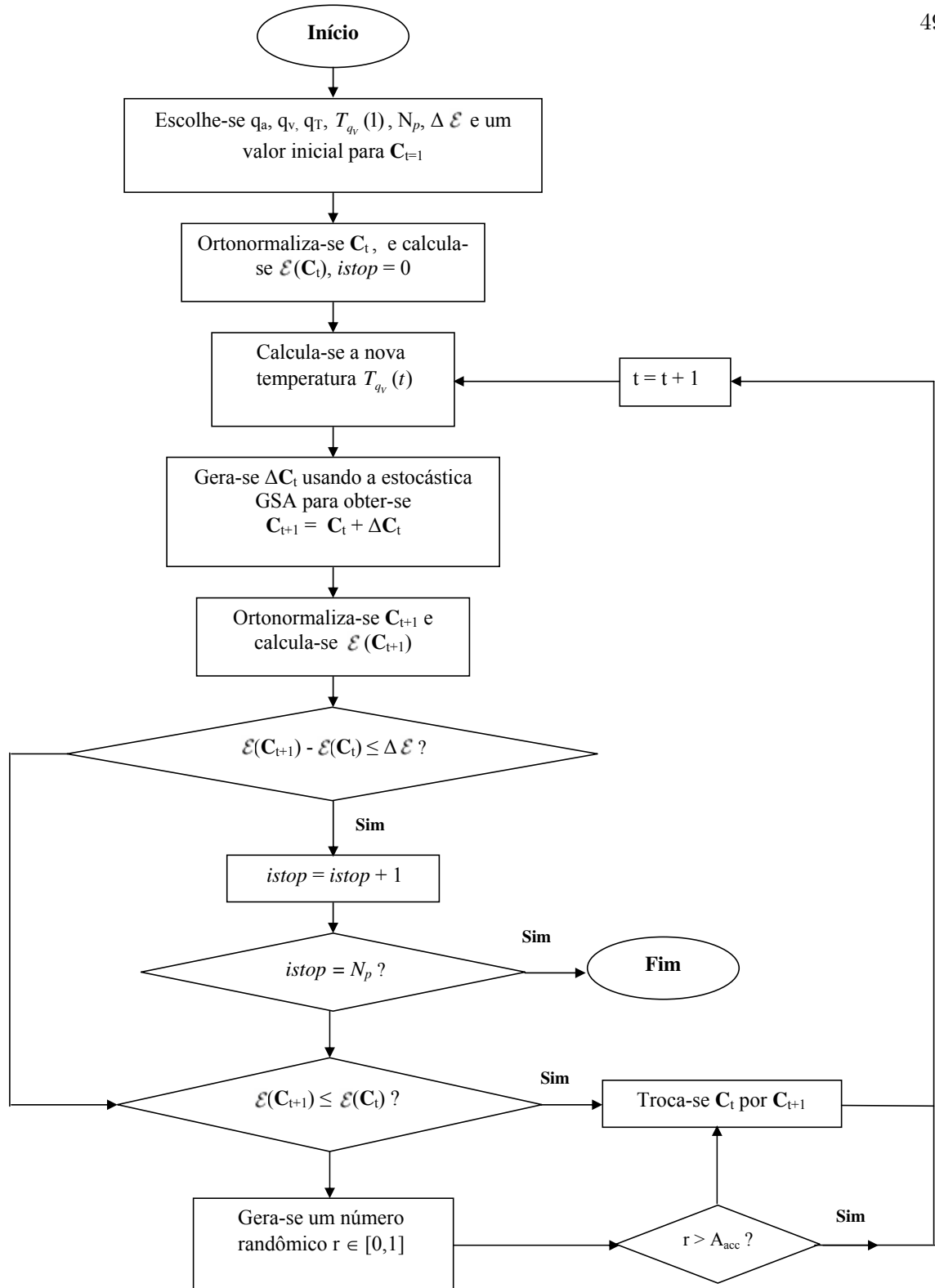


Figura 2.6: Fluxograma do algoritmo *HF-GSA*.

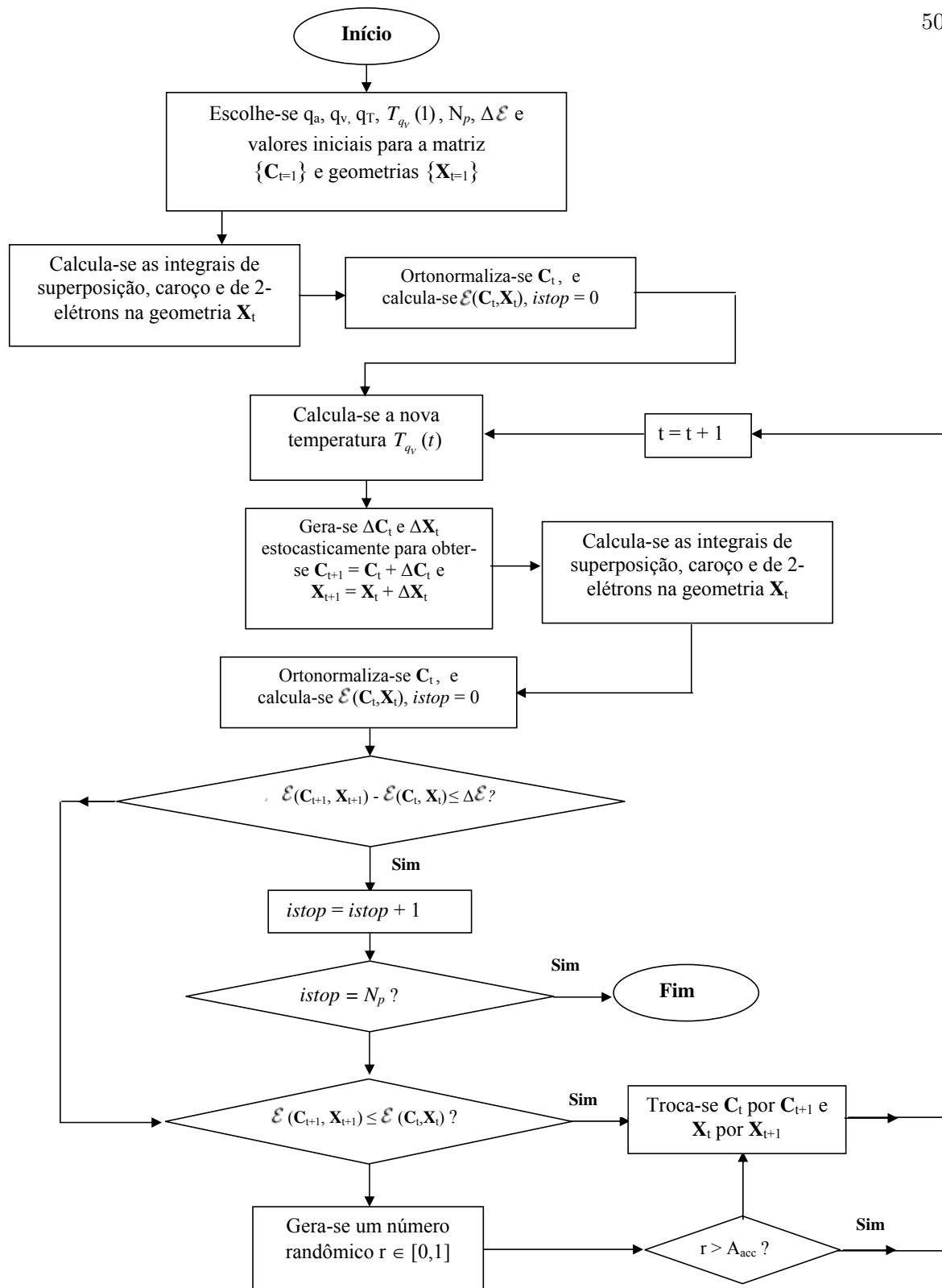


Figura 2.7: Fluxograma do algoritmo HF_g -GSA.

Capítulo 3

Resultados

3.1 Introdução

Os procedimentos estocásticos HF/HF_g -GSA apresentados na Seção 2.4 foram aplicados a um conjunto de sistemas moleculares constituídos de elementos da primeira linha da tabela periódica, H_2 , LiH , BH , CH^+ , Li_2 , OH^- , FH , CO , N_2 , BeH_2 , CH_2 , H_2O , NH_3 , $HCHO$, CH_4 , CH , NH , NH_2 , OH e O_2 , usando as bases $STO-6G$, double-zeta (DZ), triple-zeta (TZ) e double-zeta com funções de polarização (DZp) (p para o H e d para os átomos Li , Be , B , C , N , O , F). Para detalhes sobre essas bases de funções atômicas, ver a referência [44] e referências ali citadas. Para os sistemas LiH^+ , LiH , LiH^- , BH , OH^- , FH e CO foram também efetuados cálculos para obter curvas da energia total em função das distâncias interatômicas, no intervalo $[1.0, 20.0]$ (em unidades atômicas) usando as bases DZp .

Nas Seções 3.2 e 3.3 são apresentados os resultados obtidos com os algoritmos HF/HF_g -GSA. Os resultados apresentados na Seção 3.3 são concernentes com aspectos do comportamento de convergência dos algoritmos HF/HF_g -GSA em função dos valores dos parâmetros q_a , q_v e q_T , da temperatura T_0 .

3.2 Cálculos HF/HF_g -GSA

Todos os resultados deste trabalho são apresentados no conjunto de Tabelas 3.2-3.7 e F.1-F.18 e no conjunto de Figuras 3.1-3.57. Exceto indicação em contrário, todos os cálculos RHF/UHF -GSA foram efetuados nas geometrias experimentais [45, 46] e simetrias de ponto indicadas na Tabela 3.1 e são expressos em unidades atômicas. Nos cálculos UHF -GSA as componentes de spin foram determinadas ao final do processo, calculando-se as projeções de spin [47, 48].

Todos os cálculos realizados com os algoritmos HF/HF_g -GSA foram comparados com cálculos SCF e de otimização de geometria a nível HF realizados com o pacote de programas *GAMESS*¹ [49]. Nos cálculos realizados com o *GAMESS* foram usados valores iniciais de \mathbf{C} dentre os quatro tipos seguintes: os autovetores do hamiltoniano do caroço molecular (H^c), os autovetores obtidos com a aproximação de Huckel (*Huckel*), soluções HF previamente calculadas para uma geometria próxima ($HF^{geo\ prox}$) e valores aleatórios (*Alea*). Além disso, sempre que necessário, o acelerador de convergência *DIIS* foi empregado. Nas otimizações de geometria usando o programa *GAMESS* em que a convergência não foi obtida, os cálculos foram repetidos utilizando valores iniciais de \mathbf{X} próximos das geometrias previamente conhecidas, experimentais ou obtidas com o HF_g -GSA.

Em todos os cálculos HF/HF_g -GSA utilizou-se o seguinte critério de interrupção do processo iterativo: a convergência foi assumida se a diferença entre o valor corrente de \mathcal{E} e o mais baixo valor previamente obtido durante o processo iterativo foi menor que uma precisão pré-estabelecida, $\Delta\mathcal{E}$, e ocorreu um certo número consecutivo de vezes, N_p . Para os algoritmos HF -GSA utilizou-se $\Delta\mathcal{E} = 10^{-12}$ hartrees e $N_p = 15$ e para os algoritmos HF_g -GSA, $\Delta\mathcal{E} = 10^{-11}$ hartrees e $N_p = 10$.

A Tabela 3.2 contém as energias obtidas com o algoritmo RHF -GSA para os sistemas H_2 , LiH , BH , CH^+ , Li_2 , OH^- , FH , CO , N_2 , BeH_2 , CH_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 e $HCHO$ nas bases $STO-6G$, DZ , TZ e DZp . A Tabela 3.3 contém as energias obtidas com o algoritmo UHF -GSA para os sistemas H_2 , LiH , BH , CH^+ , OH^- , FH , CO , N_2 , BeH_2 , CH_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 , $HCHO$, CH , NH , OH , NH_2 e O_2 nas bases $STO-6G$, DZ , TZ

¹Sigla de: General Atomic and Molecular Electronic Structure System

e DZp .

As Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6 referem-se aos resultados obtidos pelo procedimento de otimização de geometria HF_g - GSA e pelo método de gradientes analíticos² do pacote de programas $GAMESS$. Nessas tabelas são apresentadas as geometrias e energias \mathcal{E} encontradas e as simetrias de ponto e spin. Em todos os cálculos foram usadas as simetrias de ponto conhecidas dos sistemas. Nos cálculos UHF_g - GSA o estado de spin foi determinado ao final do processo, calculando-se as projeções de spin [47, 48]. A Tabela 3.4 contém os resultados para os sistemas H_2 , LiH , BH , CH^+ , Li_2 , OH^- , FH , CO , CH , NH , OH e O_2 na base $STO-6G$, a Tabela 3.5 contém os resultados para os sistemas H_2 , LiH , BH , CH^+ , OH^- , FH , CO , CH , NH e OH na base DZ e na Tabela 3.6 estão os resultados para os sistemas H_2 , LiH , BH e FH na base DZp .

Nas Figuras 3.1-3.6 e 3.9-3.8 estão traçadas curvas da energia total, \mathcal{E} , em função das distâncias interatômicas, com cálculos RHF para os sistemas LiH , BH , OH^- , FH , CO e cálculos UHF para os sistemas LiH^+ , LiH , LiH^- , respectivamente. Essas curvas foram obtidas com os métodos HF - GSA e SCF na base DZp , variando a distância interatômica no intervalo de 1.0 a 20.0 $a.u.$ com um incremento de 0.1 $a.u.$

Nas Figuras 3.1-3.6, para diversas distâncias interatômicas maiores do que a distância de equilíbrio, só foi obtida convergência para a energia mais baixa com o método SCF quando foram usados valores iniciais do tipo $HF^{geo\ prox}$. Além disso, a convergência do método SCF , usando valores iniciais tipo H^c e $Huckel$, é irregular, com mudanças abruptas do valor da energia convergida, como mostra a Figura 3.5, que é um trecho ampliado da curva indicada na Figura 3.4, relativo à molécula FH . Para a molécula CO , com valores iniciais dos tipos H^c e $Huckel$, a convergência só foi atingida até as distâncias interatômicas 2.8 $a.u.$ e 3.3 $a.u.$, respectivamente. Das Figuras 3.1-3.6, vê-se que o método RHF - GSA em todos os casos e para todas as geometrias do intervalo [1.0, 20.0] $a.u.$ alcançou a convergência para o estado fundamental $^1\Sigma^+$ HF partindo de valores iniciais de \mathbf{C} gerados aleatoriamente.

As Figuras 3.9, 3.7, 3.8 mostram as curvas da energia total, E , em função da distância interatômica para as moléculas LiH^+ , LiH , LiH^- na base DZp , obtidas com

²O método de otimização de geometria descrito na Seção 1.6

os algoritmos *UHF-GSA* e *UHF-SCF*. Nessas curvas os cálculos foram efetuados sem restrição de simetria de ponto. Para o sistema LiH^+ , como mostra a figura 3.9, foi obtida uma única curva com os dois métodos *UHF-GSA* e *UHF-SCF* e com os valores iniciais \mathbf{C} dos tipos H^c , *Huckel* e $HF^{geo\ prox}$ nos cálculos *UHF-SCF*. Para os sistemas LiH , LiH^- existe mais que uma curva como mostram as Figuras 3.7 e 3.8 e os cálculos *UHF-SCF* para diversas distâncias interatômicas maiores que a distância de equilíbrio, somente convergiram para as energias mais baixas quando foram usados valores iniciais de \mathbf{C} do tipo $HF^{geo\ prox}$. Cálculos mais detalhados para o sistema LiH forneceram os seguintes resultados: o cálculo *UHF-SCF* somente conseguiu ultrapassar o ponto de bifurcação ($\cong 4.2\ a.u.$), seguindo a curva inferior, quando iniciado com a solução HF obtida com o algoritmo *UHF-GSA* em um ponto anterior à bifurcação; para diversas distâncias interatômicas maiores que a distância de equilíbrio, o cálculo *SCF* somente convergiu para as energias mais baixas (a curva *UHF-GSA*) depois de um grande número de tentativas usando valores iniciais da matriz \mathbf{C} gerados aleatoriamente, porém, para cada uma das distâncias internucleares no intervalo $[6.0, 8.9]a.u.$, os cálculos *SCF* não convergiram para os pontos da curva inferior mesmo depois de mais de *mil* tentativas usando matrizes iniciais \mathbf{C} geradas aleatoriamente; a aplicação do procedimento de aceleração de convergência *DIIS*, não pôde contornar essas dificuldades de convergência do procedimento auto-consistente. Por outro lado, no intervalo $[1.0, 20.0]a.u.$ e com matrizes iniciais \mathbf{C} geradas aleatoriamente, o algoritmo *UHF-GSA* converge para os pontos da curva inferior. Deve-se notar ainda, que para $R_{Li-H} \rightarrow \infty$ a energia *UHF-GSA* tende assintoticamente para $-7.92993195\ hartrees$, a soma das energias dos átomos isolados calculados na mesma base atômica.

Para as moléculas NH e OH , a otimização de geometria *UHF* com gradientes analíticos não convergiu, como indicado na Tabela 3.4. Para o O_2 o método UHF_g-GSA obteve um tripleto de geometria distinta daquela obtida pelo *UHF* com gradientes analíticos, mais próxima da geometria experimental e com energia \mathcal{E} mais baixa. Essas soluções UHF_g-GSA para os sistemas NH , OH e O_2 , podem também ser reproduzidas com o método *UHF-SCF* se a geometria for fixada no valor encontrado pelo algoritmo UHF_g-GSA e iniciarmos o procedimento iterativo *SCF* com a matriz \mathbf{C} obtida com o algoritmo UHF_g-GSA . Como no método *HF-GSA*, todos os cálculos HF_g-GSA foram realizados com valores iniciais de

C e X gerados aleatoriamente.

Tabela 3.1: Geometrias e Simetrias de Ponto e Spin.

Sistema	Simetria	Dist. Interatômica (u. a.)	Ângulo HAH ($^{\circ}$)
H_2	$^1\Sigma_g^+$	1.38200	—
LiH	$^1\Sigma^+$	3.01500	—
BH	$^1\Sigma^+$	2.32900	—
CH^+	$^1\Sigma^+$	2.13700	—
Li_2	$^1\Sigma_g^+$	5.05100	—
OH^-	$^1\Sigma^+$	1.83300	—
FH	$^1\Sigma^+$	1.73200	—
CO	$^1\Sigma^+$	2.13200	—
N_2	$^1\Sigma_g^+$	2.07400	—
BeH_2	$^1\Sigma_g^+$	2.50006 ($H - Be$)	<i>linear</i>
CH_2	1A_1	2.09758 ($H - C$)	102.40 (HCH)
H_2O	1A_1	1.80900 ($H - O$)	104.52 (HOH)
NH_3	1A_1	1.91300 ($H - N$)	106.67 (HNH)
CH_4	1A_1	2.05000 ($H - C$)	109.47 (HCH)
$HCHO$	1A_1	2.28250 ($C - O$)/ 2.10902 ($H - C$)	116.52 (HCH) <i>planar</i>
CH	$^2\Pi$	2.11600	—
NH	$^3\Sigma^-$	1.95800	—
OH	$^2\Pi$	1.83200	—
NH_2	2A_1	1.93441	103.36 (HNH)
O_2	$^3\Sigma_g^-$	2.28100	—

Tabela 3.2: Energias totais em unidades atômicas obtidas pelo método *RHF-GSA* nas bases STO-6G, DZ, TZ e DZp.

Sistema	STO-6G	DZ	TZ	DZp
<i>H₂</i>	-1.125324367	-1.126711801	-1.127968790	-1.131286708
<i>LiH</i>	-7.951956245	-7.980746855	-7.984990309	-7.982538588
<i>BH</i>	-25.001487191	-25.113395295	-25.119652157	-25.123790391
<i>CH⁺</i>	-37.825139659	-37.884940034	-37.889955312	-37.901557602
<i>Li₂</i>	-14.808871713	-14.868065677	-14.870613803	-14.868321478
<i>OH⁻</i>	-74.778991482	-75.350913576	-75.376291661	-75.371680508
<i>FH</i>	-99.499887343	-100.021895942	-100.036605898	-100.047566328
<i>CO</i>	-112.303322260	-112.684840250	-112.707894054	-112.759012148
<i>N₂</i>	-108.541774626	-108.878136389	-108.900582136	-108.958122865
<i>BeH₂</i>	-15.724794419	-15.760201095	-15.764598097	-15.768169854
<i>CH₂</i>	-38.748451956	-38.859595400	-38.864907384	-38.885243916
<i>H₂O</i>	-75.677882696	-76.009356053	-76.020177445	-76.046610037
<i>NH₃</i>	-55.988393885	-56.175669748	-56.183625922	-56.209069554
<i>CH₄</i>	-39.452915764	-39.605838606	-39.637027178	-39.628413992
<i>HCHO</i>	-113.440003929	-113.829067215	-113.846862011	-113.893861281

Tabela 3.3: Energias totais em unidades atômicas obtidas pelo método *UHF-GSA* nas bases STO-6G, DZ, TZ e DZp.

Sistema	STO-6G	DZ	TZ	DZp
H_2	-1.125324367	-1.126711801	-1.127968790	-1.131286708
LiH	-7.951956245	-7.980746855	-7.984990309	-7.982538588
BH	-25.001487191	-25.113395295	-25.119652157	-25.123790391
CH^+	-37.825139659	-37.884940034	-37.889955312	-37.901557602
OH^-	-74.778991482	-75.350913576	-75.376291662	-75.371680508
FH	-99.499887343	-100.021895942	-100.036605898	-100.047566328
CO	-112.303322260	-112.684840250	-112.707894054	-112.759012148
N_2	-108.541774626	-108.878136389	-108.900582136	-108.958122865
BeH_2	-15.724794419	-15.760201095	-15.764598097	-15.768169854
CH_2	-38.815560152	-38.917758022	-38.921818879	-38.932837390
H_2O	-75.677882696	-76.009356053	-76.020177445	-76.046610037
NH_3	-55.988393885	-56.175669748	-56.183625922	-56.209069555
CH_4	-39.452915764	-39.605838606	-39.637027178	-39.628413992
$HCHO$	-113.440003929	-113.829067215	-113.846862010	-113.893861281
CH	-38.145478142	-38.258962019	-38.263940585	-38.275100409
NH	-54.793822371	-54.954879418	-54.961754294	-54.974037149
OH	-75.076845807	-75.386005015	-75.395732310	-75.409976442
NH_2	-55.369413513	-55.545573327	-55.552248903	-55.577214835
O_2	-149.053532947	-149.589466109	-149.610249972	-149.656016256

Tabela 3.4: Energias e distâncias de equilíbrio em unidades atômicas obtidas pelo método HF_g e pelo método dos Gradientes Analíticos na base STO-6G.

Sistema	Simetria	Método	r (bohr)			Energia (u.a.)	
			HF_g	<i>GAMESS</i>	Exp.	HF_g	<i>GAMESS</i>
H_2	$^1\Sigma_g^+$	<i>RHF</i>	1.343	1.343	1.382	-1.126216	-1.126216
LiH	$^1\Sigma^+$	<i>RHF</i>	2.847	2.847	3.015	-7.953471	-7.953471
BH	$^1\Sigma^+$	<i>RHF</i>	2.276	2.276	2.329	-25.001901	-25.001901
CH^+	$^1\Sigma^+$	<i>RHF</i>	2.237	2.237	2.137	-37.827055	-37.827055
Li_2	$^1\Sigma_g^+$	<i>RHF</i>	5.082	5.084	5.051	-14.808883	-14.808883
OH^-	$^1\Sigma^+$	<i>RHF</i>	2.015	2.015	1.833	-74.786010	-74.786010
FH	$^1\Sigma^+$	<i>RHF</i>	1.803	1.803	1.733	-99.501719	-99.501719
CO	$^1\Sigma^+$	<i>RHF</i>	2.165	2.165	2.132	-112.304213	-112.304213
CH	$^2\Pi$	<i>UHF</i>	2.151	2.150	2.116	-38.145699	-38.145699
NH	$^3\Sigma^-$	<i>UHF</i>	2.038	—	1.958	-54.794662	—
OH	$^2\Pi$	<i>UHF</i>	1.912	—	1.832	-75.078694	—
O_2	$^3\Sigma_g^-$	<i>UHF</i>	2.409	2.646	2.282	-149.058317	-148.853918

Tabela 3.5: Energias e distâncias de equilíbrio em unidades atômicas obtidas pelo método HF_g e pelo método dos Gradientes Analíticos na base DZ.

Sistema	Simetria	Método	r (bohr)			Energia (u.a.)	
			HF_g	<i>GAMESS</i>	Exp.	HF_g	<i>GAMESS</i>
H_2	$^1\Sigma_g^+$	<i>RHF</i>	1.379	1.379	1.382	-1.126799	-1.126799
LiH	$^1\Sigma^+$	<i>RHF</i>	3.104	3.104	3.015	-7.981024	-7.981024
BH	$^1\Sigma^+$	<i>RHF</i>	2.345	2.345	2.329	-25.113422	-25.113422
CH^+	$^1\Sigma^+$	<i>RHF</i>	2.108	2.108	2.137	-37.885080	-37.885080
OH^-	$^1\Sigma^+$	<i>RHF</i>	1.845	1.845	1.833	-75.350951	-75.350951
FH	$^1\Sigma^+$	<i>RHF</i>	1.738	1.738	1.733	-100.021902	-100.021902
CO	$^1\Sigma^+$	<i>RHF</i>	2.150	2.150	2.132	-112.685070	-112.685070
CH	$^2\Pi$	<i>UHF</i>	2.113	2.113	2.116	-38.258965	-38.258965
NH	$^3\Sigma^-$	<i>UHF</i>	1.959	1.959	1.958	-54.954966	-54.954966
OH	$^2\Pi$	<i>UHF</i>	1.833	1.833	1.832	-75.386006	-75.386006

Tabela 3.6: Energias e distâncias de equilíbrio em unidades atômicas obtidas pelo método HF_g e pelo método dos Gradientes Analíticos na base DZp.

Sistema	Simetria	Método	r (bohr)			Energia (u.a.)	
			HF_g	<i>GAMESS</i>	Exp.	HF_g	<i>GAMESS</i>
H_2	$^1\Sigma_g^+$	<i>RHF</i>	1.386	1.386	1.382	-1.131328	-1.131328
LiH	$^1\Sigma^+$	<i>RHF</i>	3.084	3.084	3.015	-7.982707	-7.982707
BH	$^1\Sigma^+$	<i>RHF</i>	2.328	2.328	2.329	-25.123790	-25.123790
FH	$^1\Sigma^+$	<i>RHF</i>	1.706	1.706	1.733	-100.047825	-100.047825

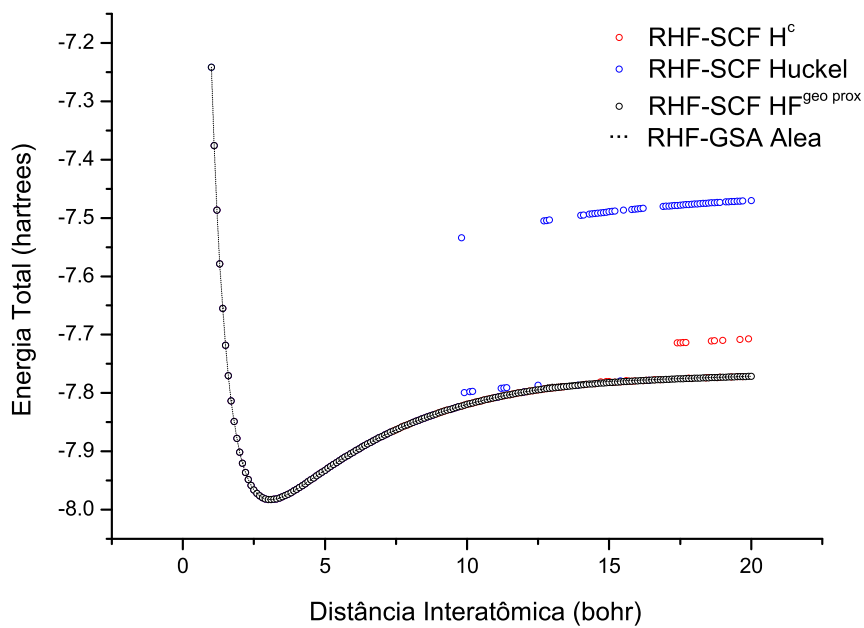


Figura 3.1: Cálculo RHF da curva de dissociação da molécula LiH utilizando a base DZp.

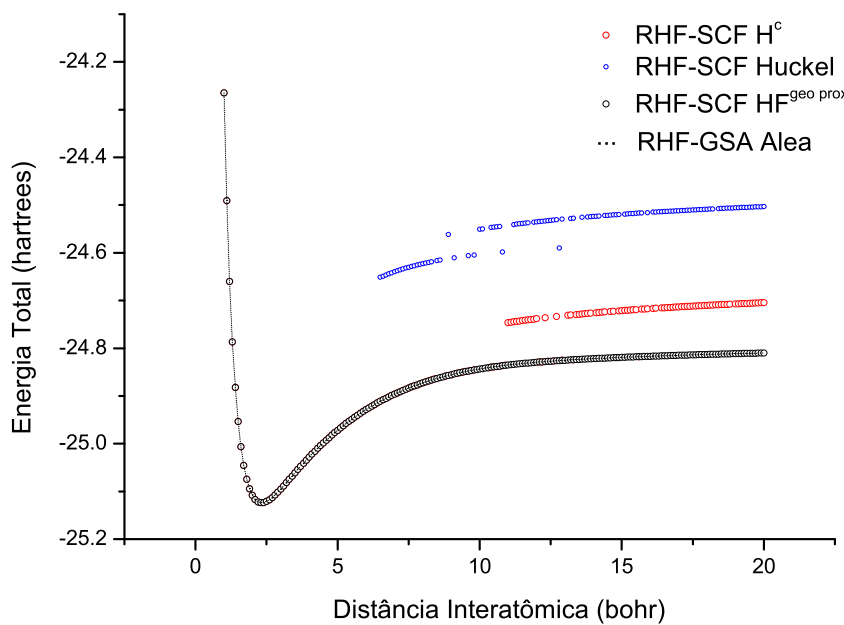


Figura 3.2: Cálculo RHF da curva de dissociação da molécula BH utilizando a base DZp.

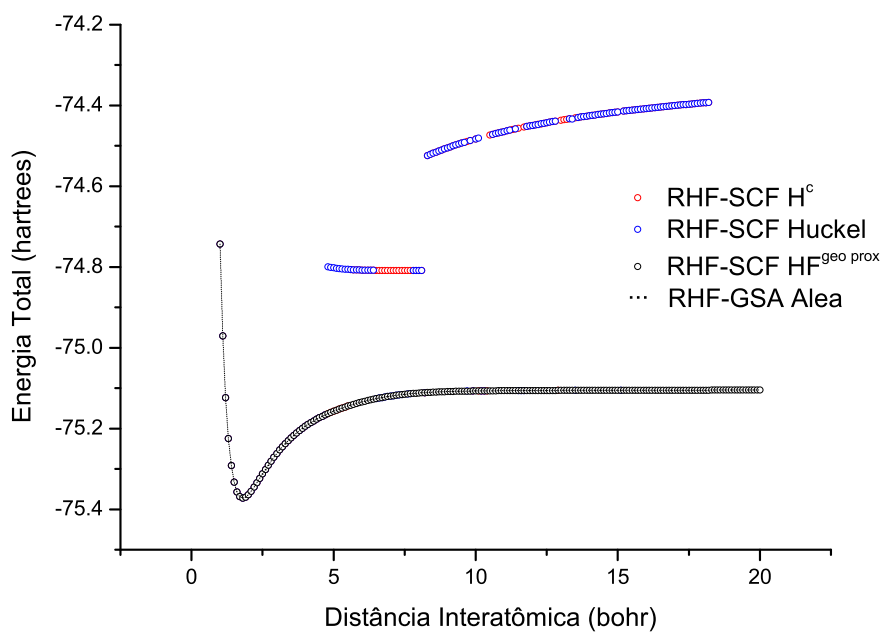


Figura 3.3: Cálculo RHF da curva de dissociação da molécula OH^- utilizando a base DZp.

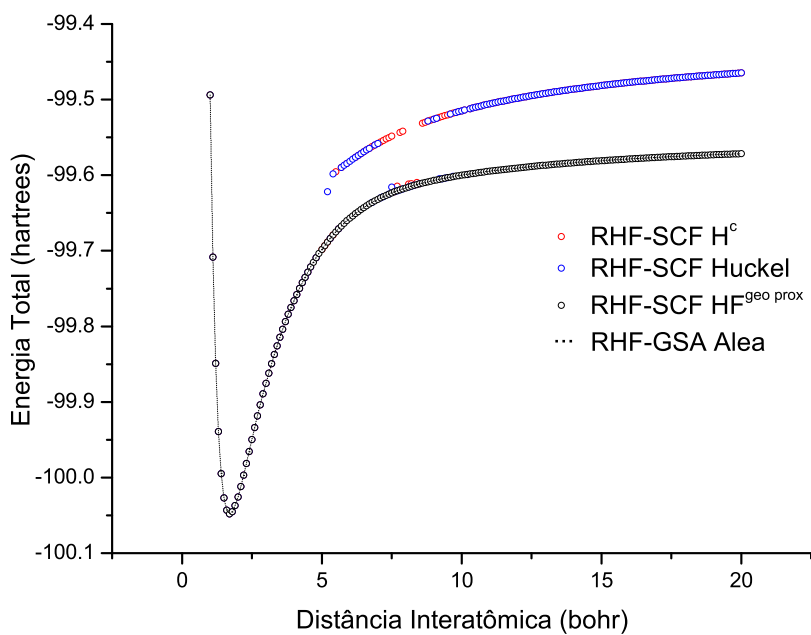


Figura 3.4: Cálculo RHF da curva de dissociação da molécula FH utilizando a base DZp.

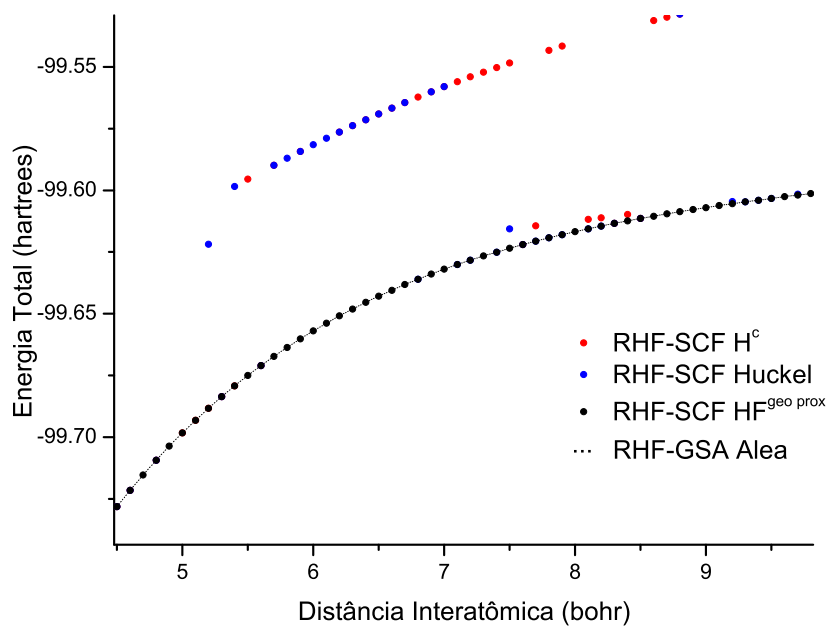


Figura 3.5: Detalhe ampliado da curva de dissociação da molécula FH . Cálculo RHF realizado utilizando a base DZp .

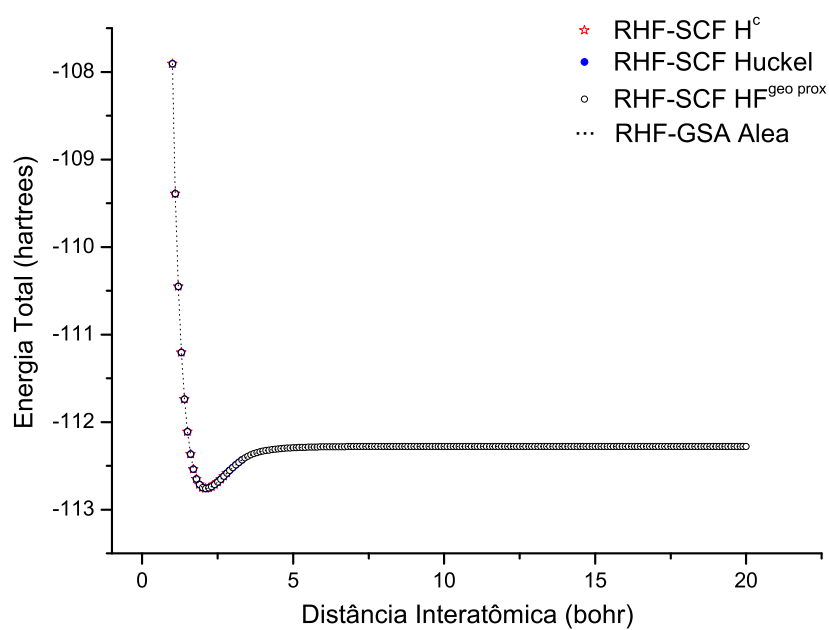


Figura 3.6: Cálculo RHF da curva de dissociação da molécula CO utilizando a base DZp .

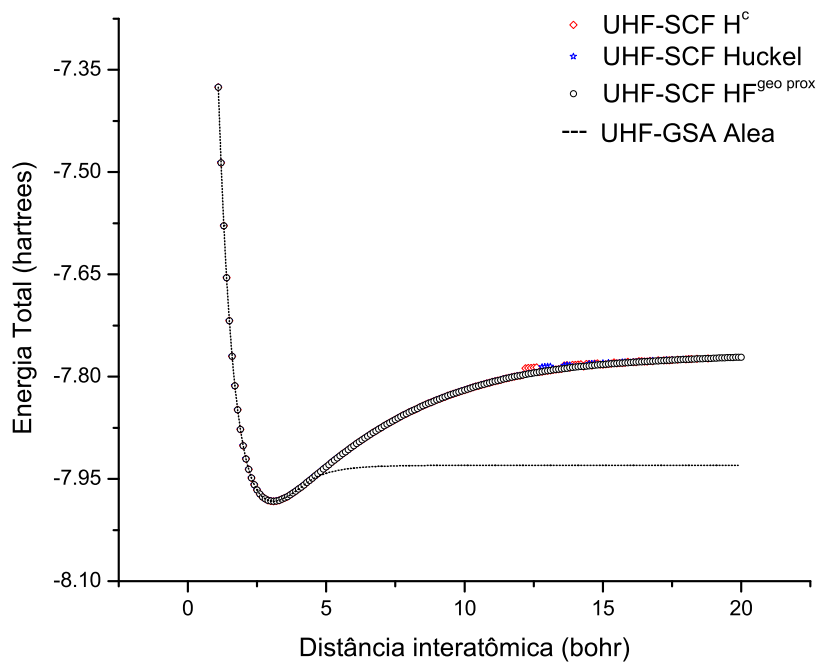


Figura 3.7: Cálculo UHF da curva de dissociação da molécula LiH utilizando a base DZp.

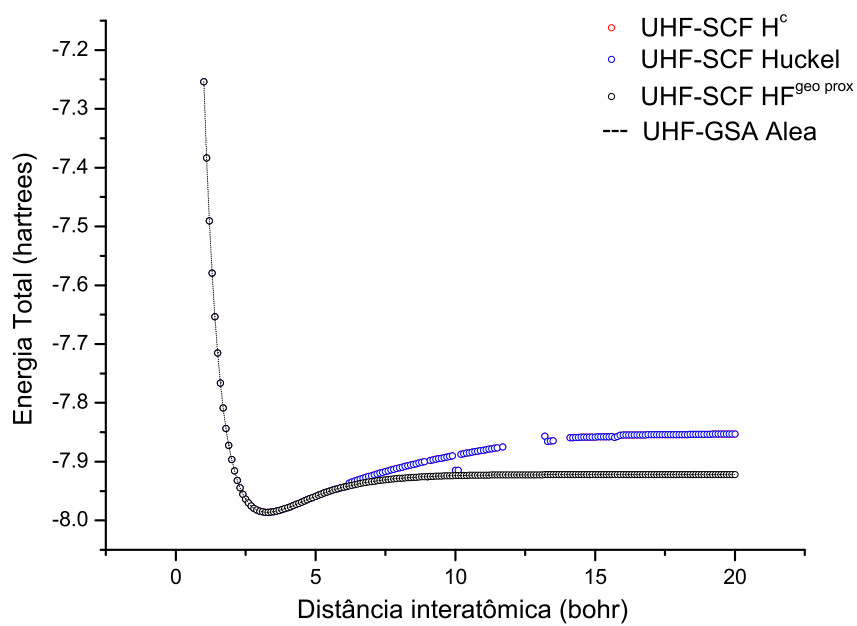


Figura 3.8: Cálculo UHF da curva de dissociação da molécula LiH^- utilizando a base DZp.

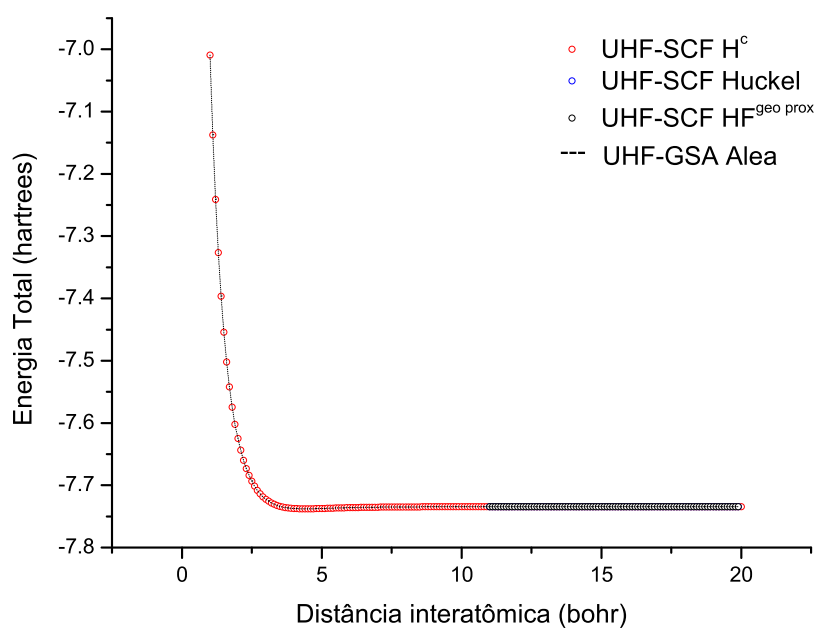


Figura 3.9: Cálculo UHF da curva de dissociação da molécula LiH^+ utilizando a base DZp.

3.3 Comportamento de Convergência dos Algoritmos HF/HF_g - GSA

Os algoritmos HF/HF_g - GSA convergem para diferentes conjuntos de valores dos parâmetros q_a , q_v , q_T , da temperatura T_0 e das matrizes iniciais \mathbf{C} e \mathbf{X} . Para obter-se o menor número de ciclos possível num dado processo de otimização, deve-se buscar a conjunção mais adequada desses valores. Não existindo um tratamento analítico, a determinação dos melhores parâmetros para diversos tipos de *função custo* vem sendo realizada através de uma grande quantidade de simulações computacionais nas diversas aplicações do GSA .

Para ilustrar essa variedade de possibilidades de convergência com diversos conjuntos de parâmetros q_a , q_v , q_T e T_0 , fez-se, neste trabalho, um conjunto de experimentos para o problema RHF com os sistemas moleculares H_2 , LiH , BH e FH nas bases DZp , TZ , DZ e $STO-6G$, respectivamente, nas geometrias de equilíbrio experimentais desses sistemas, indicadas na Tabela 3.1. Foram construídas curvas de contorno com o número de ciclos (N_{Ciclos}) e energia total (\mathcal{E}) versus (q_v , q_T), com os parâmetros q_v e q_T incrementados de 0.1 nos intervalos $q_v \in [1.1, 2.9]$ e $q_T \in [1.1, 3.0]$, com a condição $A_{acc} = 0$ ³, valores de $q_a = 1.0, 1.5$ e com $T_0 = 100$. Essas curvas são apresentadas aos pares (N_{ciclos} X (q_v , q_T) e \mathcal{E} X (q_v , q_T)) nas Figuras 3.10-3.27. Para o sistema BH na base DZ , as curvas de contorno foram construídas também com três valores de T_0 , a saber, $T_0 = 50, 100$ e 150 , e correspondem às Figuras 3.16-3.24. Em todos esses cálculos utilizou-se $\Delta\mathcal{E} = 10^{-6}$ hartrees, $N_p = 15$ e o número máximo de *cinco milhões* de ciclos para interromper o processo iterativo em caso de não ser atingida a convergência para esses valores de $\Delta\mathcal{E}$ e N_p . Os valores dos pares (q_v , q_T) que permitiram convergência nessas condições e o correspondente número de ciclos são mostrados nas Tabelas F.1-F.18 do Apêndice F.

As Figuras 3.10-3.27 exibem, para cada cálculo com cada sistema, um par de curvas de contorno N_{ciclos} X (q_v , q_T) e \mathcal{E} X (q_v , q_T) e um gráfico N_{Ciclos} X (q_v , q_T) construído a partir da correspondente Tabela do Apêndice G, o qual contém apenas os pares (q_v , q_T) que forneceram convergência nas condições especificadas acima. O ponto marcado por uma estrela representa a melhor convergência. A Tabela 3.7 apresenta o conjunto dos pares

³Esta condição significa somente aceitar valores menores que os anteriormente obtidos.

(q_v, q_T) que forneceram as melhores convergências para o conjunto dos sistemas utilizados nessa ilustração. As curvas de contorno e gráficos exibidos nas Figuras 3.10-3.27 apresentam padrões com alguma similaridade.

Os perfis dos melhores processos de convergência do algoritmo *GSA* relativos às curvas de contorno das Figuras 3.10-3.27 são mostrados nas Figuras 3.28-3.45. Para os valores $(q_v, q_T) = (2.0, 2.0)$ e $q_a = 1.0$, condições que definem o algoritmo *FSA*, não foi obtida convergência nas condições especificadas acima.

Neste trabalho, o número de argumentos independentes da função \mathcal{E} , N , variou de 2 (cálculo *RHF* da molécula H_2 na base *STO-6G*) até 480 (cálculo *UHF* da molécula O_2 na base *DZp*). Observou-se de maneira geral, no conjunto de testes e cálculos realizados, que, para maiores valores de N , as convergências aconteceram com taxas de decrescimento de T menos acentuadas, o que significou usar menores valores de q_T .

Para a maior parte dos cálculos apresentados nas Tabelas 3.2-3.6 utilizou-se valores de q_v e q_T compreendidos nos intervalos $q_v \in [2, 7; 2, 9]$ e $q_T \in [1, 6; 1, 9]$.

O comportamento de convergência com relação ao parâmetro q_a exibidos nos cálculos ilustrativos mostrados nas Figuras 3.10-3.27, isto é, o crescimento de N_{ciclos} com o aumento de q_a (com os menores valores de N_{ciclos} para $A_{acc} = 0$), é um comportamento geral, ocorrendo nos testes e cálculos realizados para todos os algoritmos *HF/HF_g-GSA*. Esse comportamento mostrou-se também independente de T_0 , como ilustrado nas curvas de nível das Figuras 3.16-3.24 para o *BH* na base *DZ*.

De um modo geral, para todos os sistemas e bases foram feitos diversos cálculos *HF/HF_g-GSA* e foi possível obter o mínimo global com diversas combinações dos valores iniciais de \mathbf{C} , \mathbf{X} e dos parâmetros q_a, q_v, q_T e T_0 . Observou-se ao longo do desenvolvimento dos algoritmos *HF/HF_g-GSA*, que os valores iniciais de \mathbf{C} e \mathbf{X} têm pouca influência no resultado do processo iterativo e não alteram significativamente o valor de N_{ciclos} .

Em geral, o processo de convergência dos algoritmos *HF/HF_g-GSA* acontece da seguinte forma. De início, a energia aproxima-se da energia convergida erratically para, em seguida, de forma lenta, porém bem definida, convergir para o mínimo absoluto. As Figuras 3.46-3.57 ilustram esse comportamento geral do perfil do processo de convergência para alguns sistemas e conjuntos de valores dos parâmetros q_a, q_v, q_T e T_0 . Algumas dessas

figuras têm ampliações que exibem detalhes desses perfis de convergência.

Tabela 3.7: Melhores convergências dos cálculos RHF-GSA das moléculas H_2 , LiH, BH e FH utilizando as bases DZp, TZ, DZ e STO-6G, respectivamente. O símbolo * na coluna do parâmetro q_a significa que o cálculo foi realizado utilizando $A_{acc} = 0$.

<i>Molécula</i>	<i>Base</i>	<i>temperatura</i>	q_a	q_v	q_T	N_{ciclos}
H^2	DZp	100	*	2.7	2.5	763
H^2	DZp	100	1.0	2.4	2.6	4095
H^2	DZp	100	1.5	2.3	2.6	6122
<i>LiH</i>	TZ	100	*	2.7	2.1	4253
<i>LiH</i>	TZ	100	1.0	1.7	3.0	9823
<i>LiH</i>	TZ	100	1.5	1.7	3.0	10659
<i>BH</i>	DZ	50	*	2.7	2.3	1951
<i>BH</i>	DZ	50	1.0	1.9	2.8	10357
<i>BH</i>	DZ	50	1.5	2.1	2.7	8957
<i>BH</i>	DZ	100	*	2.5	2.5	2602
<i>BH</i>	DZ	100	1.0	1.9	3.0	10490
<i>BH</i>	DZ	100	1.5	2.3	2.5	12645
<i>BH</i>	DZ	150	*	2.4	2.8	2020
<i>BH</i>	DZ	150	1.0	2.2	2.7	9182
<i>BH</i>	DZ	150	1.5	2.1	2.8	10192
<i>FH</i>	STO – 6G	100	*	2.7	2.8	323
<i>FH</i>	STO – 6G	100	1.0	2.4	2.9	1872
<i>FH</i>	STO – 6G	100	1.5	2.3	2.9	2591

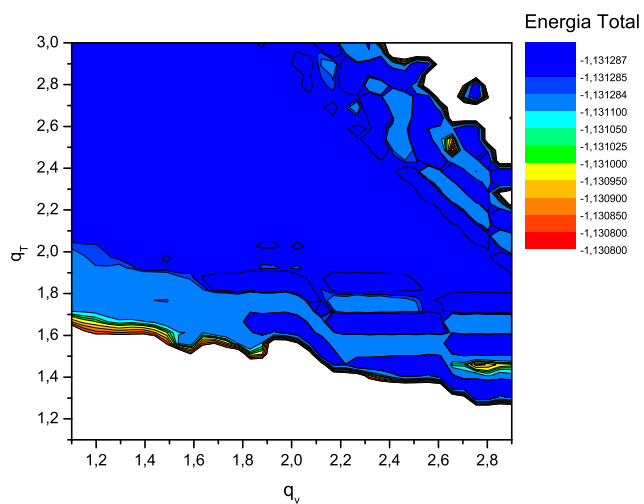
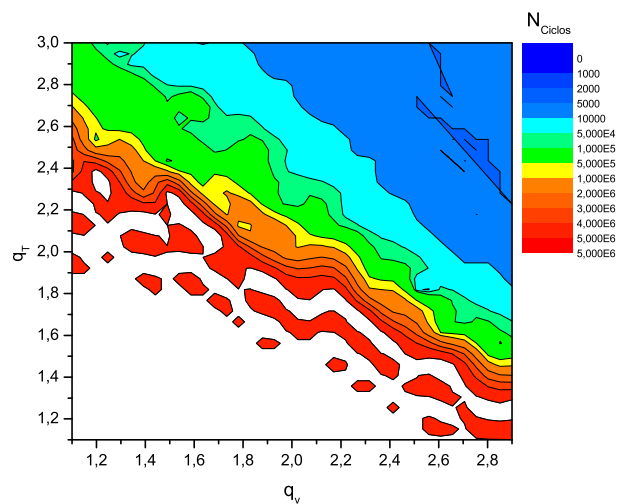
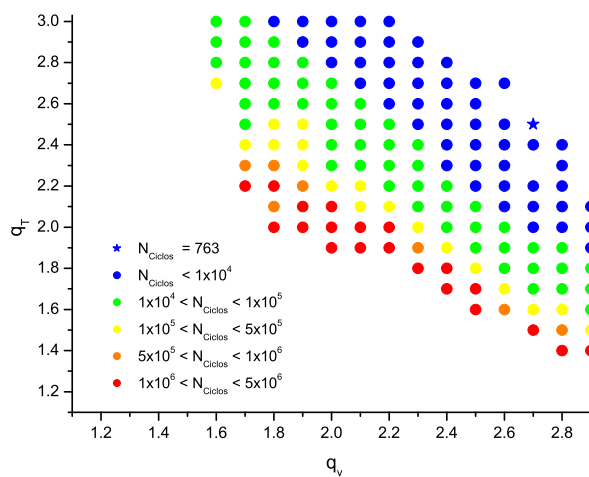
(a) Energia Total X (q_v, q_T) (b) N_{ciclos} X (q_v, q_T) (c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.10: Cálculos RHF-GSA da molécula H_2 usando a base DZp com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.

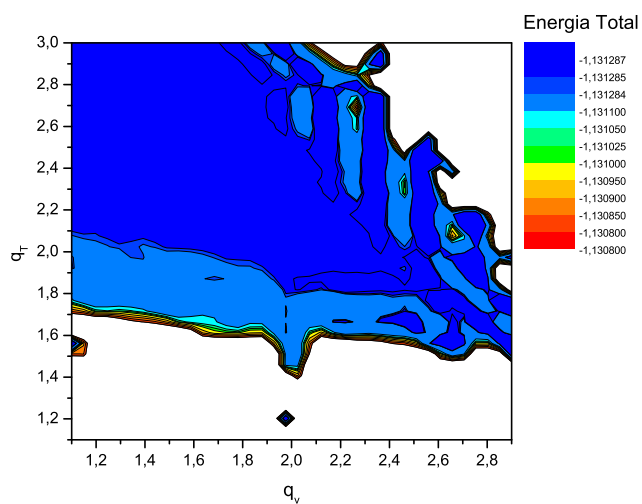
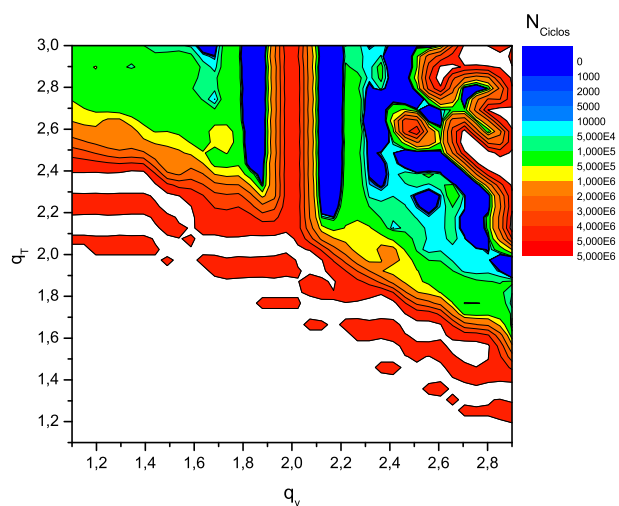
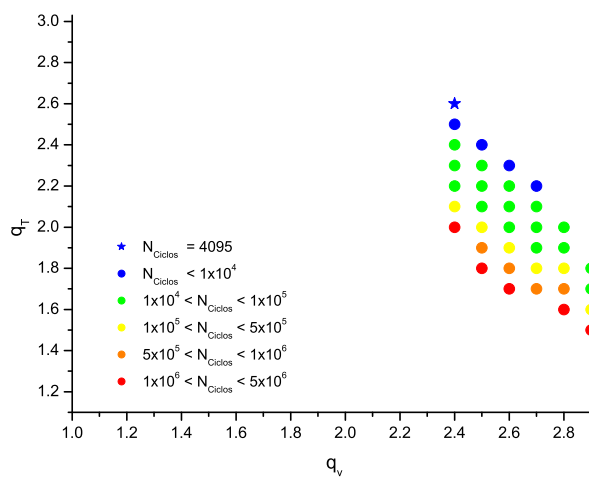
(a) Energia Total X (q_v, q_T) (b) N_{ciclos} X (q_v, q_T) (c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.11: Cálculos RHF-GSA da molécula H_2 usando a base DZp com $q_a = 1.0$ e $T = 100$.

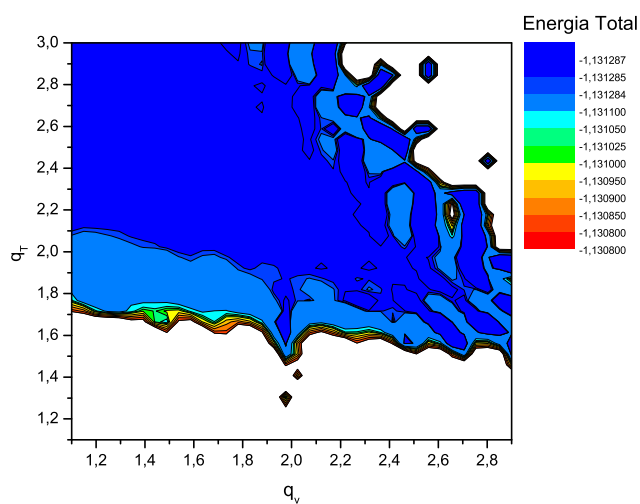
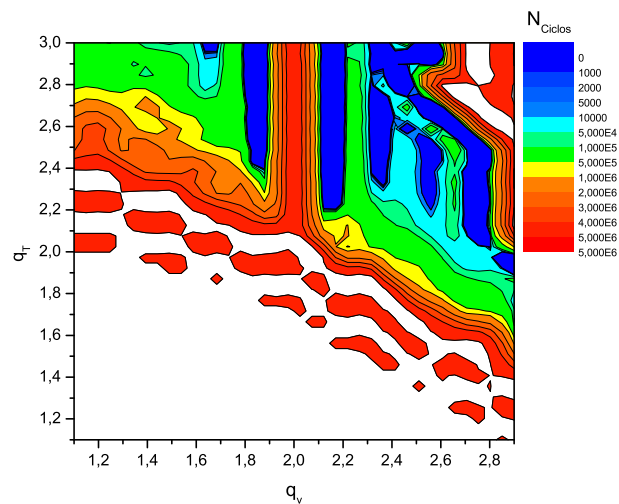
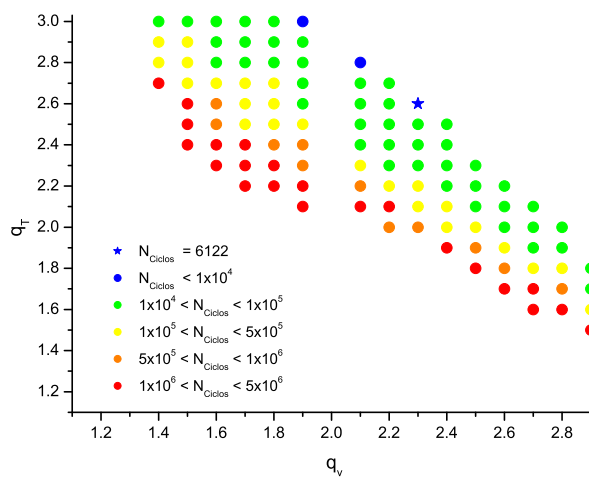
(a) Energia Total X (q_v, q_T) (b) N_{ciclos} X (q_v, q_T) (c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.12: Cálculos RHF-GSA da molécula H_2 usando a base DZp com $q_a = 1.5$ e $T = 100$.

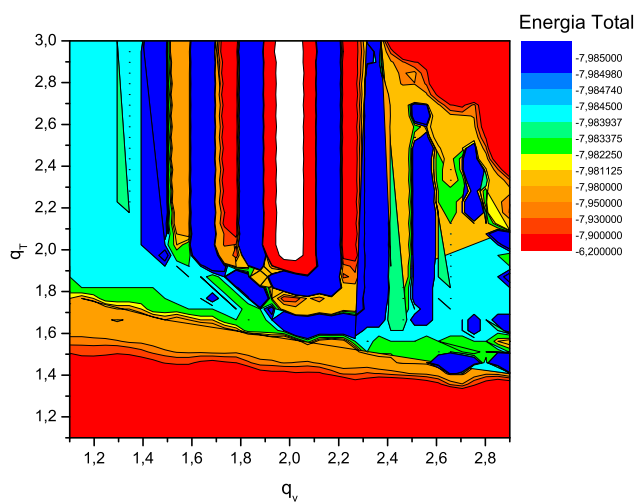
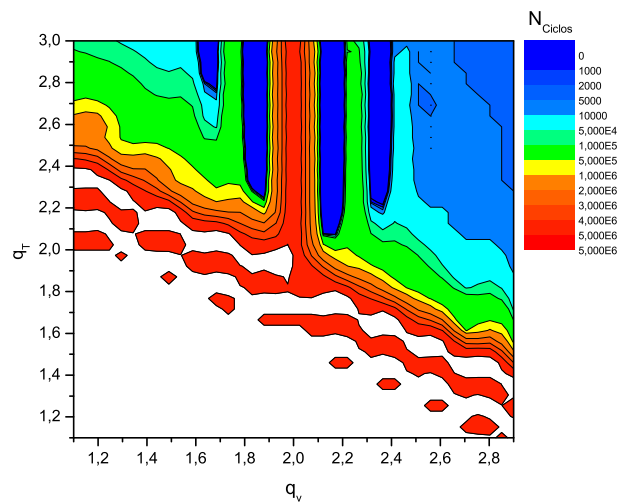
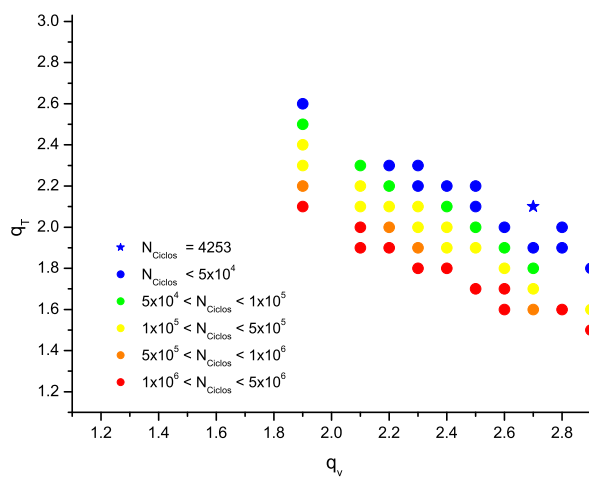
(a) Energia Total X (q_v, q_T)(b) N_{ciclos} X (q_v, q_T)(c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.13: Cálculos RHF-GSA da molécula LiH usando a base TZ com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.

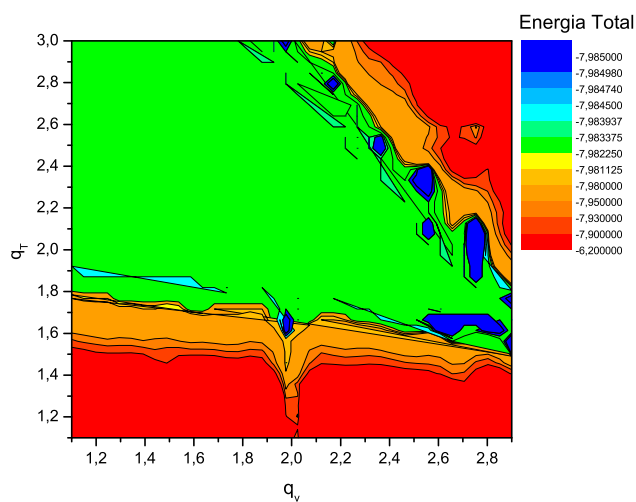
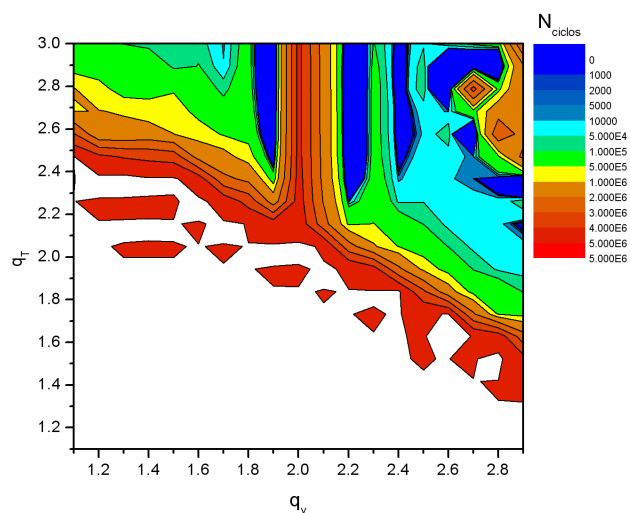
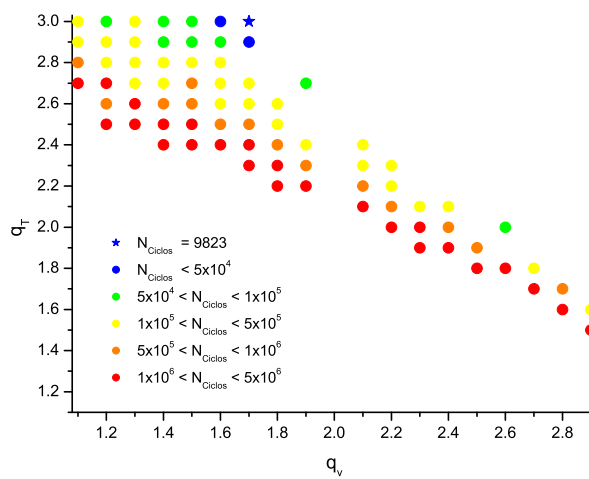
(a) Energia Total X (q_v, q_T) (b) N_{ciclos} X (q_v, q_T) (c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.14: Cálculos RHF-GSA da molécula LiH usando a base TZ com $q_a = 1.0$ e $T = 100$.

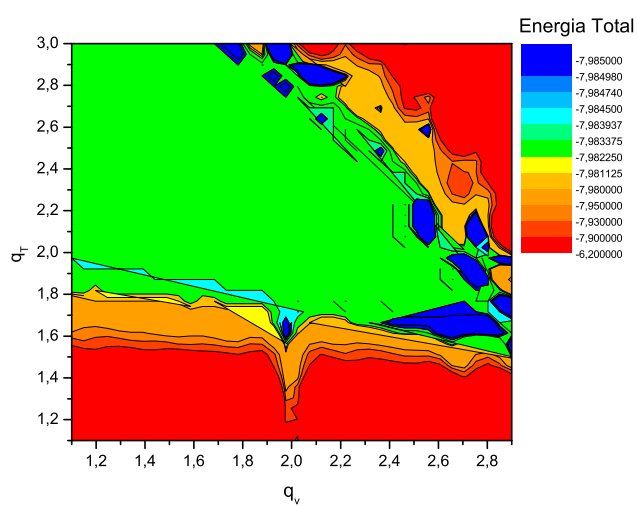
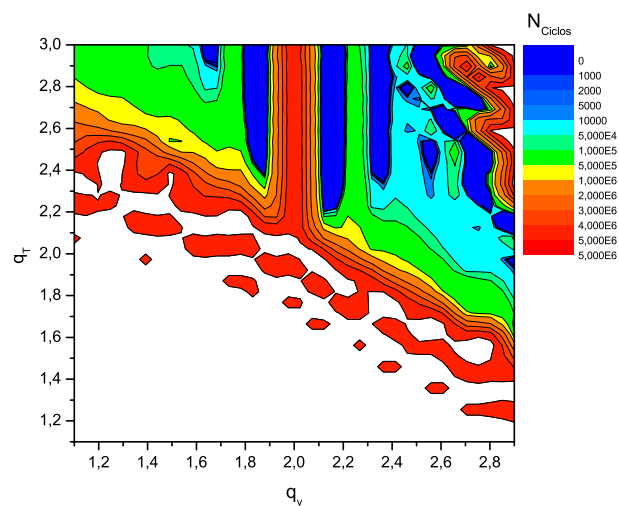
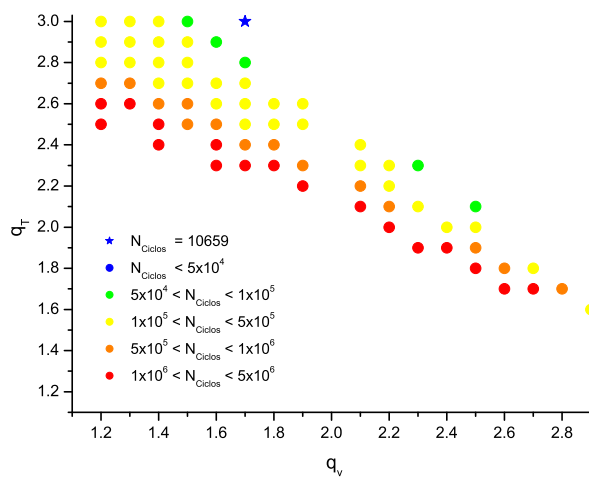
(a) Energia Total X (q_v, q_T)(b) N_{Ciclos} X (q_v, q_T)(c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.15: Cálculos RHF-GSA da molécula LiH usando a base TZ com $q_a = 1.5$ e $T = 100$.

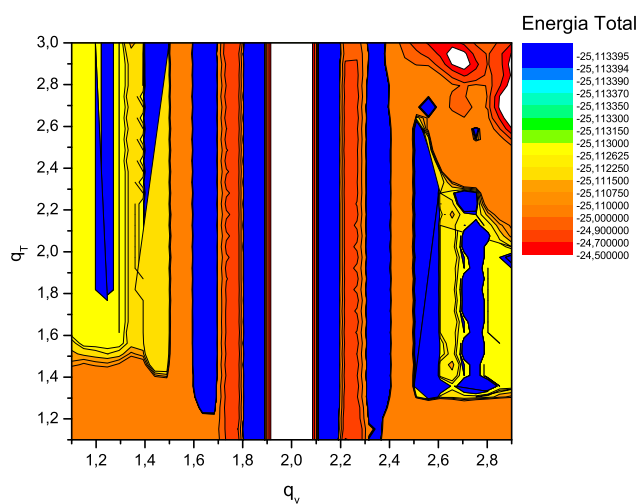
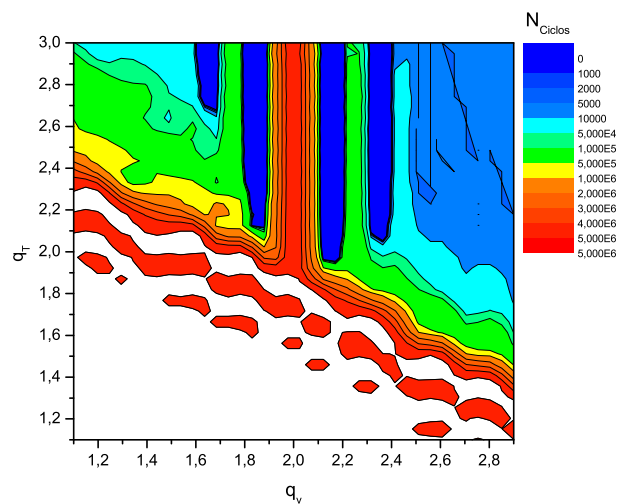
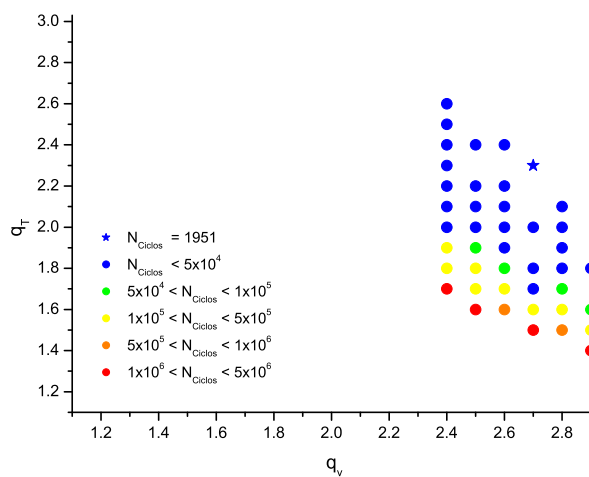
(a) Energia Total X (q_v, q_T) (b) N_{ciclos} X (q_v, q_T) (c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.16: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* usando a base DZ com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 50$.

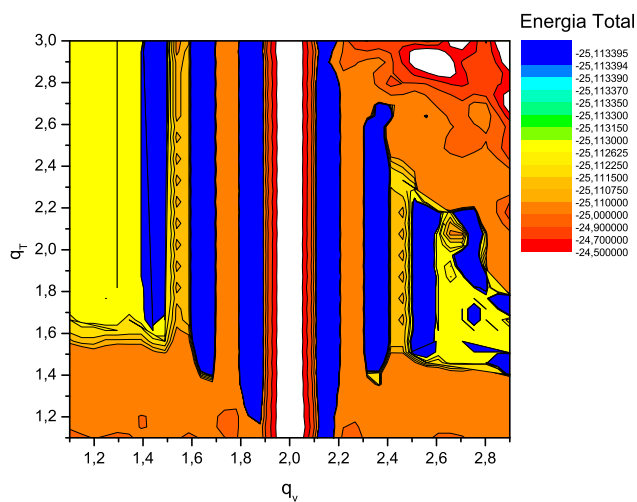
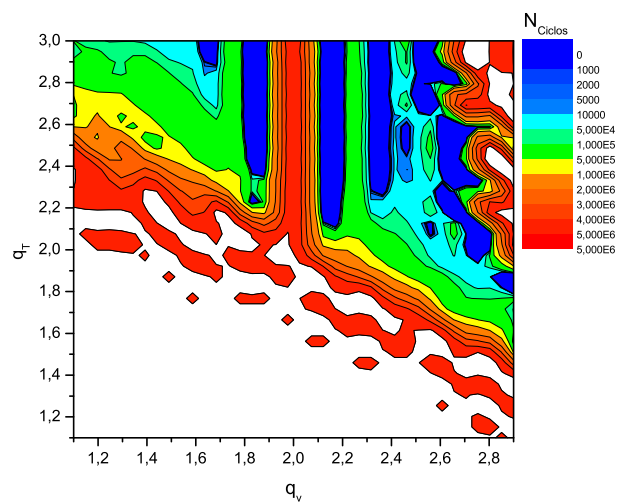
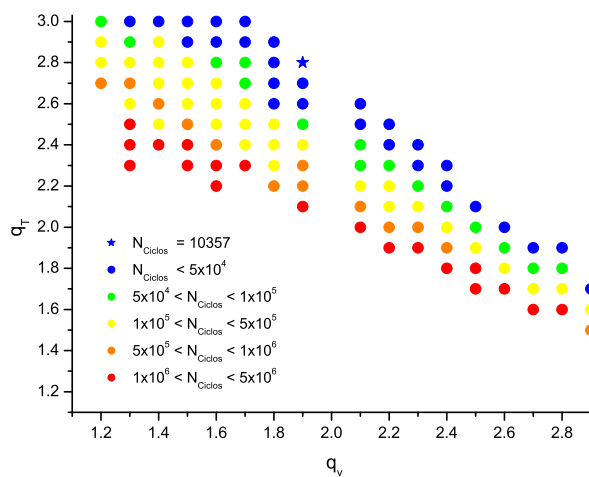
(a) Energia Total X (q_v, q_T) (b) N_{ciclos} X (q_v, q_T) (c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.17: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* usando a base DZ com $q_a = 1.0$ e $T = 50$.

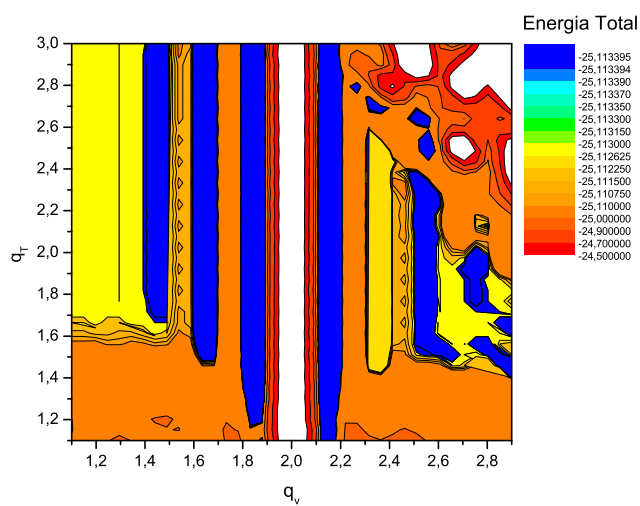
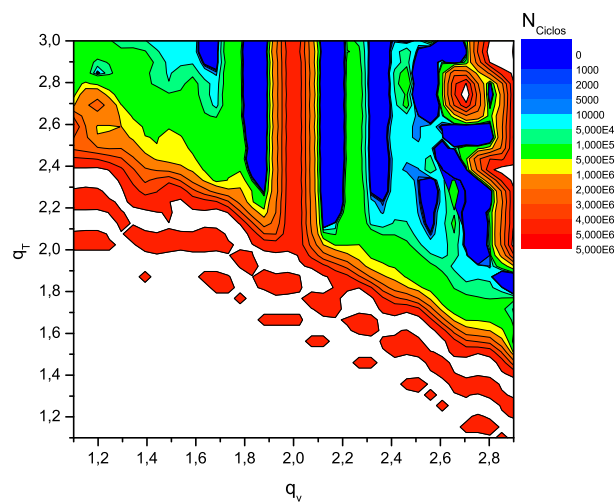
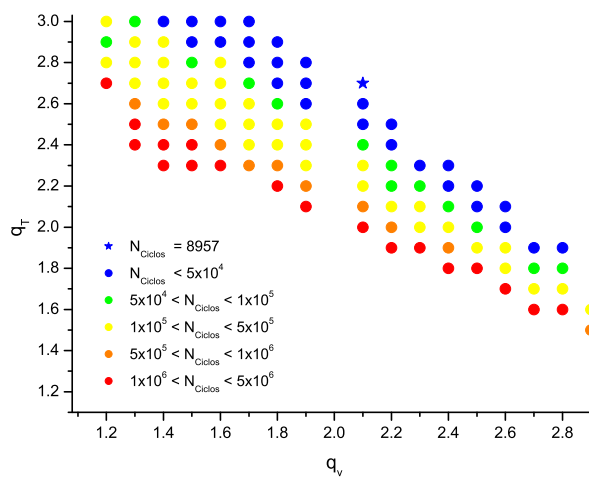
(a) Energia Total X (q_v, q_T) (b) N_{ciclos} X (q_v, q_T) (c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.18: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* usando a base DZ com $q_a = 1.5$ e $T = 50$.

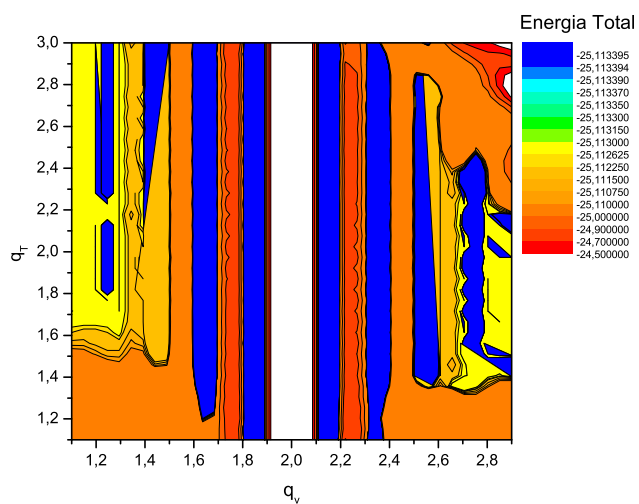
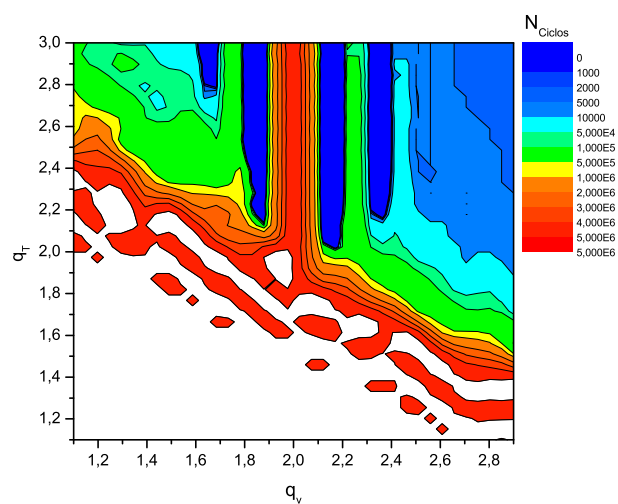
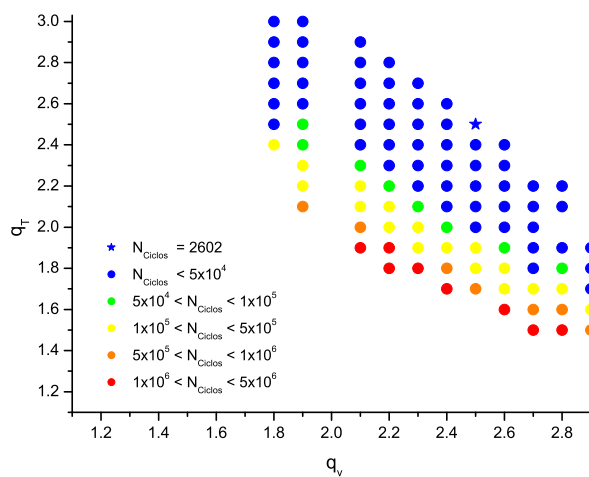
(a) Energia Total X (q_v, q_T) (b) N_{Ciclos} X (q_v, q_T) (c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.19: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* usando a base DZ com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.

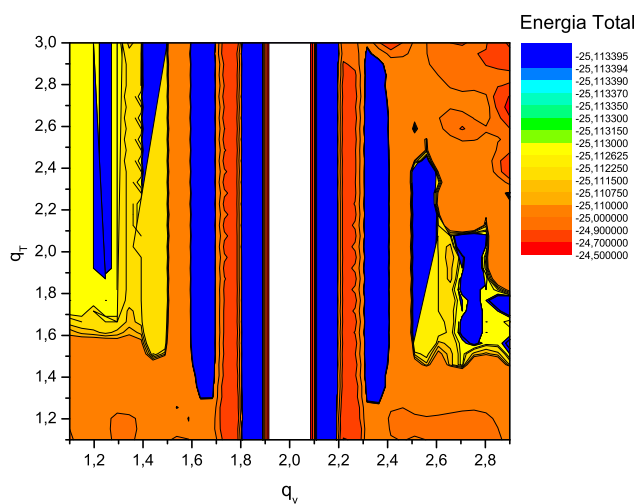
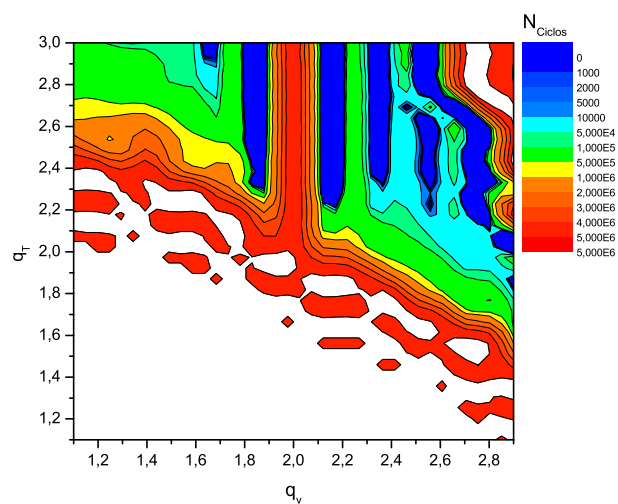
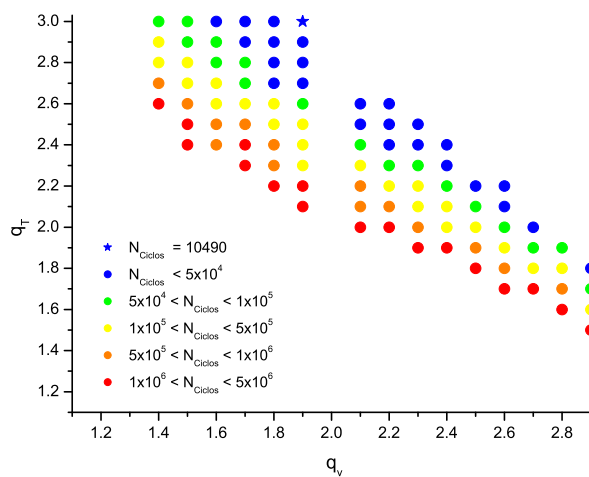
(a) Energia Total X (q_v, q_T) (b) N_{ciclos} X (q_v, q_T) (c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.20: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* usando a base DZ com $q_a = 1.0$ e $T = 100$.

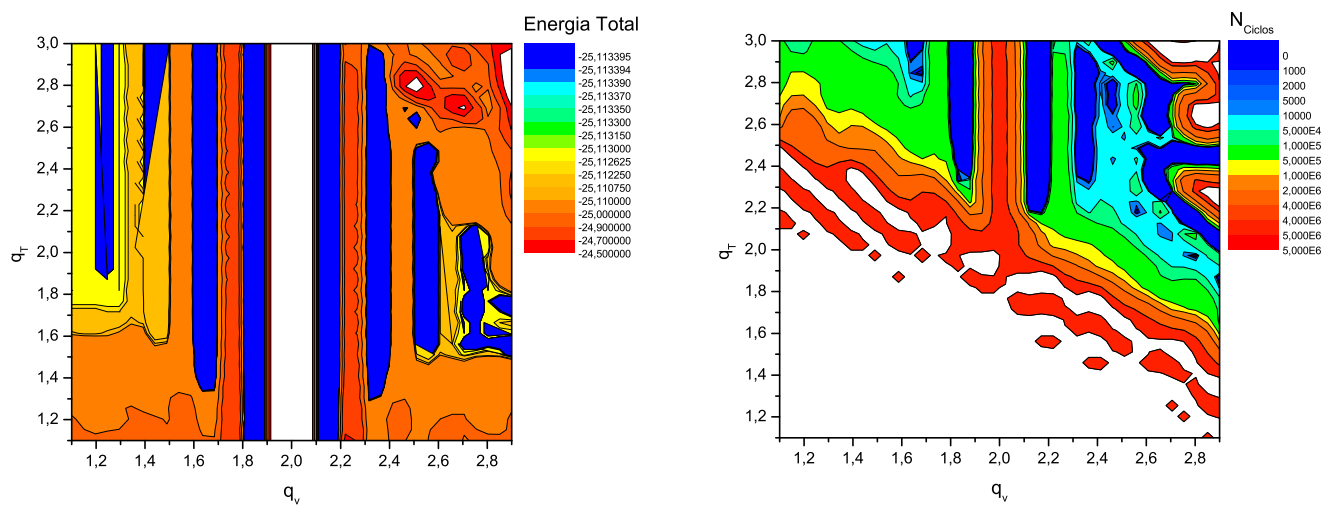
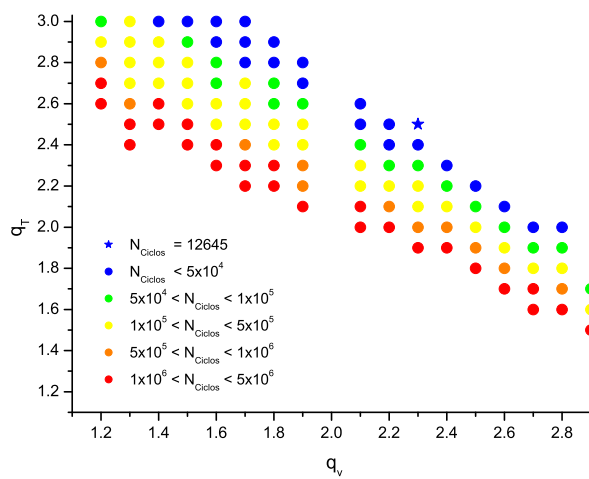
(a) Energia Total X (q_v, q_T) (b) N_{ciclos} X (q_v, q_T) (c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.21: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* usando a base DZ com $q_a = 1.5$ e $T = 100$.

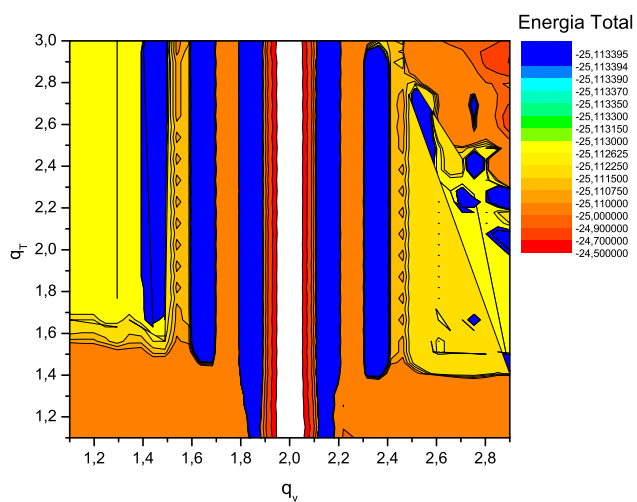
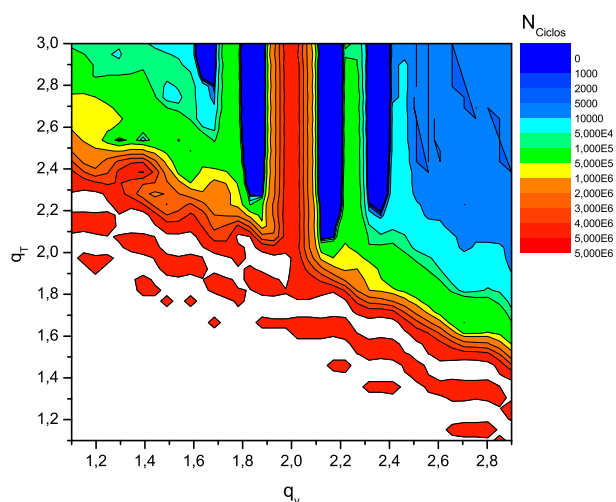
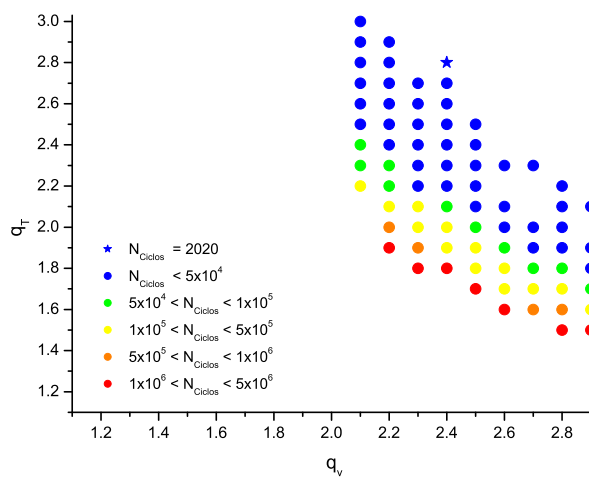
(a) Energia Total X (q_v, q_T) (b) N_{ciclos} X (q_v, q_T) (c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.22: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* usando a base DZ com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 150$.

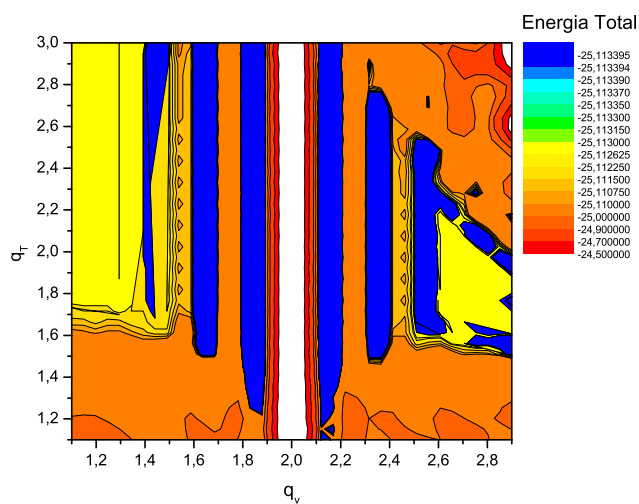
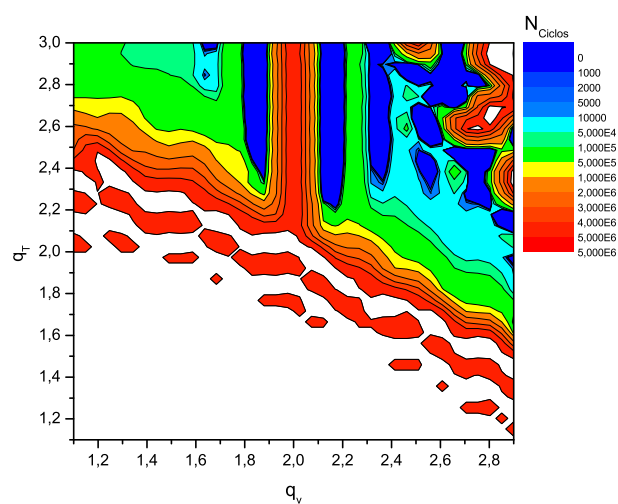
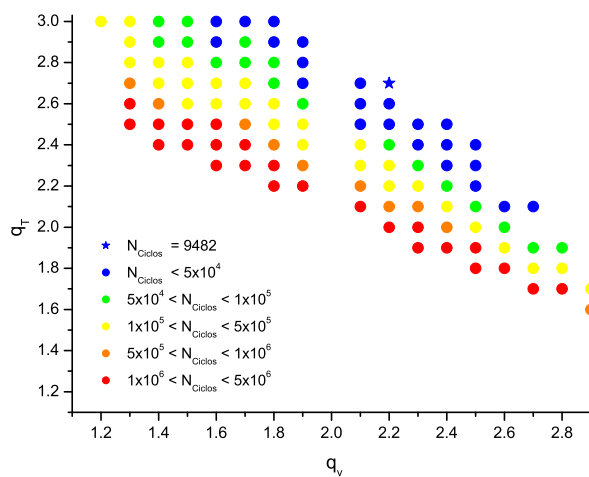
(a) Energia Total X (q_v, q_T) (b) N_{ciclos} X (q_v, q_T) (c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.23: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* usando a base DZ com $q_a = 1.0$ e $T = 150$.

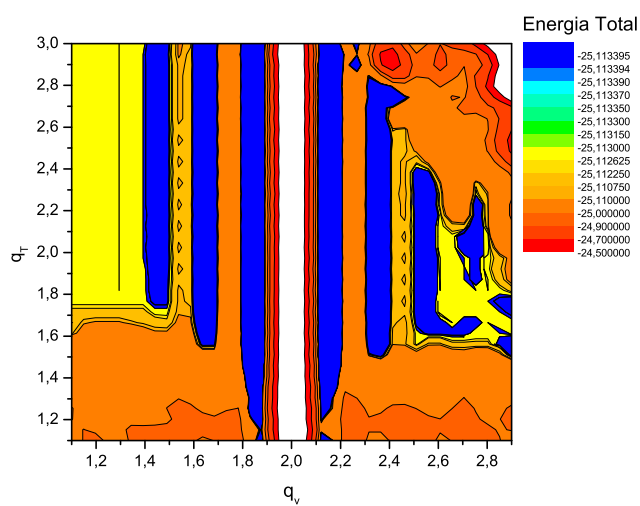
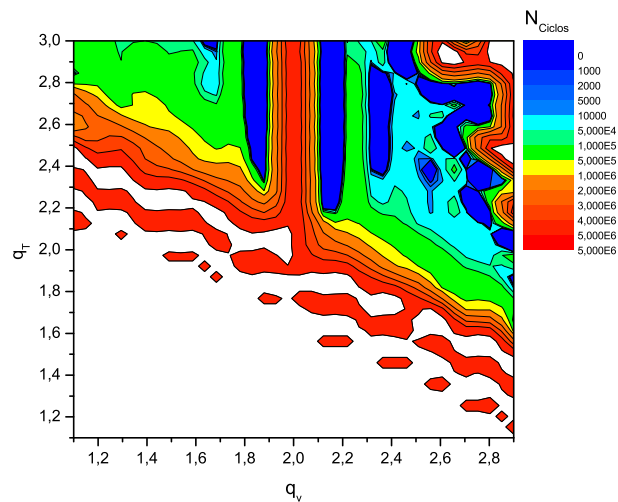
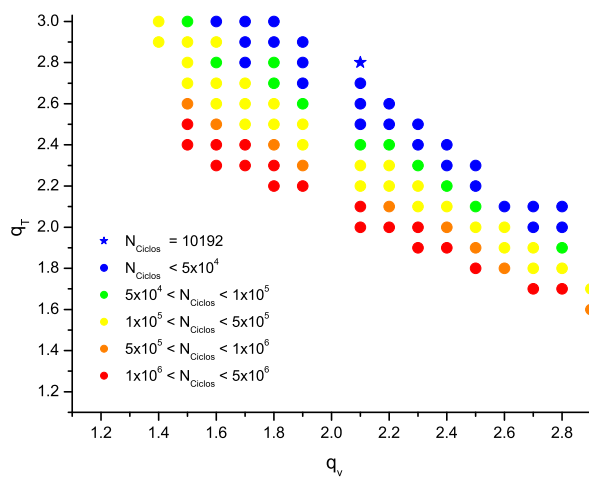
(a) Energia Total X (q_v, q_T) (b) N_{Ciclos} X (q_v, q_T) (c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.24: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* usando a base DZ com $q_a = 1.5$ e $T = 150$.

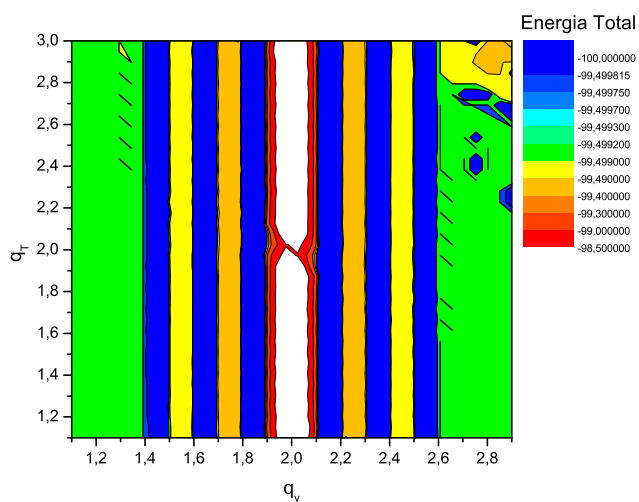
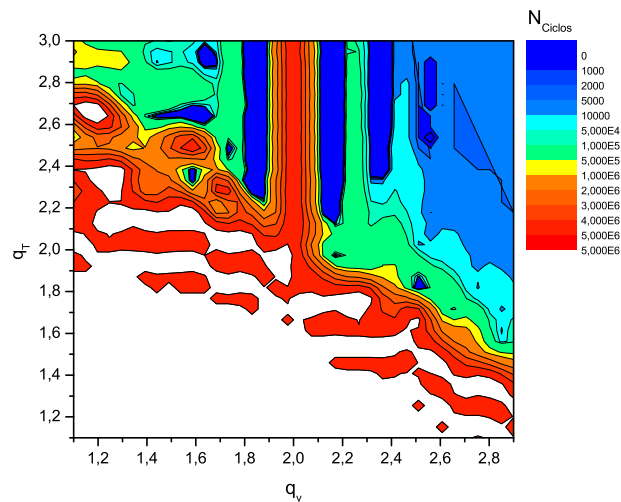
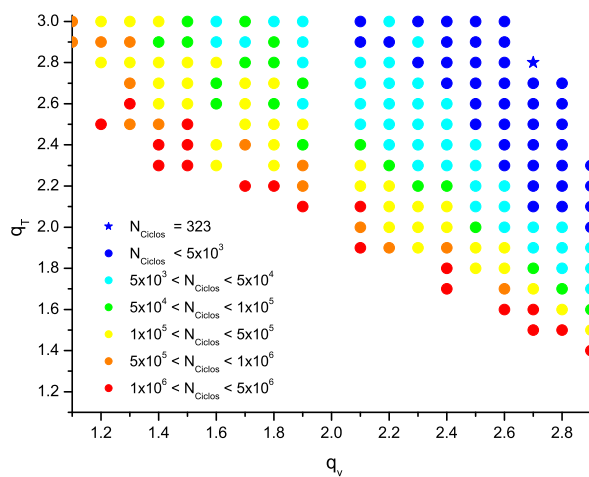
(a) Energia Total X (q_v, q_T)(b) N_{ciclos} X (q_v, q_T)(c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.25: Cálculos RHF-GSA da molécula FH usando a base STO-6G com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.

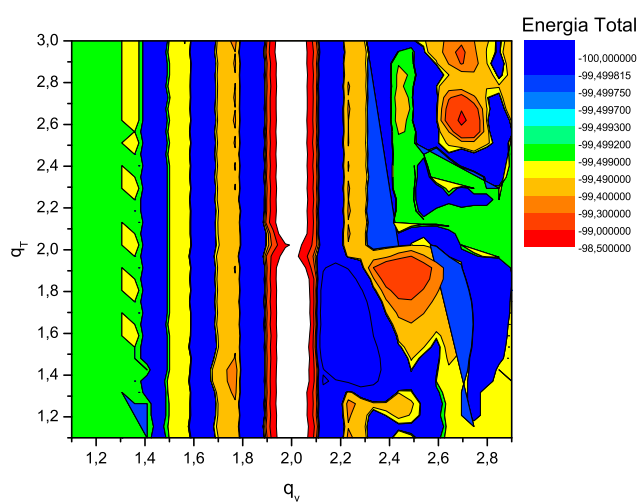
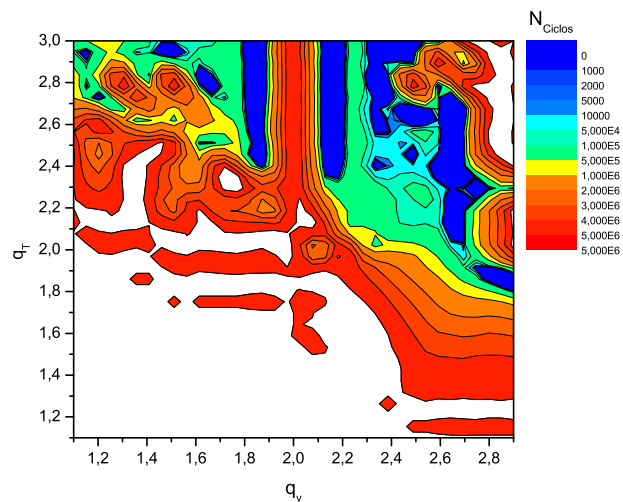
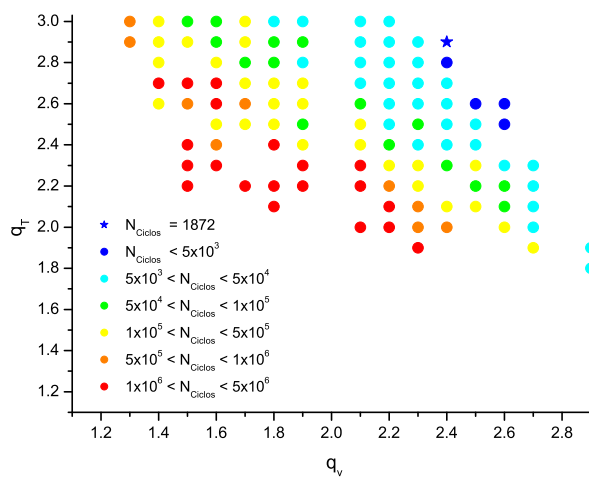
(a) Energia Total X (q_v, q_T) (b) N_{ciclos} X (q_v, q_T) (c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.26: Cálculos RHF-GSA da molécula FH usando a base STO-6G com $q_a = 1.0$ e $T = 100$.

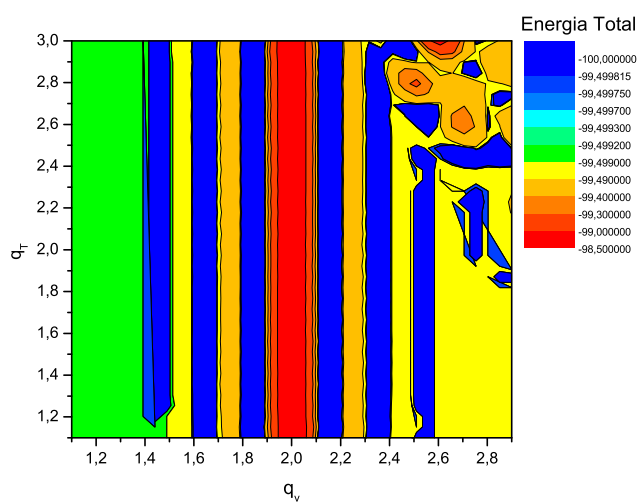
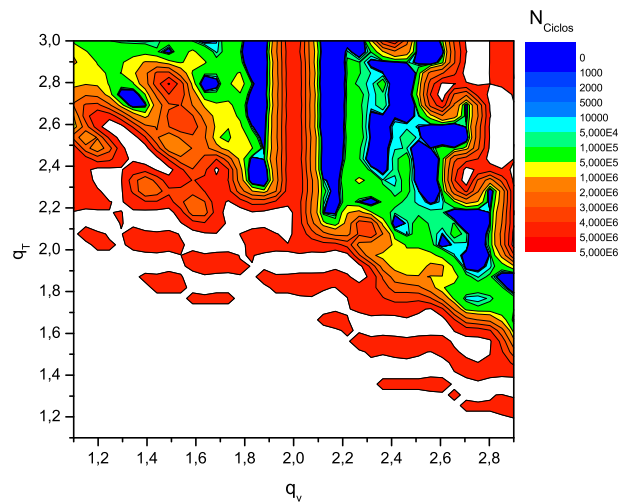
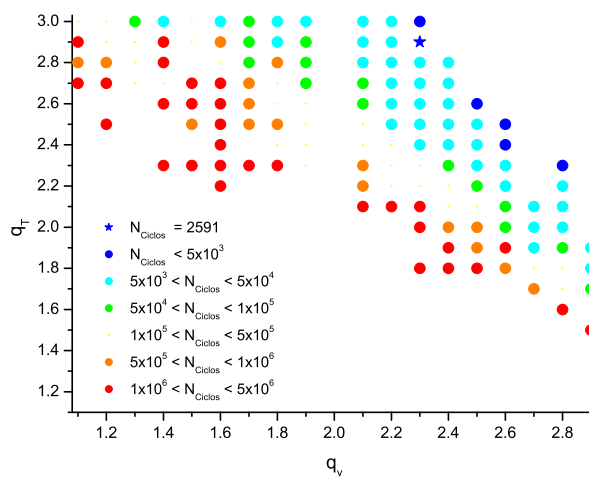
(a) Energia Total X (q_v, q_T)(b) N_{ciclos} X (q_v, q_T)(c) Pares (q_v, q_T) que permitiram a convergência.

Figura 3.27: Cálculos RHF-GSA da molécula FH usando a base STO-6G com $q_a = 1.5$ e $T = 100$.

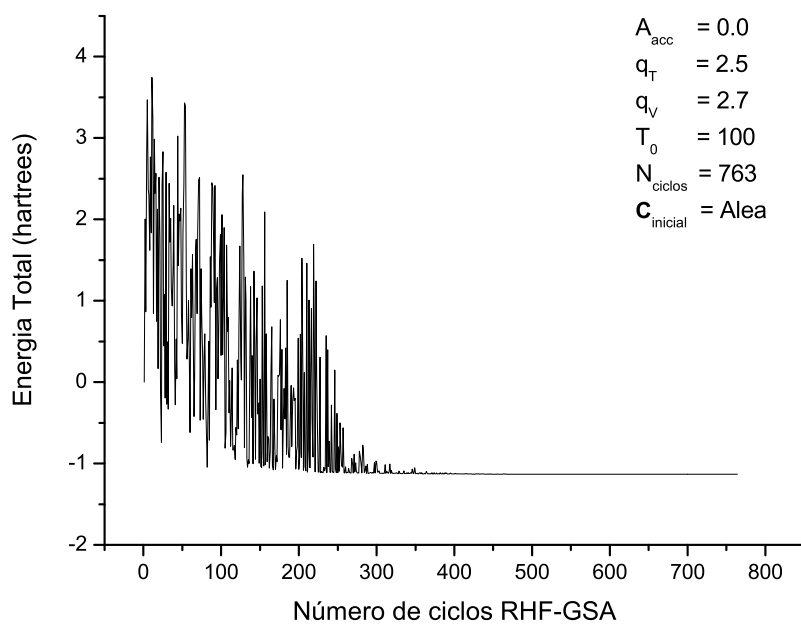


Figura 3.28: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula H_2 na base DZp.

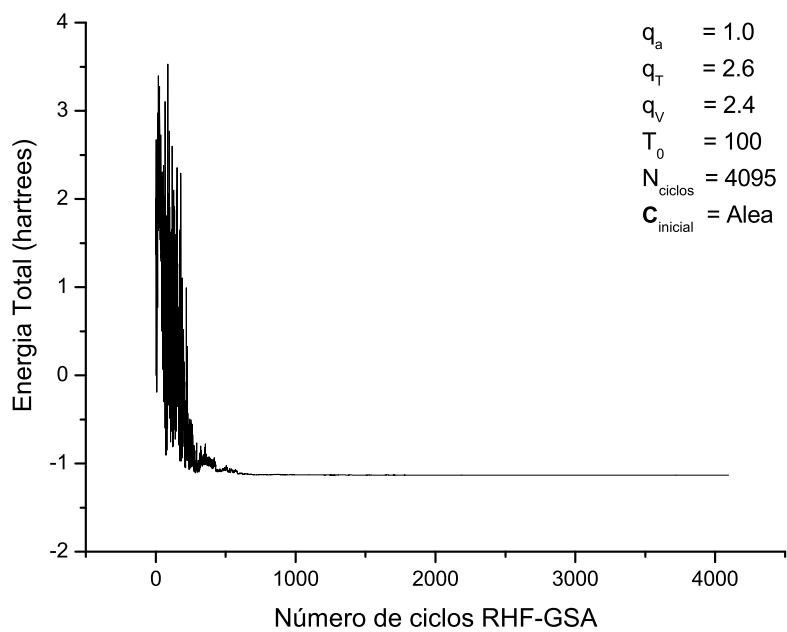


Figura 3.29: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula H_2 na base DZp.

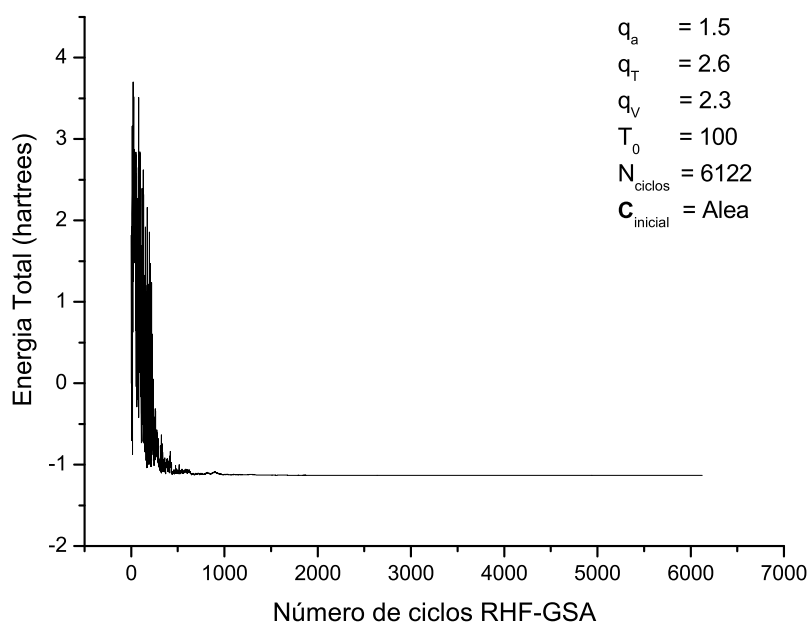


Figura 3.30: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula H_2 na base DZp.

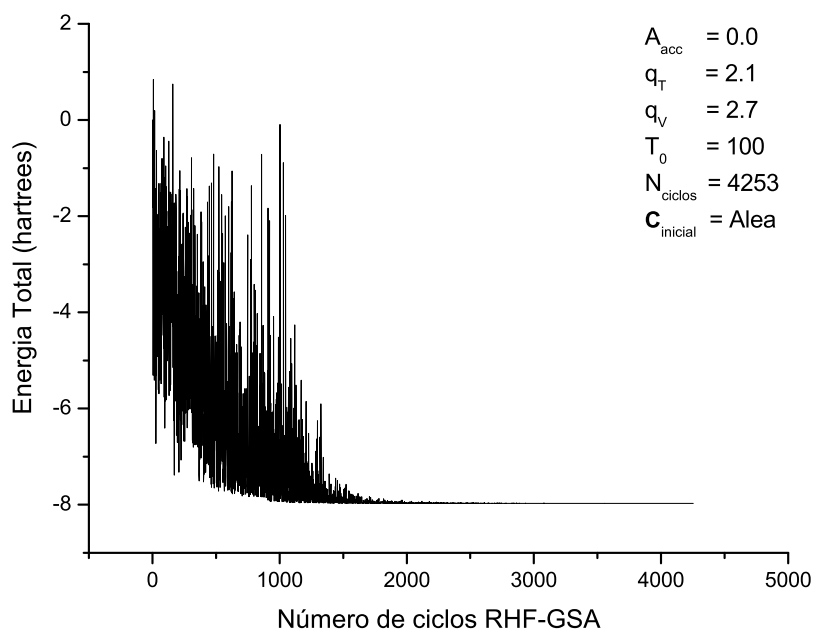


Figura 3.31: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula LiH na base TZ.

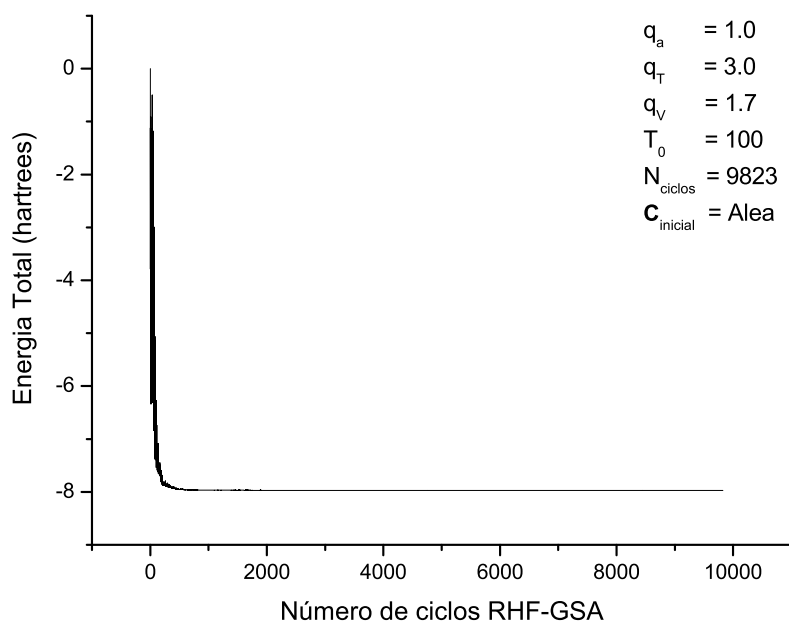


Figura 3.32: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula LiH na base TZ.

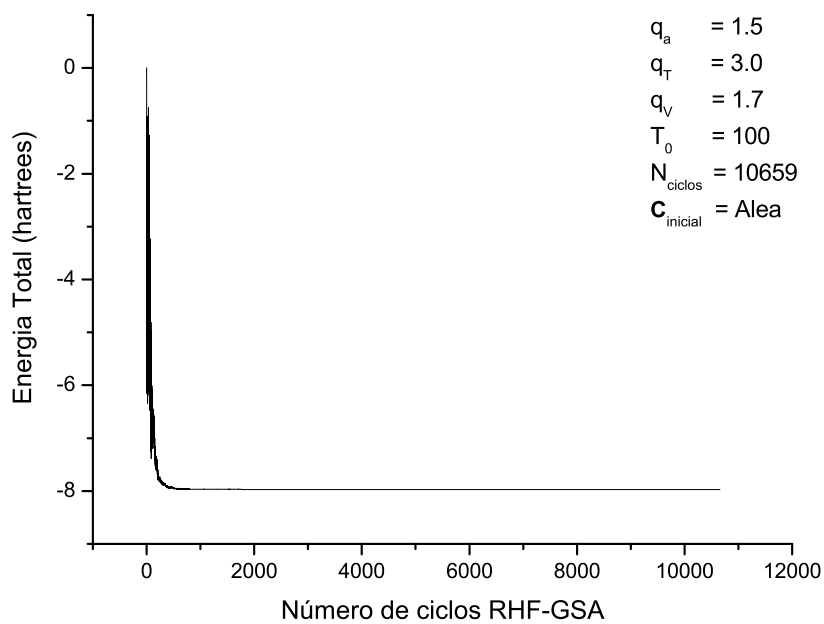


Figura 3.33: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula LiH na base TZ.

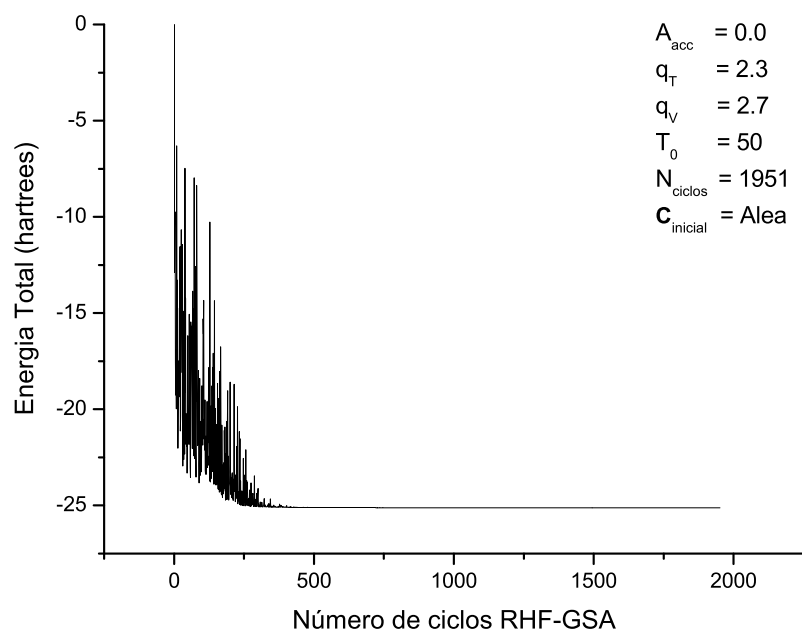


Figura 3.34: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula *BH* na base DZ.

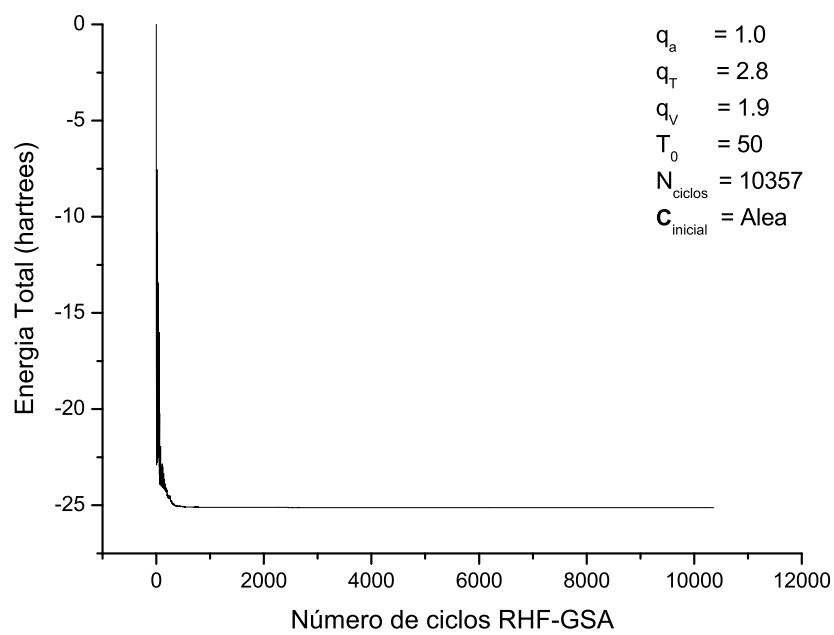


Figura 3.35: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula *BH* na base DZ.

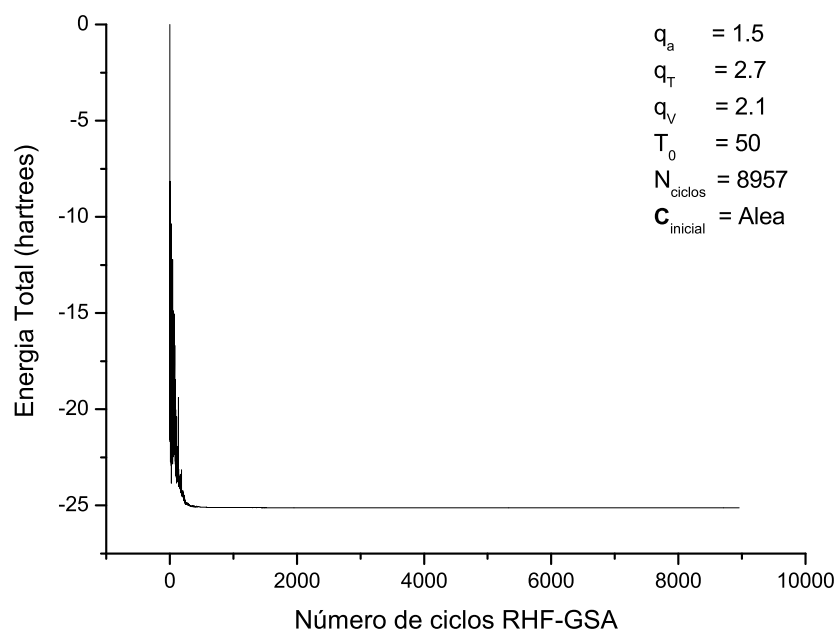


Figura 3.36: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula *BH* na base *DZ*.

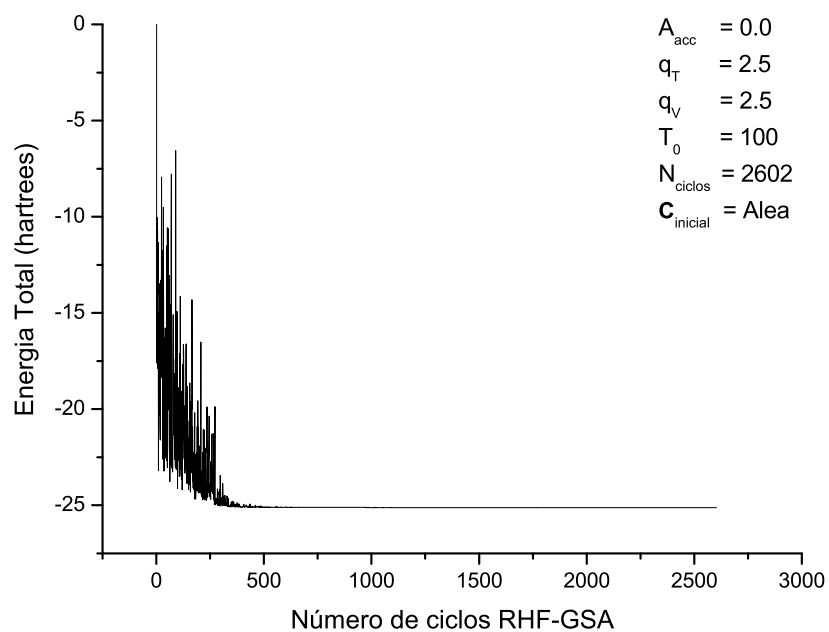


Figura 3.37: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula *BH* na base *DZ*.

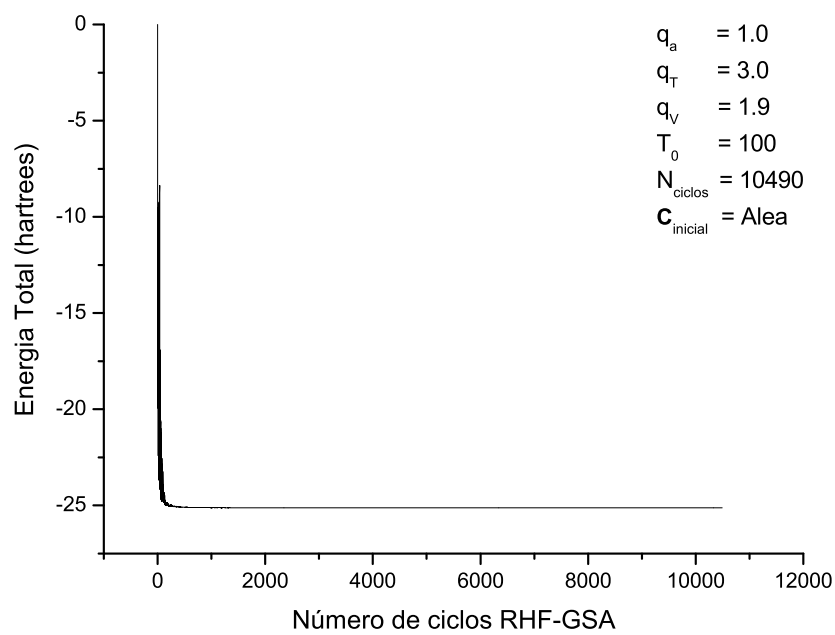


Figura 3.38: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula *BH* na base DZ.

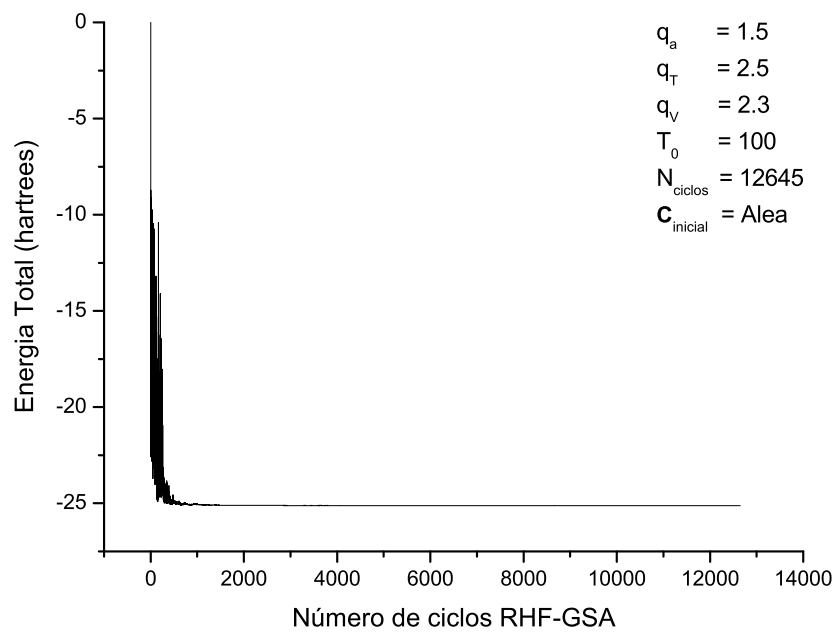


Figura 3.39: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula *BH* na base DZ.

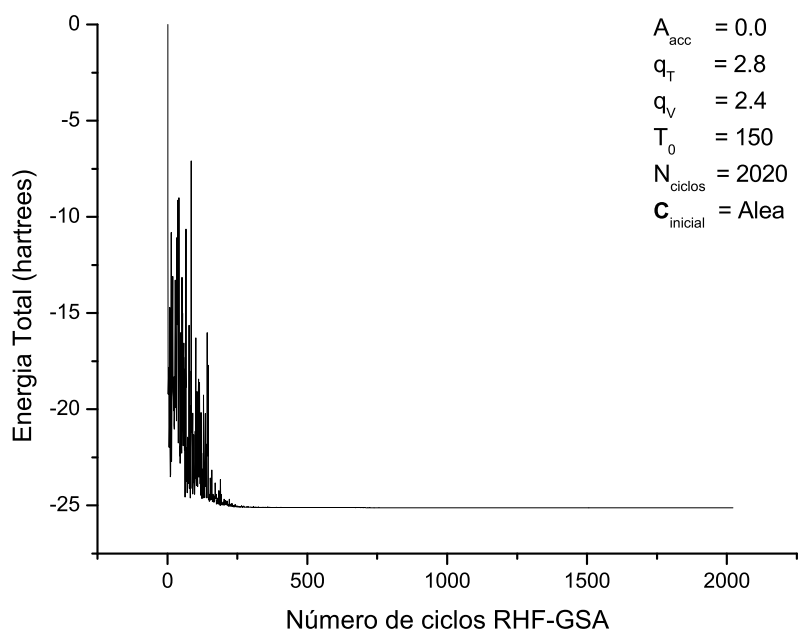


Figura 3.40: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula *BH* na base *DZ*.

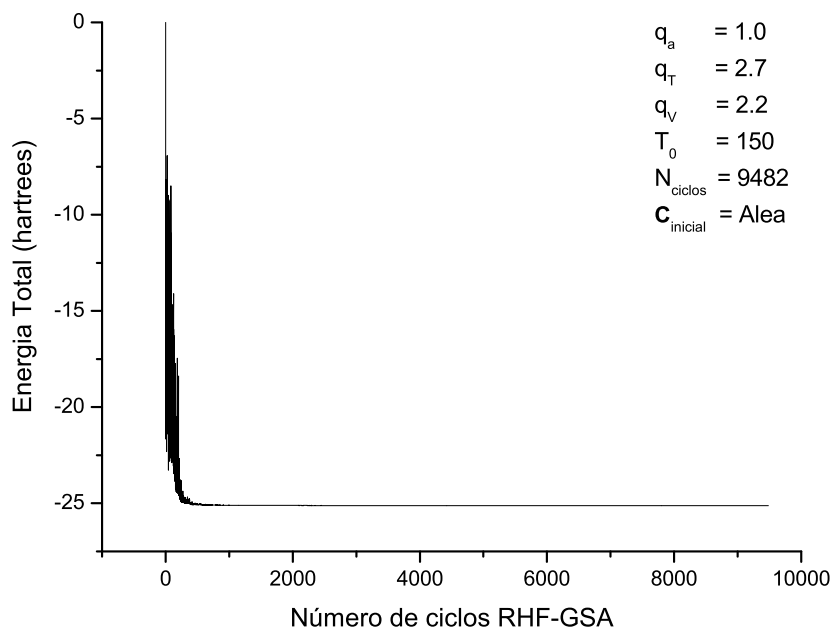


Figura 3.41: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula *BH* na base *DZ*.

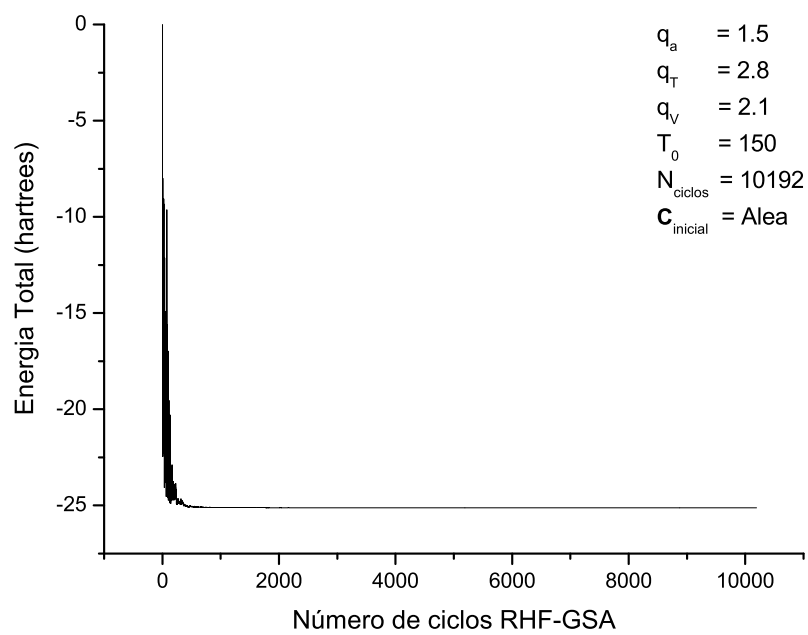


Figura 3.42: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula *BH* na base DZ.

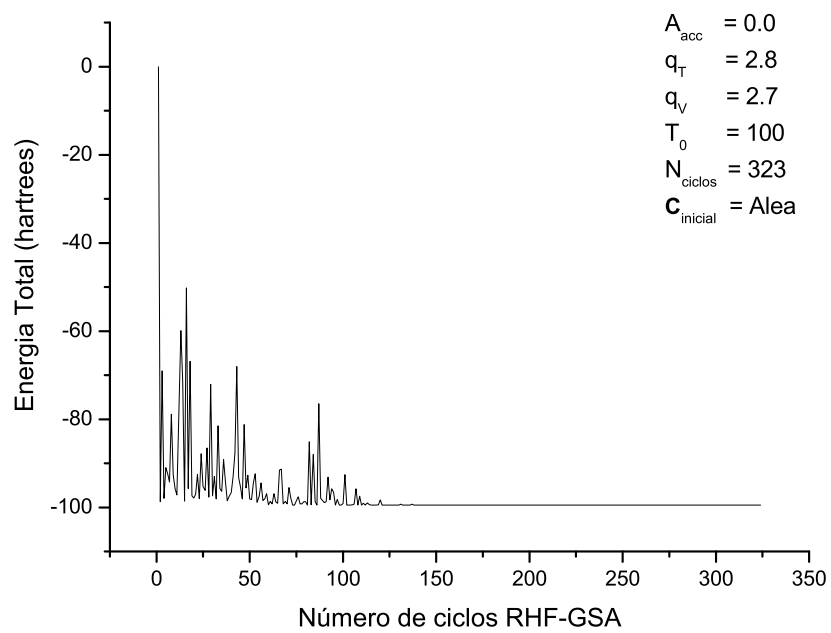


Figura 3.43: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula *FH* na base STO-6G.

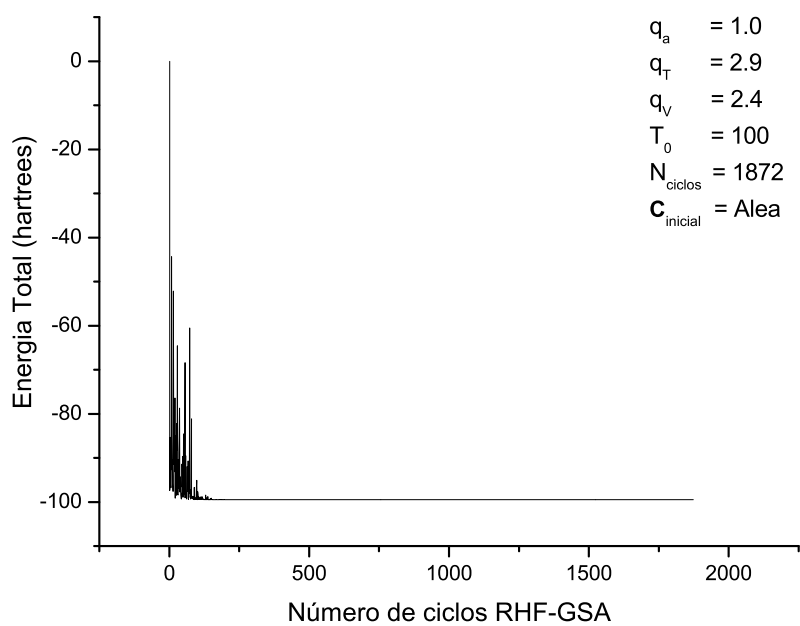


Figura 3.44: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula *FH* na base STO-6G.

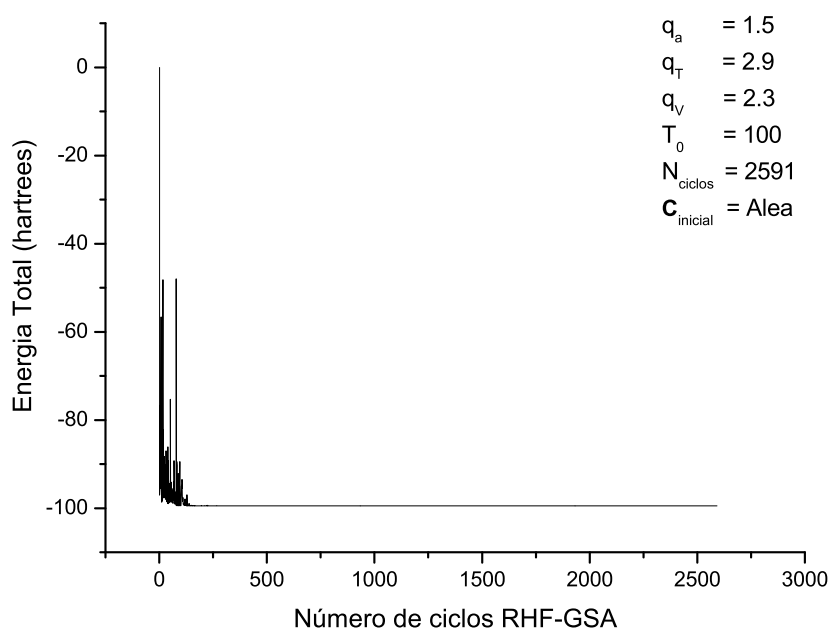


Figura 3.45: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula *FH* na base STO-6G.

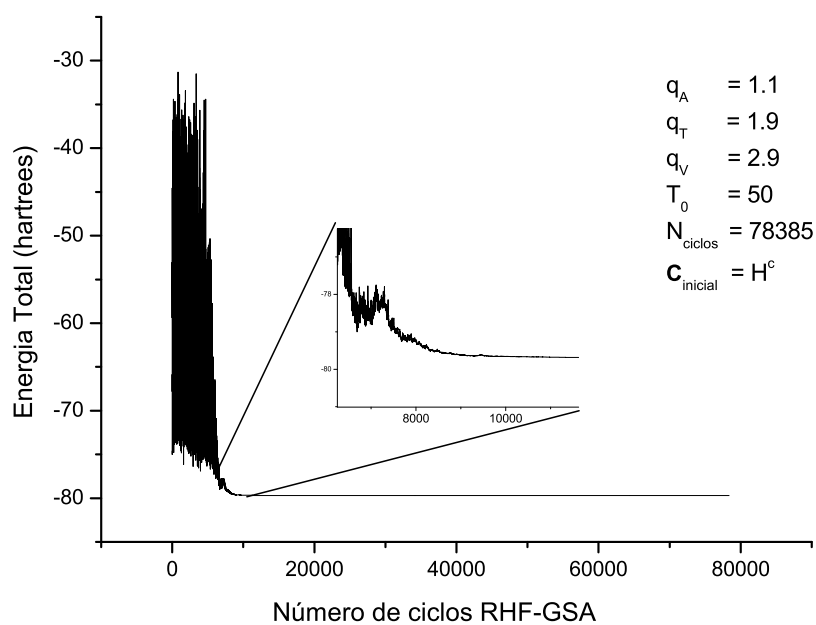


Figura 3.46: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula OH^- na base DZ.

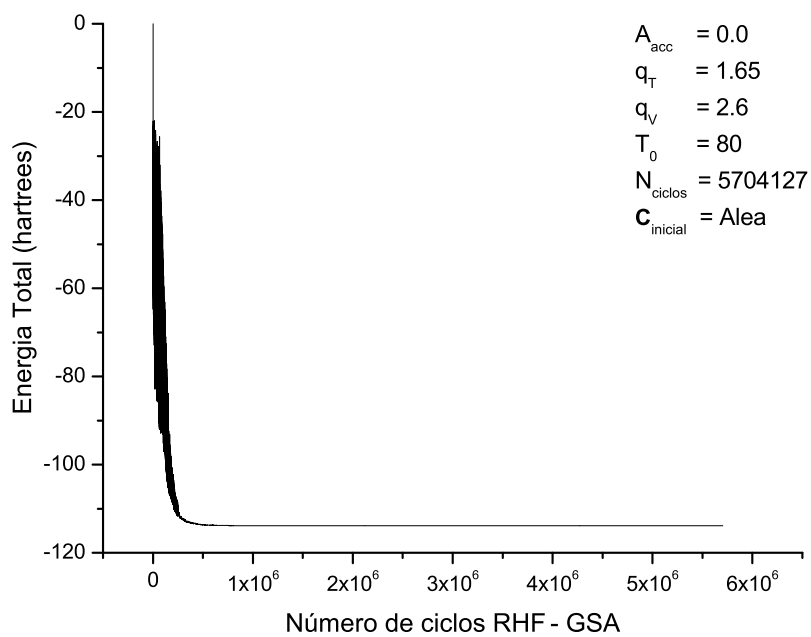


Figura 3.47: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula $HCHO$ na base DZp.

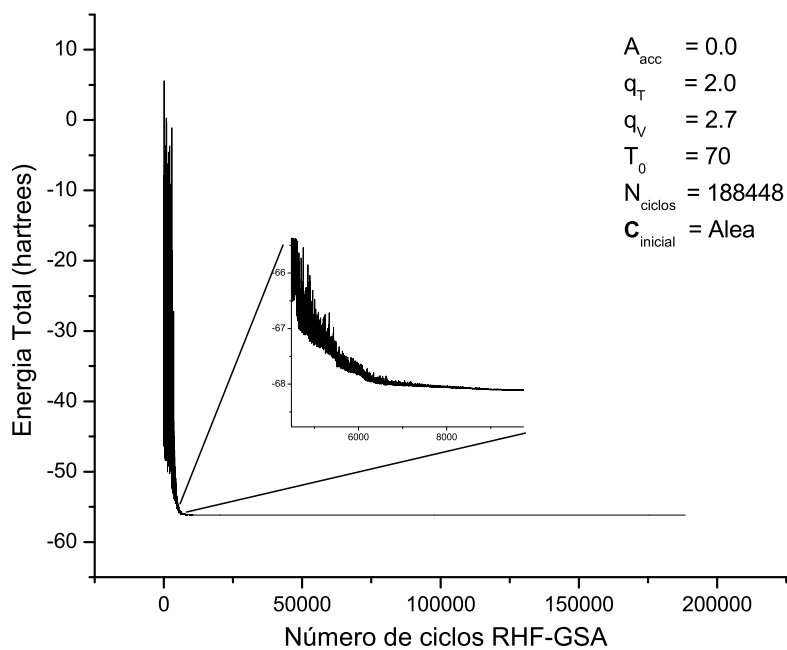


Figura 3.48: Perfil da convergência do cálculo RHF-GSA da molécula NH_3 na base TZ.

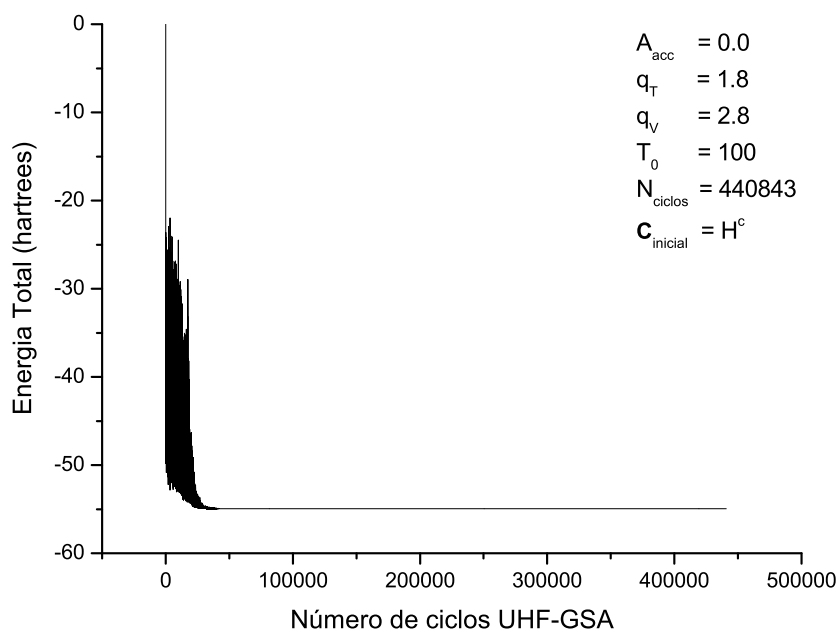


Figura 3.49: Perfil da convergência do cálculo UHF-GSA da molécula NH na base DZ.

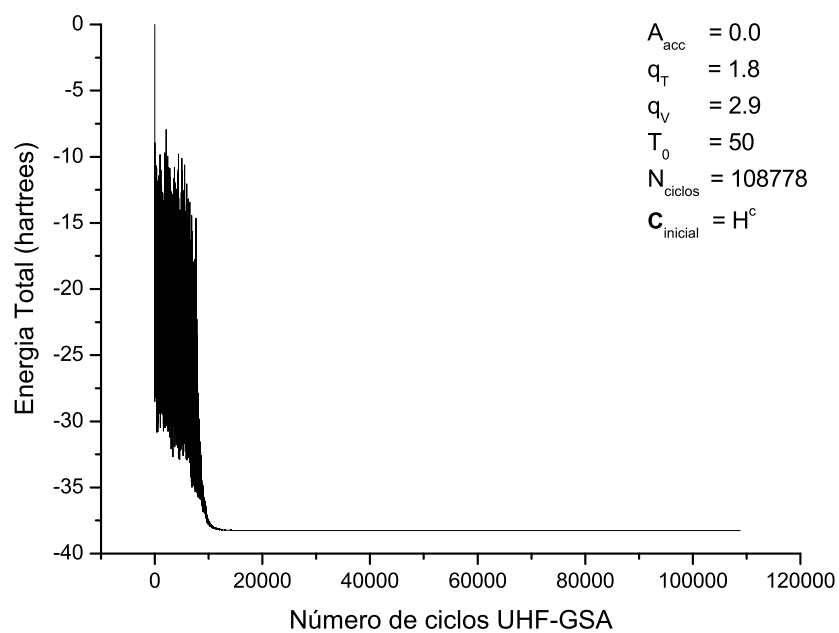


Figura 3.50: Perfil da convergência do cálculo UHF-GSA da molécula CH na base TZ.

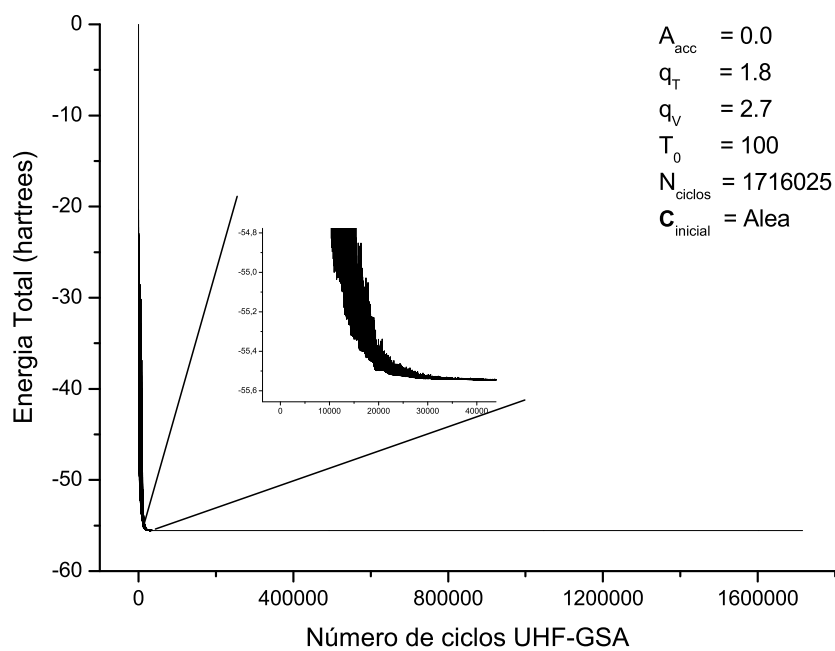


Figura 3.51: Perfil da convergência do cálculo UHF-GSA da molécula NH_2 na base DZp.

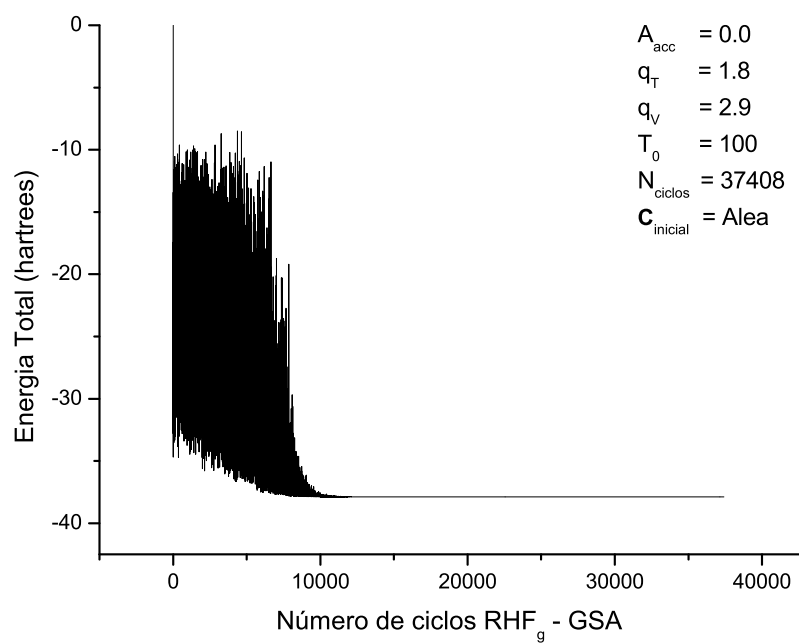


Figura 3.52: Perfil da convergência do cálculo RHF_g-GSA da molécula CH^+ na base DZ.

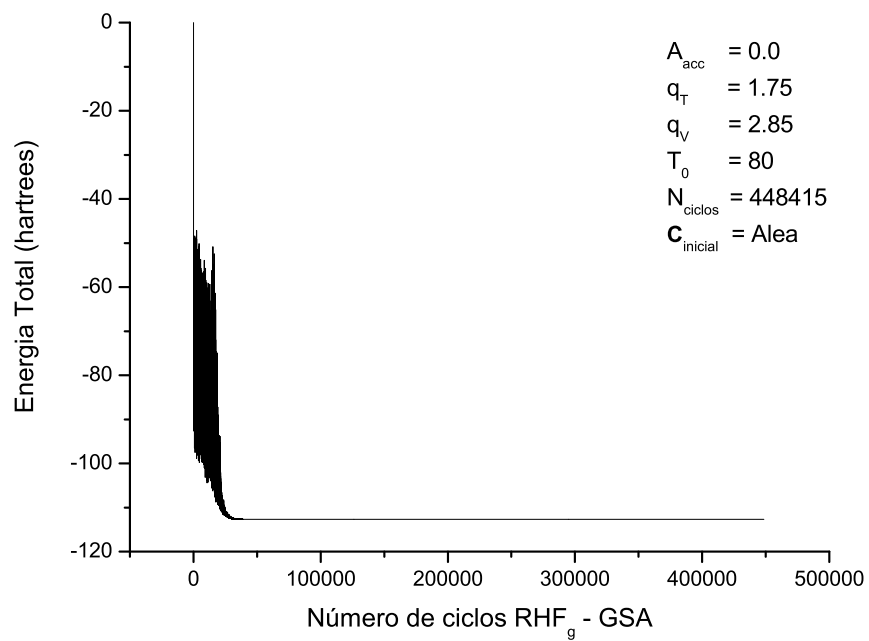


Figura 3.53: Perfil da convergência do cálculo RHF_g-GSA da molécula CO na base DZ.

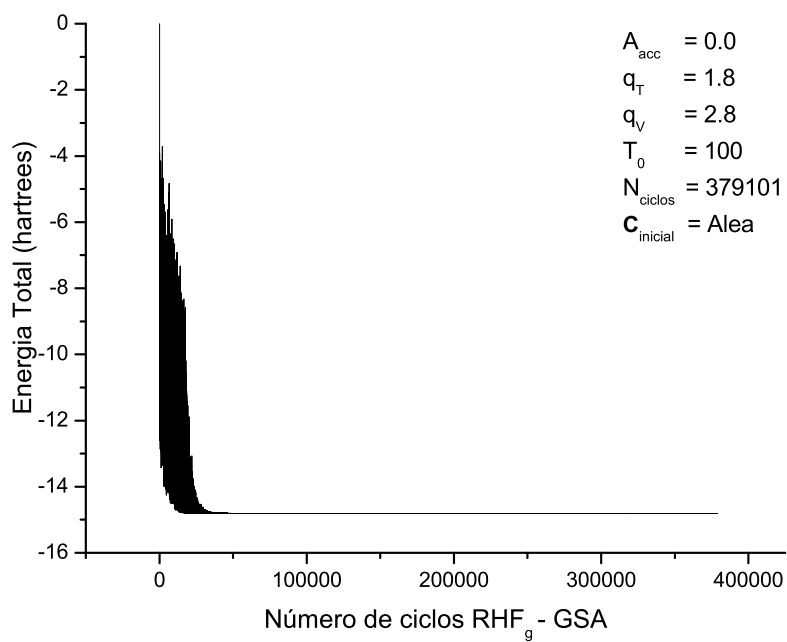


Figura 3.54: Perfil da convergência do cálculo RHF_g-GSA da molécula Li_2 na base STO-6G.

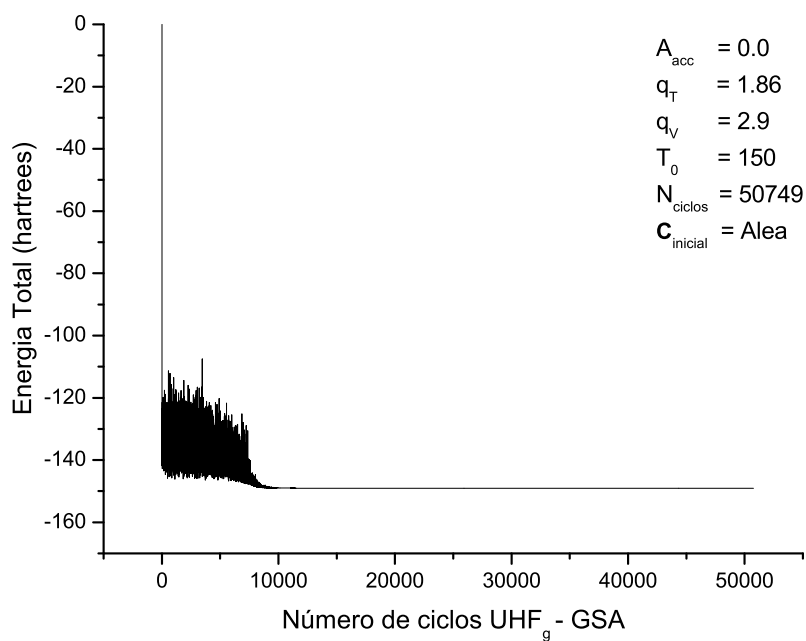


Figura 3.55: Perfil da convergência do cálculo UHF_g-GSA da molécula O_2 na base STO-6G.

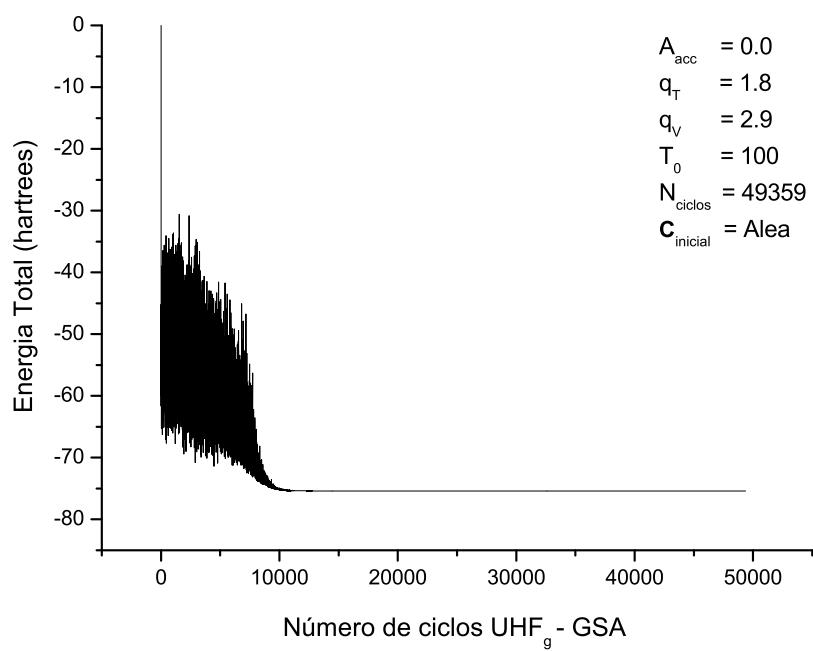


Figura 3.56: Perfil da convergência do cálculo UHF_g -GSA da molécula OH na base DZ.

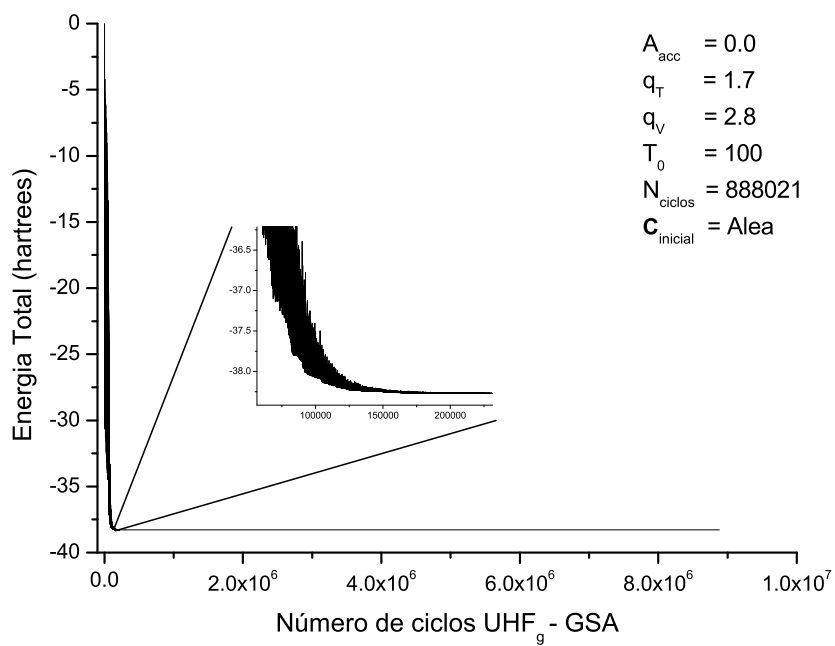


Figura 3.57: Perfil da convergência do cálculo UHF_g -GSA da molécula CH na base DZp.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho apresentamos uma metodologia estocástica com vistas à obtenção do mínimo absoluto dos problemas Hartree-Fock-Restrito e Não-Restrito e otimização de geometria nesses dois problemas, os algoritmos *HF/HF_g-GSA* descritos na Seção 2.4.

Os algoritmos *HF/HF_g-GSA* são procedimentos de minimização direta do funcional Hartree-Fock, baseados no *Generalized Simulated Annealing* e assim, na determinação do mínimo absoluto do funcional *HF*, não utilizam equações de condição necessária de extremos nem regras de ocupação orbital.

Os métodos *HF/HF_g-GSA* diferem das aplicações anteriores do método *GSA*, pela utilização de condições de vínculos envolvendo os argumentos da *função custo*, que são as condições de ortonormalização sobre os orbitais moleculares.

Nos algoritmos *HF_g-GSA* são introduzidos novos argumentos na *função custo*, as variáveis conformacionais moleculares, adicionalmente aos coeficientes da expansão *LCAO*.

Para ilustrar o uso dessa nova metodologia, o procedimento *HF-GSA* foi testado no conjunto de sistemas moleculares H_2 , LiH , BH , CH^+ , Li_2 , OH^- , FH , CO , N_2 , BeH_2 , CH_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 , $HCHO$, CH , NH , NH_2 , OH e O_2 , usando as bases *STO-6G*, *DZ*, *TZ* e *DZp*, calculando o mínimo absoluto *HF* nas geometrias experimentais e obtendo curvas da energia total em função das distâncias interatômicas para os sistemas LiH^+ , LiH , LiH^- , BH , OH^- , FH e CO na base *DZp*. Com o mesmo objetivo, o método *HF_g-GSA* foi aplicado para efetuar a otimização de geometria das moléculas H_2 , LiH , BH , CH^+ , Li_2 ,

OH^- , FH , CO , CH , NH , OH e O_2 e bases $STO-6G$, DZ e DZp .

Nesses cálculos HF/HF_g-GSA o número N de variáveis independentes da função \mathcal{E} variou de 2 (cálculo RHF da molécula H_2 na base $STO-6G$) até 480 (cálculo UHF da molécula O_2 na base DZp).

Como observado no Capítulo 2 o método GSA inclui os algoritmos CSA e FSA como casos especiais para $(q_a, q_v) = (1, 1)$ e $(q_a, q_v) = (1, 2)$. Em particular, a eficiência do método FSA no problema HF foi testada na ilustração das características de convergência apresentada na Seção 3.3, no problema RHF para os sistemas H_2 , FH , LiH e BH nas bases DZp , $STO-6G$, TZ e DZ , com $N = 10, 30, 32$ e 33 , respectivamente. Em nenhum desses cálculos foi obtida convergência para o mínimo absoluto dentro do limite de *cinco milhões* de ciclos com o método FSA . Distintamente, o método $RHF-GSA$ convergiu nesses problemas com várias combinações dos parâmetros q_v e q_T , sendo as melhores convergências com $N_{ciclos} = 763, 4253, 1951$ e 323 , respectivamente.

Embora as curvas de contorno e gráficos exibidos nas Figuras 3.10-3.27, relativos à ilustração do comportamento de convergência apresentado na Seção 3.3, mostrem padrões com alguma similaridade, esses resultados não são suficientes para uma inferência de melhores faixas de valores dos parâmetros q_v e q_T para uso generalizado nos algoritmos HF/HF_g-GSA .

As diferenças de características de convergência entre os métodos auto-consistentes e o procedimento estocástico $HF-GSA$ são bem ilustradas em alguns dos resultados apresentados, como nas curvas \mathcal{E} versus distância internuclear mostradas nas Figuras 3.1-3.8 para os sistemas, LiH , LiH^- , BH , OH^- , FH e CO na base DZp . Nessas curvas, a convergência para diversas geometrias maiores do que a geometria de equilíbrio com o método SCF , foi problemática, só sendo possível traçá-las integralmente com o procedimento auto-consistente ao utilizar como valores iniciais de \mathbf{C} , soluções HF obtidas para uma geometria próxima. Ainda assim, algumas dificuldades persistiram como, por exemplo, a passagem pela bifurcação indicada na Figura 3.7 e descrita na Seção 3.2. Na vizinhança dessa geometria, o algoritmo auto-consistente, para seguir a curva inferior, necessitou da solução HF obtida com o método $HF-GSA$. Também, na curva mostrada na Figura 3.7, para diversas distâncias internucleares maiores do que a distância de equilíbrio, o método SCF só convergiu para

as energias da curva inferior depois de um número grande de cálculos-tentativa para cada uma dessas geometrias, usando valores iniciais de \mathbf{C} gerados aleatoriamente. Para distâncias internucleares no intervalo $[6.0, 8.9]$ *a.u.*, o procedimento *SCF* não convergiu em mais de *mil* cálculos-tentativa com valores iniciais de \mathbf{C} gerados aleatoriamente para cada uma das distâncias interatômicas consideradas nesse intervalo. Atente-se também, nas curvas mostradas nas Figuras 3.1-3.8, para o comportamento irregular da convergência do método *SCF* para diversas distâncias internucleares maiores do que a de equilíbrio, utilizando valores iniciais de \mathbf{C} dos tipos *H^c* e *Huckel*. Mesmo com a aplicação de procedimentos de aceleração de convergência eficientes nos algoritmos auto-consistentes, como por exemplo o acelerador *DIIS* não foi possível contornar essas dificuldades.

Essas diferentes características dos métodos auto-consistentes e do procedimento estocástico também fizeram-se notar no processo de otimização de geometria, com os resultados para os sistemas *NH*, *OH* e *O₂* na base *STO-6G*, mostrados na Tabela 3.4. Para os sistemas *NH* e *OH* o procedimento de gradientes analíticos não obteve convergência, exceto com a geometria \mathbf{X} fixada no valor obtido com o algoritmo *HG_g-GSA* e, nesses casos, convergindo para o mesmo \mathbf{C} obtido com o método *HF_g-GSA*. Para o sistema *O₂*, o método *HF_g-GSA* convergiu para uma energia mais baixa e para uma geometria mais próxima da geometria experimental que a energia e a geometria obtidas pelo procedimento de gradientes analíticos. Para o sistema *O₂*, as melhores energia e geometria também puderam ser obtidas pelo método de gradientes analíticos quando este foi inicializado com os valores de \mathbf{C} e \mathbf{X} obtidos com o *HG_g-GSA*.

Além das dificuldades de convergência apontadas nos parágrafos anteriores, metodologias para tratar problemas de otimização baseadas na resolução de equações de condição necessária não-lineares não garantem a obtenção do mínimo absoluto, como discutido na Seção 2.2.

Em contraste com o método *SCF* e o procedimento de otimização de geometria via gradientes analíticos, que têm acentuada dependência da convergência com os valores iniciais de \mathbf{C} e \mathbf{X} , os algoritmos *HF/HF_g-GSA* convergiram para o estado fundamental, para todas as bases atômicas utilizadas, usando matrizes iniciais \mathbf{C} e \mathbf{X} geradas aleatoriamente e com diversas combinações dos parâmetros q_a , q_v , q_T e da temperatura T_0 .

Os métodos HF/HF_g-GSA podem ser usados como uma ferramenta auxiliar para analisar se uma dada solução HF é um mínimo local ou global.

Do ponto de vista do desenvolvimento e aplicações futuras da metodologia a problemas envolvendo sistemas moleculares e bases maiores é relevante aumentar-se a eficiência dos códigos computacionais dos algoritmos HF/HF_g-GSA , tanto via implementações nos códigos sequenciais, quanto pela utilização de computação paralela. Nesse sentido, algumas versões paralelas do código computacional para o algoritmo $RHF-GSA$ vêm sendo implementadas e alguns testes iniciais com os sistemas NH_3 , CH_4 e $HCHO$ na base TZ indicaram que o tempo de processamento diminuiu aproximadamente na razão inversa do número de processadores utilizados.

Uma natural extensão deste trabalho é a aplicação dos algoritmos HF/HF_g-GSA a outros sistemas moleculares e bases de funções atômicas. Uma outra extensão desta metodologia, atualmente em desenvolvimento, é a determinação do mínimo absoluto HF e a otimização de geometria a nível HF , simultaneamente com a otimização dos coeficientes e expoentes das funções gaussianas da base atômica. Além disso, a metodologia estocástica aqui utilizada pode ser estendida a outros problemas não-lineares em estrutura eletrônica como, por exemplo, o método $MCSFC$. Também, de maneira análoga, é possível estender essa metodologia para a determinação do mínimo absoluto dos problemas $NEO-HF$ e $NEO-MCSCF$ definidos no escopo do método do orbital eletrônico-nuclear delineados na Subseção 1.7.2.

Apêndice A

Prova da linearidade e hermiticidade dos operadores \hat{J}_k e \hat{K}_k

Neste apêndice é demonstrada a linearidade e a hermiticidade dos operadores coulombiano, \hat{J}_k^μ , e de troca, \hat{K}_k^μ .

Um operador \hat{O} é linear se satisfaz a condição

$$\hat{O}(\alpha f_1 + \beta f_2) = \alpha \hat{O}f_1 + \beta \hat{O}f_2 \quad (\text{A.1})$$

Logo, os operadores \hat{J}_k^μ e \hat{K}_k^μ , definidos na equação (1.27), devem satisfazer a equação (A.1).

Da definição do operador \hat{J}_k^μ , dada na equação (1.27) tem-se que

$$\begin{aligned} \hat{J}_k^\mu(\alpha f_1^\mu + \beta f_2^\mu) &= \langle k^\nu | \hat{g}^{\mu\nu} | k^\nu \rangle (\alpha f_1^\mu + \beta f_2^\mu) \\ &= \alpha \langle k^\nu | \hat{g}^{\mu\nu} | k^\nu \rangle f_1^\mu + \beta \langle k^\nu | \hat{g}^{\mu\nu} | k^\nu \rangle f_2^\mu \\ &= \alpha \hat{J}_k^\mu f_1^\mu + \beta \hat{J}_k^\mu f_2^\mu \end{aligned}$$

Logo, o operador \hat{J}_k^μ é linear.

Da definição do operador \hat{K}_k^μ , dada na equação (1.27) tem-se que

$$\begin{aligned} \hat{K}_k^\mu(\alpha f_1^\mu + \beta f_2^\mu) &= \langle k^\nu | \hat{g}^{\mu\nu} | (\alpha f_1^\nu + \beta f_2^\nu) \rangle k^\mu \\ &= \alpha \langle k^\nu | \hat{g}^{\mu\nu} | f_1^\nu \rangle k^\mu + \beta \langle k^\nu | \hat{g}^{\mu\nu} | f_2^\nu \rangle k^\mu \\ &= \alpha \hat{K}_k^\mu f_1^\mu + \beta \hat{K}_k^\mu f_2^\mu \end{aligned}$$

Logo, o operador \widehat{K}_k^μ é linear.

Um operador \widehat{O} é hermitiano se satisfaz a condição

$$\langle f_1 | \widehat{O} | f_2 \rangle = \langle f_2 | \widehat{O} | f_1 \rangle^*$$

Segue da definição do operador \widehat{J}_k^μ e de $\widehat{g}^{\mu\nu} = \frac{1}{|\mathbf{r}^\mu - \mathbf{r}^\nu|} = \widehat{g}^{*\mu\nu}$ que

$$\begin{aligned} \langle f_1^\mu | \widehat{J}_k^\mu | f_2^\mu \rangle &= \int f_1^{*\mu} k^{*\nu} \widehat{g}^{\mu\nu} k^\nu f_2^\mu dv^{\mu\nu} = \int (k^\nu f_1^\mu)^* \widehat{g}^{\mu\nu} (k^\nu f_2^\mu) dv^{\mu\nu} \\ &= \int [\widehat{g}^{*\mu\nu} (k^\nu f_1^\mu)]^* (k^\nu f_2^\mu) dv^{\mu\nu} = \left(\int (k^\nu f_2^\mu)^* [\widehat{g}^{*\mu\nu} (k^\nu f_1^\mu)] dv^{\mu\nu} \right)^* \\ &= \left(\int f_2^{*\mu} k^{\nu*} \widehat{g}^{\mu\nu} k^\nu f_1^\mu dv^{\mu\nu} \right)^* = \langle f_2^\mu | \widehat{J}_k^\mu | f_1^\mu \rangle^* \end{aligned}$$

Logo, o operador \widehat{J}_k^μ é hermitiano.

Segue da definição do operador \widehat{K}_k^μ e de $\widehat{g}^{\mu\nu} = \frac{1}{|\mathbf{r}^\mu - \mathbf{r}^\nu|} = \widehat{g}^{*\mu\nu}$ que

$$\begin{aligned} \langle f_1^\mu | \widehat{K}_k^\mu | f_2^\mu \rangle &= \int f_1^{*\mu} k^{*\nu} \widehat{g}^{\mu\nu} f_2^\nu k^\mu dv^{\mu\nu} = \int (k^\nu f_1^\mu)^* \widehat{g}^{\mu\nu} (f_2^\nu k^\mu) dv^{\mu\nu} \\ &= \int [\widehat{g}^{*\mu\nu} (k^\nu f_1^\mu)]^* (f_2^\nu k^\mu) dv^{\mu\nu} = \left(\int (f_2^\nu k^\mu)^* [\widehat{g}^{*\mu\nu} (k^\nu f_1^\mu)] dv^{\mu\nu} \right)^* \\ &= \left(\int k^{*\mu} f_2^{*\nu} \widehat{g}^{*\mu\nu} k^\nu f_1^\mu dv^{\mu\nu} \right)^* = \left(\int f_2^{*\nu} k^{*\mu} \widehat{g}^{\mu\nu} k^\nu f_1^\mu dv^{\mu\nu} \right)^* \\ &= \left(\int f_2^{*\nu} K_k^\nu f_1^\nu dv^\nu \right)^* = \langle f_2^\nu | \widehat{K}_k^\nu | f_1^\nu \rangle^* = \langle f_2^\mu | \widehat{K}_k^\mu | f_1^\mu \rangle^* \end{aligned}$$

Logo, o operador \widehat{K}_k^μ é hermitiano.

Apêndice B

Obtenção da Expressão de g_{q_v}

Neste apêndice será obtida a forma da função distribuição de visitação do algoritmo *GSA*. Como indicado na Seção 2.3, deve-se encontrar os valores dos parâmetros a , b , c , d e e na expressão (2.2) de tal forma que esta equação tenha os seguintes limites

$$\lim_{q_v \rightarrow 1} g_{q_v} = g^{CSA} = \frac{e^{-\Delta \mathbf{C}^2 / T_{q_v}(t)}}{[\pi T_{q_v}(t)]^{D/2}} \quad (\text{B.1})$$

e

$$\lim_{q_v \rightarrow 2} g_{q_v} = g^{FSA} = \frac{\Gamma((D+1)/2)}{\pi^{(D+1)/2}} \frac{T_{q_v}(t)}{[T_{q_v}(t)^2 + \Delta \mathbf{C}^2]^{(D+1)/2}} \quad (\text{B.2})$$

obedecendo também à condição de normalização [22]

$$\Omega_D \int_0^\infty dx x^{D-1} g_{q_v}(x) = 1 \quad (\text{B.3})$$

onde Ω_D é o ângulo sólido D -dimensional completo, $\Omega_D = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)}$. Rearrumando a equação (2.2) obtêm-se

$$g_{q_v}(\mathbf{x}) = c \frac{[T_{q_v}(t)]^{d - \frac{e}{q_v - 1}}}{\left\{ 1 + (q_v - 1) b \frac{\mathbf{x}^2}{T_{q_v}(t)^e} \right\}^{\frac{a}{q_v - 1}}} \quad (\text{B.4})$$

onde $\mathbf{x} \equiv \Delta \mathbf{C}$. Substituindo na equação (B.3) a expressão de g_{q_v} dada na equação (B.4) e procedendo-se a integração, encontra-se que o parâmetro d deve assumir o valor $e^{\frac{2a - D(q_v - 1)}{2(q_v - 1)}}$.

Por outro lado, como mostrado no Apêndice E, uma condição necessária para obtenção do mínimo absoluto é $d = \frac{1}{q_v - 1}$. Logo,

$$d = e^{\frac{2a - D(q_v - 1)}{2(q_v - 1)}} = \frac{1}{q_v - 1} \Rightarrow e = \frac{2}{2a - D(q_v - 1)} \quad (\text{B.5})$$

Substituindo na equação (B.4) as expressões de d e e dadas na equação (B.5), obtêm-se

$$g_{q_v}(\mathbf{x}) = c \frac{[T_{q_v}(t)]^{-\frac{D}{2a-D(q_v-1)}}}{\left\{ 1 + (q_v - 1) b \frac{\mathbf{x}^2}{T_{q_v}(t)^{\frac{2}{2a-D(q_v-1)}}} \right\}^{\frac{a}{q_v-1}}} \quad (\text{B.6})$$

Substituindo a expressão de $g_{q_v}(\mathbf{x})$, dada na equação (B.6), na equação (B.1), encontra-se

$$\begin{aligned} \lim_{q_v \rightarrow 1} g_{q_v} &= \lim_{q_v \rightarrow 1} c \frac{[T_{q_v}(t)]^{-\frac{D}{2a-D(q_v-1)}}}{\left\{ 1 + (q_v - 1) b \frac{\mathbf{x}^2}{T_{q_v}(t)^{\frac{2}{2a-D(q_v-1)}}} \right\}^{\frac{a}{q_v-1}}} = \frac{e^{-\mathbf{x}^2/T_{q_v}(t)}}{[\pi T_{q_v}(t)]^{D/2}} \\ \lim_{q_v \rightarrow 1} c \frac{[T_{q_v}(t)]^{-\frac{D}{2a}}}{\left\{ 1 + (q_v - 1) b \frac{\mathbf{x}^2}{T_{q_v}(t)^{\frac{1}{a}}} \right\}^{\frac{a}{q_v-1}}} &= \frac{e^{-\mathbf{x}^2/T_{q_v}(t)}}{[\pi T_{q_v}(t)]^{D/2}} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Desde que $\lim_{k \rightarrow \infty} (1 + \frac{\lambda}{k})^k = e^\lambda$ têm-se que a equação (B.7) só será válida se

$$a = 1, \quad b = 1 \quad \text{e} \quad c = \pi^{-D/2}, \quad (\text{B.8})$$

pois, definindo $k = \frac{1}{q_v-1}$ e $\lambda = \frac{\mathbf{x}^2}{T_{q_v}(t)}$ obtêm-se

$$\begin{aligned} \lim_{q_v \rightarrow 1} g_{q_v}(\mathbf{x}) &= \lim_{q_v \rightarrow 1} \pi^{-D/2} \frac{[T_{q_v}(t)]^{-\frac{D}{2}}}{\left\{ 1 + (q_v - 1) \frac{\mathbf{x}^2}{T_{q_v}(t)} \right\}^{\frac{1}{q_v-1}}} = \lim_{k \rightarrow \infty} \pi^{-D/2} \frac{[T_{q_v}(t)]^{-\frac{D}{2}}}{\left(1 + \frac{\lambda}{k} \right)^k} \\ &= \frac{[\pi T_{q_v}(t)]^{-\frac{D}{2}}}{e^\lambda} = \frac{e^{-\frac{\mathbf{x}^2}{T_{q_v}(t)}}}{[\pi T_{q_v}(t)]^{\frac{D}{2}}} \end{aligned}$$

Calculando o limite de $g_{q_v}(\mathbf{x})$ quando $q_v \rightarrow 2$ na equação (B.6), encontra-se

$$\begin{aligned} \lim_{q_v \rightarrow 2} g_{q_v} &= \lim_{q_v \rightarrow 2} c \frac{[T_{q_v}(t)]^{-\frac{D}{2a-D(q_v-1)}}}{\left\{ 1 + (q_v - 1) b \frac{\mathbf{x}^2}{T_{q_v}(t)^{\frac{2}{2a-D(q_v-1)}}} \right\}^{\frac{a}{q_v-1}}} = \frac{[T_{q_v}(t)]^{-\frac{D}{2a-D}}}{\left(1 + b \frac{\mathbf{x}^2}{T_{q_v}(t)^{\frac{2}{2a-D}}} \right)^a} = \\ &= c \frac{[T_{q_v}(t)]^{-\frac{D}{2a-D}}}{\frac{1}{T_{q_v}(t)^{\frac{2a-D}{2}}} \left(T_{q_v}(t)^{\frac{2}{2a-D}} + b\mathbf{x}^2 \right)^a} = c \frac{[T_{q_v}(t)]^{\frac{2a-D}{2a-D} - \frac{D}{2a-D}}}{\left(T_{q_v}(t)^{\frac{2}{2a-D}} + b\mathbf{x}^2 \right)^a} = \\ &= c \frac{[T_{q_v}(t)]}{\left(T_{q_v}(t)^{\frac{2}{2a-D}} + b\mathbf{x}^2 \right)^a} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Substituindo a expressão de $\lim_{q_v \rightarrow 2} g_{q_v}$, dada na equação (B.9), na equação (B.2) obtêm-se

$$c \frac{[T_{q_v}(t)]}{\left(T_{q_v}(t)^{\frac{2}{2a-D}} + b\mathbf{x}^2\right)^a} = \frac{\Gamma((D+1)/2)}{\pi^{(D+1)/2}} \frac{T_{q_v}(t)}{[T_{q_v}(t)^2 + \mathbf{x}^2]^{(D+1)/2}}$$

implicando em

$$a = \frac{D+1}{2}, \quad b = 1 \quad \text{e} \quad c = \frac{\Gamma(\frac{D+1}{2})}{\pi^{\frac{D+1}{2}}} \quad (\text{B.10})$$

Vê-se que o valor do parâmetro b foi o mesmo nos dois casos. O parâmetro c , introduzido para a normalização da função g_{q_v} , é obtido substituindo a expressão de g_{q_v} na equação (B.3), isto é

$$\Omega_D \int_0^\infty dx x^{D-1} c \frac{[T_{q_v}(t)]^{-\frac{D}{2a-D(q_v-1)}}}{\left\{1 + (q_v - 1) \frac{\mathbf{x}^2}{T_{q_v}(t)^{\frac{2}{2a-D(q_v-1)}}}\right\}^{\frac{a}{q_v-1}}} = 1 \quad (\text{B.11})$$

Definindo

$$\nu \equiv \frac{a}{q_v - 1}, \quad m \equiv \frac{T_{q_v}(t)^{\frac{2}{2a-D(q_v-1)}}}{q_v - 1}, \quad (\text{B.12})$$

a equação (B.11) é reescrita como

$$\frac{\Omega_D [T_{q_v}(t)]^{-\frac{D}{2a-D(q_v-1)}} c}{m^{-\nu}} \int_0^\infty dx \frac{x^{D-1}}{(m + \mathbf{x}^2)^\nu} = 1 \quad (\text{B.13})$$

Calculando a integral na equação (B.13) obtêm-se

$$\int_0^\infty dx \frac{x^{D-1}}{(m + \mathbf{x}^2)^\nu} = \frac{m^{\frac{D}{2}} m^{-\nu} \Gamma(D/2) \Gamma(\nu - D/2)}{2\Gamma(\nu)} \quad (\text{B.14})$$

e substituindo o resultado da integração, dado na equação (B.14), na equação (B.13), tem-se

$$\frac{\Omega_D [T_{q_v}(t)]^{-\frac{D}{2a-D(q_v-1)}} c m^{\frac{D}{2}} m^{-\nu} \Gamma(D/2) \Gamma(\nu - D/2)}{m^{-\nu} 2\Gamma(\nu)} = 1$$

donde

$$c = \frac{2\Gamma(\nu)}{m^{\frac{D}{2}} \Gamma(D/2) \Gamma(\nu - D/2)} \Omega_D [T_{q_v}(t)]^{-\frac{D}{2a-D(q_v-1)}} \quad (\text{B.15})$$

Substituindo os valores de ν e m , dados na equação (B.12), e o valor de Ω_D , dado na equação (B.3), na equação (B.15) encontra-se

$$c = \left(\frac{q_v - 1}{\pi}\right)^{\frac{D}{2}} \frac{\Gamma(\frac{a}{q_v-1})}{\Gamma\left(\frac{a}{q_v-1} - \frac{D}{2}\right)} \quad (\text{B.16})$$

O parâmetro a pode ser definido em uma forma generalizada,

$$a = 1 + \frac{D-1}{2}(q_v - 1) \quad , \quad (\text{B.17})$$

desde que $a_{q_v \rightarrow 1} = 1$ e $a_{q_v \rightarrow 2} = \frac{D+1}{2}$ que satisfazem as equações (B.8) e (B.10), respectivamente.

Substituindo a expressão generalizada de a , dada na equação (B.17), na equação (B.16) encontra-se

$$c = \left(\frac{q_v - 1}{\pi} \right)^{\frac{D}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q_v-1} + \frac{D-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q_v-1} - \frac{1}{2}\right)} \quad (\text{B.18})$$

cujos limites para $q_v \rightarrow 1$ e $q_v \rightarrow 2$ satisfazem as equações (B.8) e (B.10).

Substituindo os valores dos parâmetros a , c e e , dados nas equações (B.17), (B.18), (B.5), respectivamente, na equação (B.6) e desde que $b = 1$, obtêm-se

$$\begin{aligned} g_{q_v}(\mathbf{x}) &= \left(\frac{q_v - 1}{\pi} \right)^{\frac{D}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q_v-1} + \frac{D-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q_v-1} - \frac{1}{2}\right)} \times \\ &\times \frac{[T_{q_v}(t)]^{-\frac{D}{3-q_v}}}{\left\{ 1 + (q_v - 1) \frac{\mathbf{x}^2}{T_{q_v}(t)^{\frac{2}{3-q_v}}} \right\}^{\left(\frac{1}{q_v-1} + \frac{D-1}{2}\right)}} \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Apêndice C

Limite de A_{acc} para $q_a \rightarrow 1$

Definindo $k \equiv \frac{1}{q_a - 1}$, $\lambda \equiv \frac{(E(\mathbf{C}_{t+1}) - E(\mathbf{C}_t))}{T_{qv}(t)}$ e usando o limite fundamental

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{\lambda}{k}\right)^k = e^\lambda \quad (\text{C.1})$$

obtêm-se que o limite da função probabilidade de aceitação dada na equação (2.4) para $q_a \rightarrow 1$, é dado por

$$\lim_{q_a \rightarrow 1} A_{acc} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{\left[1 + \frac{\lambda}{k}\right]^k} = \frac{1}{e^\lambda} = e^{-\frac{(E(\mathbf{C}_{t+1}) - E(\mathbf{C}_t))}{T_{qv}(t)}} \quad (\text{C.2})$$

A equação (C.2) mostra que para $q_a \rightarrow 1$ a função probabilidade de aceitação generalizada, A_{acc} , se reduz à probabilidade de aceitação canônica usada pelos métodos *CSA* e *FSA*.

Apêndice D

Limites de $T(t)$ para $q_v \rightarrow 1$ e $q_v \rightarrow 2$

Neste apêndice são dados os limites da função *temperatura*, definida na equação (2.5), para os valores de q_v que simulam os algoritmos *CSA* e *FSA*, a saber $q_v \rightarrow 1$ e $q_v \rightarrow 2$.

Calculando-se o limite da expressão dada na equação (2.5) para $q_v \rightarrow 1$, utilizando a regra de L'Hospital para o cálculo do limite de indeterminações, tem-se

$$\begin{aligned} \lim_{q_v \rightarrow 1} T_{q_v}(t) &= \lim_{q_v \rightarrow 1} T_0 \frac{2^{q_v-1} - 1}{(1+t)^{q_v-1} - 1} = T_0 \lim_{q_v \rightarrow 1} \frac{2^{q_v-1} \ln(2)}{(1+t)^{q_v-1} \ln(1+t)} \\ &= T_0 \frac{\ln(2)}{\ln(1+t)} \end{aligned} \quad (\text{D.1})$$

A equação (D.1) fornece a função $T(t)$ do algoritmo *CSA*.

Calculando-se, por substituição, o limite da expressão dada na equação (2.5) para $q_v \rightarrow 2$, tem-se

$$\begin{aligned} \lim_{q_v \rightarrow 2} T_{q_v}(t) &= \lim_{q_v \rightarrow 2} T_0 \frac{2^{q_v-1} - 1}{(1+t)^{q_v-1} - 1} = T_0 \frac{2^{2-1} - 1}{(1+t)^{2-1} - 1} \\ &= T_0 \frac{2-1}{(1+t)-1} = \frac{T_0}{t} \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

forneendo a função $T(t)$ do algoritmo *FSA*.

Apêndice E

Prova da Convergência para o Mínimo Absoluto

A condição suficiente de convergência do algoritmo *GSA* para o mínimo absoluto é estabelecida nos seguintes termos: se no ciclo t , g_{q_v} é a probabilidade de sorteio (normalizada à unidade) de uma determinada vizinhança do ponto \mathbf{C} no espaço das variáveis, quando $t \rightarrow \infty$, a probabilidade de uma vizinhança do ponto \mathbf{C} qualquer não ter sido sorteada deve ser nula, isto é,

$$\prod_{t=t_0}^{\infty} (1 - g_{q_v}) = 0 \Rightarrow \log \left[\prod_{t=t_0}^{\infty} (1 - g_{q_v}) \right] = \log 0 \Rightarrow \sum_{t=t_0}^{\infty} \log(1 - g_{q_v}) \rightarrow -\infty$$

Expandindo $\log(1 - g_{q_v})$ em uma série de Taylor em torno do ponto 0 encontra-se que

$$\sum_{t=t_0}^{\infty} (\log 1 - g_{q_v} - g_{q_v}^2 + \dots) \approx \sum_{t=t_0}^{\infty} (-g_{q_v}) \rightarrow -\infty \Rightarrow \sum_{t=t_0}^{\infty} g_{q_v} \rightarrow \infty \quad (\text{E.1})$$

o que significa que, após infinitos ciclos, a soma das probabilidades de sorteio de qualquer vizinhança do ponto \mathbf{C} deve ser infinita. Para $t \rightarrow \infty$ a equação (2.5) torna-se

$$T_{q_v}(t) = T_0 \frac{2^{q_v-1} - 1}{t^{q_v-1}} \quad (\text{E.2})$$

Substituindo as equações (2.2) e (E.2) em (E.1) obtêm-se

$$\sum_{t=t_0}^{\infty} g_{q_v}(\Delta \mathbf{C}) = \sum_{t=t_0}^{\infty} c \frac{\left[T_0 \frac{2^{q_v-1} - 1}{t^{q_v-1}} \right]^d}{\left\{ \left[T_0 \frac{2^{q_v-1} - 1}{t^{q_v-1}} \right]^e + (q_v - 1) b (\Delta \mathbf{C})^2 \right\}^{\frac{a}{q_v-1}}} \rightarrow \infty$$

$$c [T_0(2^{q_v-1} - 1)]^d \sum_{t=t_0}^{\infty} \frac{1}{t^{(q_v-1)d}} \frac{1}{\left\{ \frac{E}{t^{(q_v-1)e}} + F \right\}^{\frac{a}{q_v-1}}} \rightarrow \infty$$

onde $E = [T_0(2^{q_v-1} - 1)]^e$ e $F = (q_v - 1) b (\Delta \mathbf{C})^2$. Logo

$$\sum_{t=t_0}^{\infty} g_{q_v}(\Delta \mathbf{C}) \propto \sum_{t=t_0}^{\infty} \frac{1}{t^{(q_v-1)d}} \rightarrow \infty \quad (\text{E.3})$$

Para que a expressão (E.3) seja válida para quaisquer valores de q_v , deve-se ter $d = (q_v - 1)^{-1}$, pois neste caso a série dada na expressão E.3 é a série harmônica, que é divergente e, portanto, fica satisfeita a condição de convergência para o mínimo absoluto, dada na expressão (E.1).

Apêndice F

Tabelas

As Tabelas contidas neste apêndice, referem-se às moléculas H_2 , LiH , BH e FH nas bases DZp , TZ , DZ e $STO-6G$, respectivamente, nas suas geometrias de equilíbrio experimental indicadas na Tabela (3.1). Cada tabela indica o valor de N_{ciclos} para cada par (q_v, q_T) que permitiu convergência nas condições $\Delta E = 10^{-6}$ hartrees, $N_P = 15$, $N_{ciclos} < 5 \times 10^6$. Os valores dos parâmetros q_a (ou A_{acc}) e T utilizados nos dos cálculos estão especificados na legenda da correspondente tabela. Os resultados estão dispostos em ordem crescente de N_{ciclos} .

Tabela F.1: Cálculos RHF-GSA da molécula H_2 na base DZp com $A_{acc} = 0$ e $T = 100$.

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
2.70	2.50	763	2.10	2.70	5381	2.80	1.80	29983	1.60	2.70	192816
2.60	2.70	925	2.90	1.90	5654	2.90	1.70	31787	2.30	2.00	214618
2.70	2.40	1206	1.90	2.90	5985	1.90	2.70	32648	2.40	1.90	228477
2.50	2.70	1272	2.20	2.60	6678	2.10	2.40	33261	2.10	2.10	277757
2.30	2.90	1329	2.30	2.50	6859	1.70	2.90	33753	1.70	2.40	279278
2.80	2.40	1342	2.40	2.40	7157	1.90	2.60	33821	1.80	2.40	311013
2.60	2.50	1462	2.70	2.00	7786	2.60	1.90	35051	2.60	1.70	327988
2.40	2.70	1522	2.40	2.30	7839	1.70	2.80	35579	2.90	1.50	359303
2.20	3.00	1681	2.80	2.00	7874	1.60	2.80	35593	2.70	1.60	481018
2.40	2.80	1707	2.60	2.10	8506	1.70	2.70	35949	2.30	1.90	507712
2.80	2.30	1841	2.00	2.90	8790	2.00	2.50	38243	1.80	2.30	507796
2.30	2.80	1949	2.50	2.20	9179	2.70	1.80	38919	2.80	1.50	548587
2.90	2.10	1963	1.80	3.00	9233	2.00	2.40	41734	1.90	2.20	570378
2.20	2.90	2095	2.00	2.80	9317	2.50	2.00	43512	1.80	2.10	900350
2.50	2.60	2166	1.60	3.00	10116	2.20	2.30	45368	2.60	1.60	902730
2.60	2.40	2279	1.70	3.00	12463	2.20	2.20	50092	1.70	2.30	920295
2.70	2.20	2279	2.70	1.90	13219	2.30	2.10	55706	2.00	2.10	1011089
2.40	2.60	2452	2.50	2.10	13302	1.70	2.60	63001	2.20	2.00	1081784
2.30	2.70	2503	2.90	1.80	13321	2.80	1.70	65026	1.70	2.20	1101515
2.10	3.00	2524	2.30	2.40	13573	1.70	2.50	66932	2.00	2.00	1142731
2.10	2.90	2656	2.80	1.90	13990	2.10	2.30	72702	2.40	1.80	1213487
2.00	3.00	2899	2.20	2.50	14700	2.40	2.00	74800	2.10	2.00	1461591
2.50	2.50	3007	2.00	2.70	15414	2.00	2.30	77283	1.80	2.20	1533274
2.90	2.00	3100	2.60	2.00	15454	2.60	1.80	78001	2.50	1.70	1648990
2.80	2.20	3143	2.10	2.60	16051	2.50	1.90	82028	2.30	1.80	1774934
2.30	2.60	3300	1.90	2.80	16695	2.70	1.70	83277	1.90	2.10	1915553
2.60	2.30	3327	2.00	2.60	19432	1.80	2.60	92631	1.90	2.00	2235552
2.50	2.40	3576	2.20	2.40	19806	2.90	1.60	94642	2.90	1.40	2243476
2.40	2.50	3716	2.30	2.30	21013	1.90	2.50	100699	2.40	1.70	2356088
2.70	2.10	4220	1.80	2.90	21617	1.90	2.40	109939	2.80	1.40	2818436
2.20	2.70	4487	1.80	2.80	24010	1.80	2.50	125275	2.20	1.90	3088507
2.80	2.10	4632	1.60	2.90	25675	2.10	2.20	140778	2.50	1.60	3272696
2.60	2.20	4775	1.80	2.70	26228	2.00	2.20	152320	2.70	1.50	3440793
2.20	2.80	5003	2.10	2.50	26922	1.90	2.30	157707	2.00	1.90	3625658
2.50	2.30	5072	2.40	2.20	26922	2.20	2.10	157707	2.10	1.90	3683296
1.90	3.00	5175	2.40	2.10	28841	2.80	1.60	162318	1.80	2.00	4311943
2.10	2.80	5258	2.30	2.20	29023	2.50	1.80	192551			

Tabela F.2: Cálculos RHF-GSA da molécula H_2 na base DZp com $q_a = 1.0$ e $T = 100$.

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
2.40	2.60	4095	2.80	2.00	21209	2.70	1.90	81543	2.80	1.70	596563
2.70	2.20	6760	2.90	1.80	23175	2.50	2.10	84205	2.50	1.90	602984
2.60	2.30	7957	2.70	2.00	27496	2.40	2.20	85697	2.60	1.80	823294
2.50	2.40	8534	2.60	2.10	30644	2.80	1.80	185230	2.70	1.70	852961
2.40	2.50	9360	2.40	2.30	31508	2.40	2.10	197835	2.40	2.00	1378176
2.70	2.10	11519	2.50	2.20	40491	2.50	2.00	219088	2.50	1.80	1712142
2.50	2.30	13302	2.80	1.90	49551	2.60	1.90	254519	2.90	1.50	2707453
2.60	2.20	17067	2.60	2.00	57577	2.70	1.80	254755	2.60	1.70	4535536
2.40	2.40	20689	2.90	1.70	76292	2.90	1.60	352847	2.80	1.60	4596832

Tabela F.3: Cálculos RHF-GSA da molécula H_2 na base DZp com $q_a = 1.5$ e $T = 100$.

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
2.30	2.60	6122	1.60	3.00	38101	2.80	1.80	154752	2.80	1.70	739565
2.10	2.80	9160	1.80	2.80	38844	1.50	2.90	158146	1.60	2.50	797975
1.90	3.00	9662	1.50	3.00	39411	1.70	2.70	188308	2.30	2.00	879954
2.20	2.70	10414	2.20	2.50	39748	1.80	2.70	192859	2.20	2.00	977506
2.40	2.50	11011	2.10	2.50	44370	2.30	2.20	200326	2.70	1.70	1078730
2.70	2.10	11536	2.80	1.90	50930	2.70	1.80	207303	1.50	2.60	1096640
1.90	2.90	12698	1.70	2.90	53053	2.60	1.90	210836	2.20	2.10	1142682
2.50	2.30	12837	2.20	2.40	55070	1.60	2.70	217598	1.40	2.70	1317257
2.30	2.50	15333	1.60	2.80	60343	1.40	2.80	234528	1.50	2.50	1358872
1.70	3.00	16631	1.60	2.90	61642	2.20	2.20	259711	2.40	1.90	1474139
2.60	2.20	17102	1.90	2.60	64590	2.10	2.30	270374	1.70	2.30	1525356
2.20	2.60	17995	2.70	1.90	65027	2.50	2.00	306610	2.10	2.10	1632166
1.90	2.80	18358	2.90	1.70	67116	1.70	2.60	309382	1.90	2.20	1663752
2.80	2.00	20067	2.50	2.10	71040	1.80	2.50	320534	1.70	2.40	1726256
1.80	2.90	20855	2.60	2.00	71684	2.30	2.10	329485	2.50	1.80	1868221
2.40	2.40	21478	1.40	3.00	72638	2.90	1.60	338539	1.80	2.30	2159883
1.80	3.00	22424	2.30	2.30	74769	1.50	2.70	387508	2.90	1.50	2312138
2.90	1.80	22604	2.40	2.20	75251	1.70	2.50	444453	1.50	2.40	2444898
2.40	2.30	23934	2.10	2.40	90111	2.40	2.00	459901	1.60	2.40	3073762
2.70	2.00	26700	1.70	2.80	91795	2.10	2.20	515558	1.60	2.30	3153175
2.10	2.70	27635	2.20	2.30	98449	1.90	2.40	518793	2.60	1.70	3164877
2.10	2.60	28423	1.90	2.50	116040	1.80	2.40	578598	1.80	2.20	3233737
1.90	2.70	29171	1.40	2.90	117180	1.90	2.30	587211	2.80	1.60	3990827
2.50	2.20	31263	2.40	2.10	137497	2.60	1.80	596199	1.70	2.20	4412302
2.30	2.40	34120	1.50	2.80	147016	2.50	1.90	625517	1.90	2.10	4856120
2.60	2.10	35952	1.80	2.60	153775	1.60	2.60	644520	2.70	1.60	4881561

Tabela F.4: Cálculos RHF-GSA da molécula LiH na base TZ com $A_{acc} = 0$ e $T = 100$.

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
2.70	2.10	4253	2.20	2.30	47801	2.50	1.90	169501	2.70	1.60	923577
2.80	2.00	13969	1.90	2.50	52627	2.70	1.70	208375	2.60	1.70	1086892
2.50	2.20	17056	2.10	2.30	58973	2.60	1.80	216955	2.80	1.60	1358997
2.90	1.80	19104	2.40	2.10	61037	2.30	2.00	228925	2.90	1.50	1409376
2.30	2.30	28435	2.60	1.90	70997	2.90	1.60	235752	2.10	2.00	1412327
2.40	2.20	28823	2.70	1.80	72225	2.20	2.10	238230	2.40	1.80	1447254
2.70	1.90	29656	2.20	2.20	76366	1.90	2.30	248522	2.20	1.90	1700027
2.50	2.10	32469	2.50	2.00	84045	2.40	1.90	372913	2.50	1.70	2500398
2.60	2.00	33870	1.90	2.40	102136	2.10	2.10	415678	1.90	2.10	2772892
2.80	1.90	34207	2.30	2.10	123603	2.20	2.00	517821	2.30	1.80	3241729
1.90	2.60	36740	2.10	2.20	143900	1.90	2.20	793559	2.10	1.90	3941372
2.30	2.20	44509	2.40	2.00	144262	2.30	1.90	869460	2.60	1.60	4659072

Tabela F.5: Cálculos RHF-GSA da molécula LiH na base TZ com $q_a = 1.0$ e $T = 100$.

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
1.70	3.00	9823	1.20	2.90	160025	1.50	2.70	619174	1.30	2.50	1632549
1.60	3.00	39289	1.10	3.00	165978	2.10	2.20	624913	2.10	2.10	1702639
1.70	2.90	39457	2.40	2.10	187592	1.80	2.40	632303	1.80	2.30	1951050
1.40	3.00	65558	1.60	2.70	192927	1.70	2.50	662347	1.40	2.50	1979512
1.90	2.70	67300	1.70	2.60	223842	2.20	2.10	713630	2.40	1.90	2032397
1.50	3.00	73157	2.70	1.80	265779	2.80	1.70	757701	1.20	2.50	2034164
1.60	2.90	74848	1.20	2.80	274681	1.90	2.30	765386	1.60	2.40	2050334
1.20	3.00	76435	1.80	2.50	277087	1.50	2.60	789170	1.90	2.20	2081640
1.40	2.90	85074	2.10	2.30	286265	2.50	1.90	796435	1.70	2.30	2665039
1.50	2.90	85853	1.30	2.80	299296	1.60	2.50	906644	2.20	2.00	2697084
2.60	2.00	88872	1.30	2.70	334067	1.20	2.60	912233	2.50	1.80	2966539
1.30	3.00	101153	1.40	2.70	347130	1.40	2.60	935805	2.90	1.50	3294034
1.60	2.80	110442	2.90	1.60	372662	1.20	2.70	1014222	1.80	2.20	4001329
2.10	2.40	111536	2.20	2.20	376500	2.60	1.80	1043648	1.50	2.40	4515598
1.50	2.80	115889	1.60	2.60	393357	2.30	2.00	1157890	1.40	2.40	4574463
2.20	2.30	123534	1.90	2.40	400471	2.70	1.70	1173696	2.30	1.90	4665018
1.70	2.70	135987	2.30	2.10	431296	1.10	2.70	1175551	2.80	1.60	4667444
1.80	2.60	141686	1.40	2.80	473714	1.30	2.60	1220486			
1.10	2.90	144634	2.40	2.00	516158	1.50	2.50	1428213			
1.30	2.90	153402	1.10	2.80	538771	1.70	2.40	1548141			

Tabela F.6: Cálculos RHF-GSA da molécula *LiH* na base TZ com $q_a = 1.5$ e $T = 100$.

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
1.70	3.00	10659	1.80	2.60	174917	1.60	2.60	417047	2.70	1.70	1106620
1.50	3.00	50480	1.60	2.70	176176	1.70	2.50	464311	1.30	2.60	1227573
1.60	2.90	60555	1.40	2.80	194107	2.40	2.00	487312	2.10	2.10	1821576
2.30	2.30	66816	1.20	2.90	200035	2.10	2.20	527928	2.40	1.90	1829519
1.70	2.80	76672	1.70	2.60	225032	1.50	2.60	588725	1.20	2.60	2013022
2.50	2.10	95700	2.50	2.00	226296	1.30	2.70	635473	1.90	2.20	2091067
1.90	2.60	100271	2.10	2.30	249507	2.80	1.70	697930	1.80	2.30	2091271
1.50	2.90	100389	1.30	2.90	258821	2.20	2.10	768378	1.60	2.40	2575379
1.40	3.00	103195	2.70	1.80	289425	1.60	2.50	799452	2.20	2.00	2771897
1.40	2.90	103347	1.30	2.80	305075	2.50	1.90	806186	1.40	2.50	3038649
2.10	2.40	114257	1.80	2.50	305447	1.80	2.40	827853	2.50	1.80	3091886
1.30	3.00	117179	1.20	2.80	331008	1.90	2.30	845258	1.40	2.40	3234101
1.20	3.00	122637	1.50	2.70	337281	1.20	2.70	861198	1.70	2.30	3379821
2.20	2.30	126154	2.90	1.60	363096	1.40	2.60	881645	1.60	2.30	3968006
1.70	2.70	159263	2.20	2.20	369648	1.50	2.50	915632	2.30	1.90	4112321
1.90	2.50	163161	1.40	2.70	402769	1.70	2.40	977031	2.60	1.70	4696371
1.50	2.80	172003	2.30	2.10	403809	2.60	1.80	989271	1.20	2.50	4725704

Tabela F.7: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* na base DZ com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 50$.

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
2.70	2.30	1951	2.90	1.80	7946	2.60	1.90	25880	2.80	1.60	199823
2.60	2.40	1953	2.60	2.10	7989	2.40	2.00	45881	2.90	1.50	212155
2.40	2.60	2141	2.40	2.30	9037	2.70	1.70	47658	2.50	1.70	343011
2.50	2.40	2635	2.40	2.20	9102	2.50	1.90	54183	2.40	1.80	427125
2.80	2.10	3274	2.50	2.10	12669	2.90	1.60	54624	2.60	1.60	754758
2.40	2.50	3535	2.60	2.00	12949	2.60	1.80	56417	2.80	1.50	916312
2.60	2.20	4469	2.80	1.90	13135	2.80	1.70	68308	2.70	1.50	1468269
2.40	2.40	4821	2.70	1.80	16820	2.40	1.90	112727	2.50	1.60	1602241
2.70	2.00	4886	2.50	2.00	17842	2.50	1.80	133686	2.90	1.40	1621253
2.80	2.00	5714	2.40	2.10	18833	2.70	1.60	185714	2.40	1.70	2935032
2.50	2.20	6976	2.80	1.80	24030	2.60	1.70	199823			

Tabela F.8: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* na base DZ com $q_a = 1.0$ e $T = 50$.

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
1.90	2.80	10357	1.50	2.90	49733	2.20	2.20	179980	1.90	2.30	730102
1.80	2.90	11246	1.60	2.80	50901	2.10	2.20	183013	2.10	2.10	740465
2.10	2.60	13530	2.10	2.40	51912	2.40	2.00	198756	1.20	2.70	833933
1.70	3.00	15496	1.90	2.50	53162	1.20	2.80	206625	1.90	2.20	889216
2.40	2.30	16312	1.70	2.70	54751	2.50	1.90	218174	1.80	2.20	987618
2.20	2.50	16620	1.20	3.00	57125	1.90	2.40	224977	2.20	2.00	996537
1.60	3.00	17542	2.80	1.80	61663	2.30	2.10	225757	1.70	2.30	1134805
2.30	2.40	17858	1.70	2.80	62708	1.60	2.60	229015	2.60	1.70	1171339
1.80	2.80	18020	2.60	1.90	70283	1.50	2.60	234686	2.50	1.80	1185221
1.90	2.70	20658	2.30	2.20	72463	2.80	1.70	242880	2.80	1.60	1336186
1.50	3.00	24728	2.20	2.30	73534	1.70	2.50	260574	1.50	2.40	1344903
1.70	2.90	25232	2.70	1.80	79192	1.80	2.40	260723	2.30	1.90	1509730
2.90	1.70	26195	2.50	2.00	82911	2.20	2.10	261455	2.10	2.00	1778778
2.80	1.90	28095	2.10	2.30	85206	1.60	2.50	269206	1.30	2.40	1939124
2.20	2.40	29081	2.40	2.10	85852	2.70	1.70	316115	2.70	1.60	2070457
2.30	2.30	29797	1.30	2.90	94081	1.80	2.30	371885	1.60	2.30	2363042
2.60	2.00	30738	2.90	1.60	106848	2.60	1.80	373523	2.40	1.80	2412396
2.10	2.50	30841	1.50	2.70	114647	1.30	2.60	382594	1.30	2.50	2419466
2.70	1.90	31510	1.20	2.90	124398	1.40	2.50	417625	2.20	1.90	2758539
1.80	2.70	32073	1.40	2.90	124530	1.70	2.40	435511	1.40	2.40	2793339
1.60	2.90	36688	1.50	2.80	126541	2.30	2.00	551568	1.50	2.30	3358735
2.50	2.10	36944	1.60	2.70	134705	2.40	1.90	598395	1.60	2.20	3387289
1.90	2.60	40154	1.80	2.50	135965	1.50	2.50	638235	1.90	2.10	3658147
1.40	3.00	40167	1.70	2.60	137520	2.90	1.50	682839	1.30	2.30	3862142
1.80	2.60	43100	1.30	2.80	156896	1.40	2.60	693462	2.50	1.70	4042337
1.30	3.00	47635	1.40	2.80	168307	1.60	2.40	701772			
2.40	2.20	49337	1.40	2.70	175975	1.30	2.70	725900			

Tabela F.9: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* na base DZ com $q_a = 1.5$ e $T = 50$.

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
2.10	2.70	8957	1.70	2.80	46681	1.70	2.60	162728	2.90	1.50	667440
2.20	2.50	14828	1.70	2.70	50605	1.50	2.70	175149	2.20	2.00	765498
1.70	3.00	14860	1.50	2.80	52094	1.60	2.60	196639	1.90	2.20	779226
1.80	2.80	14911	2.30	2.20	53625	1.80	2.50	211019	1.70	2.30	813848
2.50	2.20	14976	1.80	2.60	59546	1.80	2.40	219501	1.80	2.30	831034
2.40	2.30	15341	2.40	2.10	67460	1.70	2.50	222681	1.30	2.60	970385
1.80	2.90	15424	2.80	1.80	70549	2.50	1.90	223083	2.50	1.80	1076849
2.60	2.10	15994	2.20	2.30	77279	2.80	1.70	233205	1.50	2.40	1171843
1.90	2.80	17342	2.10	2.40	77792	2.60	1.80	237888	2.80	1.60	1291941
2.10	2.60	18656	1.30	3.00	80012	2.40	2.00	253126	2.30	1.90	1309566
1.60	3.00	19396	2.70	1.80	85129	1.90	2.30	271824	2.60	1.70	1327379
1.70	2.90	20062	1.20	2.90	89679	2.70	1.70	280983	1.30	2.50	1703905
2.80	1.90	21892	2.20	2.20	92018	1.40	2.70	295557	1.40	2.40	1760505
1.90	2.70	22917	2.50	2.00	94643	1.20	2.80	295908	2.70	1.60	1770820
2.20	2.40	25064	2.60	1.90	104567	1.70	2.40	311498	1.80	2.20	1849856
1.90	2.60	25848	2.10	2.30	106857	2.10	2.20	311682	1.90	2.10	2068098
2.10	2.50	27027	2.90	1.60	110582	1.60	2.50	360575	2.10	2.00	2101900
1.50	3.00	27133	1.90	2.40	110952	2.20	2.10	372273	2.40	1.80	2272858
2.60	2.00	27805	1.40	2.80	112833	1.30	2.70	375604	1.60	2.30	2354326
2.70	1.90	29359	1.60	2.80	116254	1.40	2.60	408480	1.20	2.70	2412702
2.30	2.30	30194	1.90	2.50	122615	1.50	2.60	442483	1.40	2.30	3255380
2.40	2.20	31715	1.20	3.00	122986	2.30	2.00	450257	2.20	1.90	3745437
1.50	2.90	32825	1.30	2.90	123195	2.10	2.10	538234	1.30	2.40	3803342
2.50	2.10	33826	1.40	2.90	128667	1.40	2.50	592937	1.50	2.30	4716748
1.60	2.90	34084	2.30	2.10	135227	2.40	1.90	602573			
1.80	2.70	39828	1.60	2.70	135964	1.50	2.50	627234			
1.40	3.00	46205	1.30	2.80	160894	1.60	2.40	627530			

Tabela F.10: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* na base DZ com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
2.50	2.50	2602	2.20	2.70	7428	2.50	2.00	33367	2.20	2.00	239936
2.10	2.90	2794	1.90	2.80	7503	2.30	2.20	33525	2.10	2.10	244199
2.40	2.60	2847	2.70	2.00	8760	1.80	2.50	35047	2.50	1.80	254238
2.60	2.40	2868	2.10	2.60	8935	2.70	1.80	44554	1.90	2.20	291483
2.70	2.20	2923	2.40	2.30	10108	2.90	1.70	45644	2.60	1.70	318337
2.20	2.80	3011	2.20	2.50	10568	2.40	2.10	45858	1.80	2.40	373327
2.30	2.70	3111	2.50	2.20	12278	1.80	2.60	47201	2.30	1.90	440795
1.90	3.00	3510	2.60	2.10	12717	2.10	2.30	51701	2.80	1.60	548670
2.80	2.20	3789	1.80	2.90	13069	2.60	1.90	52205	2.40	1.80	615596
2.60	2.30	4214	2.30	2.40	13195	2.80	1.80	53356	2.70	1.60	713224
2.30	2.60	4337	2.90	1.80	15254	1.90	2.50	63599	2.90	1.50	786393
2.50	2.40	4470	2.70	1.90	16520	2.20	2.20	71882	2.50	1.70	882305
2.10	2.80	4835	2.20	2.40	18032	2.30	2.10	76306	2.10	2.00	896339
2.40	2.50	4977	2.30	2.30	18140	1.90	2.40	78860	1.90	2.10	919106
2.80	2.10	5440	2.40	2.20	18706	2.40	2.00	82688	2.60	1.60	1460506
2.30	2.50	5579	1.80	2.80	21311	2.10	2.20	109625	2.20	1.90	1656652
1.80	3.00	5647	2.60	2.00	21784	2.60	1.80	112460	2.30	1.80	1897884
2.20	2.60	5684	2.80	1.90	22777	2.50	1.90	115026	2.10	1.90	2098804
2.70	2.10	5740	1.90	2.60	22874	2.80	1.70	131727	2.80	1.50	2524665
2.60	2.20	6051	2.50	2.10	23181	1.90	2.30	131894	2.70	1.50	3237599
2.40	2.40	6250	1.90	2.70	23873	2.70	1.70	136897	2.40	1.70	3650247
2.50	2.30	6304	2.10	2.50	25271	2.30	2.00	149933	2.20	1.80	3990136
1.90	2.90	6659	2.10	2.40	25527	2.90	1.60	164917			
2.10	2.70	6733	1.80	2.70	29975	2.20	2.10	180039			
2.90	1.90	6887	2.20	2.30	31628	2.40	1.90	199179			

Tabela F.11: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* na base DZ com $q_a = 1.0$ e $T = 100$.

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
1.90	3.00	10490	2.10	2.50	42453	2.10	2.30	143688	2.60	1.80	723190
2.60	2.20	12626	1.60	2.90	52603	1.90	2.50	154857	2.10	2.20	735363
1.90	2.90	13817	1.40	3.00	52801	2.50	2.00	165694	1.60	2.50	758167
2.20	2.60	15361	2.80	1.90	53564	1.70	2.60	174522	2.30	2.00	758835
1.80	3.00	15797	2.10	2.40	58353	1.40	2.90	185421	1.50	2.60	838236
2.30	2.50	16530	1.70	2.80	62259	1.40	2.80	189756	1.60	2.40	886292
1.90	2.80	16749	2.40	2.20	62578	2.70	1.80	190122	2.10	2.10	900731
2.40	2.40	18091	2.70	1.90	64478	1.60	2.70	191022	2.70	1.70	1091919
1.70	3.00	20370	2.60	2.00	64868	2.60	1.90	202043	1.70	2.40	1134792
2.90	1.80	21525	1.50	3.00	65111	2.40	2.00	250755	1.50	2.50	1540295
1.80	2.90	21690	2.30	2.30	69404	1.50	2.70	274089	2.40	1.90	1602776
2.70	2.00	24280	2.50	2.10	69914	1.60	2.60	284479	1.90	2.20	1749377
2.30	2.40	25321	1.90	2.60	69981	2.90	1.60	325716	1.40	2.60	1826724
2.60	2.10	26001	1.50	2.90	70174	2.30	2.10	332983	2.50	1.80	2255798
2.10	2.60	27696	2.90	1.70	72057	2.20	2.20	335339	2.20	2.00	2340012
2.40	2.30	28377	1.60	2.80	78416	1.90	2.40	356545	1.50	2.40	2425666
2.50	2.20	28538	1.70	2.70	82531	1.90	2.30	434943	2.90	1.50	2451726
2.20	2.50	29158	2.20	2.30	84720	1.40	2.70	514102	1.70	2.30	2743734
1.90	2.70	30217	2.30	2.20	100748	2.20	2.10	531630	2.10	2.00	2766750
1.80	2.80	30275	1.50	2.80	100860	1.80	2.40	543153	1.90	2.10	3483308
1.70	2.90	35904	1.80	2.60	108809	2.50	1.90	547370	2.30	1.90	3751100
1.80	2.70	36535	2.40	2.10	122403	2.80	1.70	638493	2.60	1.70	4065243
2.20	2.40	36569	1.80	2.50	122469	1.70	2.50	644314	1.80	2.20	4066679
1.60	3.00	42185	2.80	1.80	140570	1.80	2.30	697194	2.80	1.60	4353434

Tabela F.12: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* na base DZ com $q_a = 1.5$ e $T = 100$.

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
2.30	2.50	12645	2.70	1.90	60483	2.50	2.00	225631	1.80	2.30	1102530
1.90	2.80	18642	1.80	2.60	63225	1.50	2.80	236989	2.40	1.90	1336617
2.80	2.00	19064	2.50	2.10	63986	1.90	2.40	238832	1.60	2.40	1360608
2.10	2.60	19914	1.90	2.60	65064	1.30	2.90	256376	2.70	1.70	1377639
1.80	2.90	21285	2.10	2.40	68093	1.30	2.80	294847	2.20	2.00	1402236
2.20	2.50	21541	1.20	3.00	68330	2.30	2.10	322544	1.20	2.70	1405703
2.30	2.40	21707	2.20	2.30	68764	1.40	2.70	326543	1.40	2.50	1557108
2.70	2.00	24648	2.90	1.70	70427	2.90	1.60	341244	1.50	2.50	1634433
1.70	3.00	26166	1.60	2.80	72245	1.30	2.70	347537	1.30	2.50	2272541
2.40	2.30	26868	1.50	2.90	90656	1.80	2.40	351369	2.50	1.80	2280622
2.60	2.10	27801	1.60	2.70	93247	1.60	2.60	386810	2.90	1.50	2590292
1.60	3.00	28028	2.30	2.20	108978	1.70	2.50	389723	1.60	2.30	2684231
2.50	2.20	28698	1.90	2.50	116620	2.10	2.20	420643	1.50	2.40	2947264
1.90	2.70	34014	1.30	3.00	135382	1.50	2.60	443730	2.30	1.90	2955937
1.50	3.00	35406	2.80	1.80	141598	1.60	2.50	485208	2.10	2.10	3157647
1.80	2.80	37209	1.70	2.70	142407	2.40	2.00	536989	2.60	1.70	3606844
2.20	2.40	37530	1.40	2.90	149118	2.50	1.90	551584	2.10	2.00	3704281
1.70	2.90	37924	2.40	2.10	158518	2.60	1.80	561057	2.80	1.60	3733183
2.10	2.50	38840	2.70	1.80	171546	2.20	2.10	586037	1.70	2.30	3747930
1.70	2.80	40094	2.60	1.90	172155	1.90	2.30	607775	1.20	2.60	3798738
1.60	2.90	41440	1.20	2.90	181694	2.80	1.70	618565	1.90	2.10	3842059
1.40	3.00	49981	1.40	2.80	188451	1.20	2.80	809435	1.30	2.40	3950072
1.80	2.70	50638	1.80	2.50	189495	2.30	2.00	825736	1.80	2.20	4267664
2.30	2.30	50965	2.10	2.30	194096	1.90	2.20	869601	1.70	2.20	4492461
2.80	1.90	52958	1.70	2.60	194680	1.70	2.40	887244	2.70	1.60	4770827
2.60	2.00	57744	1.50	2.70	210049	1.30	2.60	958534			
2.40	2.20	58320	2.20	2.20	222363	1.40	2.60	1039994			

Tabela F.13: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* na base DZ com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 150$.

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
2.40	2.80	2020	2.50	2.30	8274	2.80	1.90	33824	2.30	2.00	261028
2.20	2.90	2425	2.40	2.40	8965	2.30	2.20	40263	2.90	1.60	266162
2.40	2.70	2656	2.20	2.60	9877	2.60	2.00	43117	2.40	1.90	277967
2.90	2.10	2777	2.90	1.90	10689	2.10	2.40	50501	2.50	1.80	356978
2.70	2.30	2791	2.30	2.50	11060	2.40	2.10	51124	2.10	2.20	433122
2.40	2.60	3306	2.20	2.50	11379	2.20	2.30	51962	2.60	1.70	492305
2.10	3.00	3362	2.30	2.40	11390	2.10	2.30	58617	2.20	2.00	612333
2.10	2.90	3611	2.40	2.30	11422	2.50	2.00	59147	2.80	1.60	818219
2.30	2.70	3741	2.70	2.00	11598	2.70	1.80	60771	2.70	1.60	825743
2.50	2.50	3919	2.10	2.60	13809	2.60	1.90	67854	2.30	1.90	981225
2.20	2.80	4067	2.60	2.10	15233	2.90	1.70	68552	2.40	1.80	1030450
2.80	2.20	4530	2.80	2.00	15587	2.20	2.20	70744	2.20	1.90	1342125
2.20	2.70	4811	2.50	2.20	15766	2.80	1.80	71776	2.90	1.50	1631132
2.40	2.50	5132	2.30	2.30	19283	2.30	2.10	111537	2.30	1.80	1653061
2.30	2.60	5394	2.10	2.50	20383	2.40	2.00	153495	2.50	1.70	2399757
2.60	2.30	5405	2.20	2.40	23882	2.50	1.90	159290	2.60	1.60	3548749
2.10	2.80	5560	2.40	2.20	25176	2.60	1.80	168270	2.80	1.50	4779754
2.50	2.40	5714	2.70	1.90	25458	2.80	1.70	224074			
2.10	2.70	7771	2.90	1.80	27084	2.70	1.70	245132			
2.80	2.10	8080	2.50	2.10	31126	2.20	2.10	252581			

Tabela F.14: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* na base DZ com $q_a = 1.0$ e $T = 150$.

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
2.20	2.70	9482	1.70	2.80	54170	1.40	2.80	194028	2.10	2.20	868393
2.40	2.50	9876	2.20	2.40	56934	2.10	2.30	198607	2.80	1.70	1014409
2.50	2.40	11225	2.30	2.30	58765	2.80	1.80	220698	1.50	2.50	1017400
1.90	2.90	15250	1.50	3.00	59958	1.80	2.50	229983	1.70	2.40	1063340
2.30	2.50	15427	1.60	2.80	65198	1.20	3.00	233102	2.50	1.90	1066630
2.50	2.30	16255	1.70	2.90	66140	1.90	2.40	254297	1.80	2.30	1074635
2.70	2.10	18050	1.40	3.00	66534	1.60	2.70	261932	2.60	1.80	1102335
2.40	2.40	18446	1.50	2.90	78320	1.70	2.60	262172	1.60	2.50	1344635
1.90	2.80	21403	2.80	1.90	82584	2.20	2.20	270924	2.70	1.70	1474299
1.80	2.90	22532	2.40	2.20	84197	2.50	2.00	281386	2.10	2.10	1499091
2.10	2.60	23213	1.90	2.60	86558	2.60	1.90	284015	1.30	2.60	1514724
1.80	3.00	23347	1.40	2.90	89640	2.70	1.80	292469	2.40	1.90	1655314
2.20	2.60	23468	2.60	2.00	95737	1.60	2.60	297712	1.40	2.50	1723567
1.70	3.00	26092	2.70	1.90	96581	1.40	2.70	415834	2.30	2.00	2015870
2.10	2.70	26633	2.50	2.10	99645	1.30	2.80	416160	1.90	2.20	2065070
2.20	2.50	27573	2.10	2.40	103863	1.50	2.70	439657	1.30	2.50	2091069
2.40	2.30	31237	1.30	3.00	104760	1.50	2.60	440991	2.20	2.00	2575504
2.50	2.20	35523	1.30	2.90	128238	2.30	2.10	546078	1.70	2.30	2588033
2.60	2.10	35618	1.80	2.60	132027	1.70	2.50	556201	1.60	2.40	2894856
1.60	3.00	38722	2.90	1.70	140945	1.90	2.30	578891	1.50	2.40	2903185
1.90	2.70	40598	1.90	2.50	146603	2.40	2.00	586707	1.40	2.40	3066397
2.30	2.40	40628	2.20	2.30	148216	1.40	2.60	604399	1.80	2.20	3724160
2.10	2.50	46310	2.30	2.20	148806	1.30	2.70	652023	2.50	1.80	4048781
1.60	2.90	48240	1.70	2.70	150074	2.90	1.60	664745	2.30	1.90	4169935
1.80	2.70	50143	1.50	2.80	165776	1.80	2.40	735693	1.60	2.30	4486106
1.80	2.80	51958	2.40	2.10	188079	2.20	2.10	816076			

Tabela F.15: Cálculos RHF-GSA da molécula *BH* na base DZ com $q_a = 1.5$ e $T = 150$.

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
2.10	2.80	10192	1.70	2.80	44382	2.40	2.10	218475	2.50	1.90	794767
2.80	2.10	13388	2.40	2.30	47305	1.90	2.50	218656	2.20	2.10	854306
2.70	2.10	14777	1.80	2.80	51085	1.90	2.40	231013	2.60	1.80	971814
1.90	2.90	15921	1.50	3.00	58712	2.10	2.30	251019	1.70	2.40	1103778
2.20	2.60	16176	2.20	2.40	65415	2.20	2.20	259902	2.80	1.70	1235535
2.10	2.70	17318	2.40	2.20	69604	2.80	1.80	261685	2.30	2.00	1313353
2.40	2.40	18236	2.80	1.90	70064	1.70	2.60	274016	2.70	1.70	1404321
2.10	2.60	18900	2.30	2.30	71705	1.50	2.80	283161	1.50	2.50	1487346
2.30	2.50	19062	1.90	2.60	74924	2.50	2.00	286030	1.60	2.40	1487813
1.80	3.00	19093	2.50	2.10	78135	1.50	2.70	296794	2.40	1.90	1697975
2.50	2.30	22515	2.10	2.40	80386	1.80	2.50	310082	1.80	2.30	1733109
1.90	2.80	27718	1.60	2.80	85895	2.60	1.90	313951	2.10	2.10	2300236
2.80	2.00	28310	1.80	2.70	93759	1.40	2.90	349343	1.90	2.20	2535313
1.70	3.00	31425	1.40	3.00	100206	2.70	1.80	361853	2.20	2.00	2591319
2.30	2.40	32451	2.60	2.00	111650	1.60	2.60	363035	1.50	2.40	2669283
2.50	2.20	32755	1.50	2.90	118826	1.70	2.50	422324	1.70	2.30	2831068
1.70	2.90	33007	1.70	2.70	120162	2.30	2.10	474213	2.10	2.00	3214427
1.80	2.90	33198	2.70	1.90	121623	2.10	2.20	487314	1.80	2.20	3389156
2.60	2.10	35287	1.60	2.90	124722	1.90	2.30	528732	2.50	1.80	3442649
2.70	2.00	35502	2.90	1.70	125317	2.40	2.00	583942	2.30	1.90	3471294
2.20	2.50	35641	2.30	2.20	145533	2.90	1.60	682013	1.60	2.30	4376791
2.10	2.50	37535	2.20	2.30	153789	1.80	2.40	735115			
1.60	3.00	40129	1.80	2.60	164806	1.50	2.60	755987			
1.90	2.70	40188	1.60	2.70	184975	1.60	2.50	763489			

Tabela F.16: Cálculos RHF-GSA da molécula *FH* na base STO-6G com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100.$

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
2.70	2.80	323	2.60	2.20	5598	2.70	1.80	59897	1.60	2.30	318512
2.60	3.00	357	2.90	1.90	6118	2.10	2.40	61223	2.10	2.30	318624
2.70	2.70	489	2.80	2.00	6442	1.80	2.90	68510	2.40	2.00	338220
2.70	2.60	497	2.30	2.70	6631	1.40	2.90	72531	2.10	2.20	342028
2.60	2.90	509	1.90	3.00	7719	2.20	2.30	72531	1.40	2.80	382627
2.80	2.70	524	2.20	2.80	7766	1.60	2.60	74695	1.20	2.80	417234
2.80	2.60	540	2.10	2.80	9612	2.40	2.20	75745	1.50	2.60	426793
2.60	2.70	652	2.70	2.00	10263	1.90	2.40	79588	2.30	1.90	432472
2.50	2.90	668	2.60	2.10	10554	1.60	2.70	81001	2.90	1.50	471724
2.70	2.50	695	2.20	2.70	10692	1.70	3.00	84145	2.60	1.70	505357
2.40	3.00	702	2.40	2.40	11261	1.80	2.80	84145	1.70	2.40	530478
2.60	2.80	728	1.90	2.90	11985	2.90	1.60	91872	1.30	2.70	550565
2.90	2.30	763	2.90	1.80	11993	1.70	2.80	94200	1.90	2.30	565488
2.50	3.00	879	2.20	2.60	12705	2.30	2.20	98182	2.40	1.90	616198
2.80	2.50	879	2.80	1.90	12980	1.50	3.00	99801	1.30	2.90	649826
2.50	2.80	947	2.20	3.00	13084	1.70	2.70	106456	1.20	2.90	666354
2.80	2.40	1149	2.40	2.50	14028	1.40	3.00	107516	1.10	3.00	770057
2.90	2.20	1171	2.50	2.40	14262	2.30	2.10	108839	2.10	2.00	794461
2.60	2.50	1225	2.50	2.20	15141	2.60	1.90	110558	1.30	2.50	831901
2.60	2.60	1544	2.70	1.90	16056	1.90	2.50	110825	1.90	2.20	832936
2.70	2.40	1632	2.50	2.30	18638	1.30	2.80	118488	2.20	1.90	840970
2.40	2.80	1706	1.60	2.90	19133	1.20	3.00	131737	1.10	2.90	894877
2.80	2.30	1801	1.80	3.00	19258	1.80	2.50	138222	1.40	2.50	978594
2.90	2.10	1801	2.10	2.60	20814	2.80	1.60	145472	2.80	1.50	1009603
2.30	2.80	1841	2.20	2.50	22277	1.80	2.30	165120	1.70	2.20	1154404
2.40	2.90	1870	2.30	2.40	22717	2.20	2.20	171001	2.70	1.60	1357058
2.50	2.70	1883	1.90	2.60	26038	2.40	2.10	173132	1.50	2.40	1449301
2.80	2.20	2455	2.60	2.00	26381	1.80	2.40	173643	2.10	2.10	1554416
2.70	2.30	2525	2.80	1.80	26798	1.70	2.60	184909	1.20	2.50	1752922
2.50	2.60	2680	2.50	2.10	28251	2.20	2.10	184963	2.40	1.80	1846129
2.70	2.20	3185	2.90	1.70	28251	2.50	1.90	191438	1.40	2.30	1929536
2.90	2.00	3247	2.30	2.50	29199	2.50	1.80	219620	1.40	2.40	2191181
2.20	2.90	3303	2.10	2.70	31369	1.80	2.70	221180	2.60	1.60	2335004
2.40	2.70	3303	1.70	2.90	34906	1.40	2.60	221394	2.70	1.50	2611514
2.60	2.40	3409	1.90	2.80	40749	1.70	2.50	226833	1.80	2.20	2968762
2.50	2.50	3416	2.20	2.40	41967	1.60	2.80	228235	1.30	2.60	2987235
2.60	2.30	3511	2.40	2.30	42428	1.30	3.00	235263	1.50	2.30	2989616
2.30	3.00	3632	2.30	2.30	46699	2.20	2.00	236466	1.90	2.10	3019101
2.80	2.10	3650	1.60	3.00	47945	1.50	2.70	246632	2.90	1.40	3043567
2.10	3.00	3929	2.10	2.50	48776	1.60	2.40	261123	1.50	2.50	3177800
2.10	2.90	4054	1.50	2.90	52173	1.50	2.80	261497	2.10	1.90	3464155
2.70	2.10	4339	1.80	2.60	52217	2.30	2.00	274355	2.40	1.70	3582018
2.40	2.60	5131	2.80	1.70	52538	1.40	2.70	304402			
2.30	2.60	5223	1.90	2.70	58847	2.60	1.80	308597			
2.30	2.90	5466	2.50	2.00	59253	2.70	1.70	317230			

Tabela F.17: Cálculos RHF-GSA da molécula *FH* na base STO-6G com $q_a = 1.0$ e $T = 100$.

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
2.40	2.90	1872	2.30	2.60	27837	1.80	2.70	126375	1.50	2.60	672133
2.40	2.80	2283	2.30	2.40	28688	2.50	2.30	129466	1.70	2.60	787131
2.60	2.50	3031	2.10	2.70	29110	1.40	3.00	137498	2.40	2.00	837073
2.60	2.60	3206	2.20	2.60	29273	2.70	1.90	152843	1.60	2.40	878828
2.50	2.60	4367	2.90	1.80	33145	1.90	2.70	156844	1.30	2.90	968699
2.70	2.30	5161	1.90	3.00	38971	1.40	2.90	162495	2.30	2.00	975887
2.50	2.50	5919	2.20	2.50	41161	1.70	2.70	176997	2.20	2.10	1122753
2.30	2.80	5930	1.90	2.80	45233	1.80	2.60	184227	1.50	2.70	1126873
2.40	2.70	6117	1.80	3.00	46370	1.90	2.40	217228	2.10	2.00	1171354
2.10	3.00	6984	1.90	2.90	53078	2.40	2.10	221566	1.90	2.20	1269574
2.10	2.90	7195	1.80	2.90	53449	1.40	2.80	242317	1.60	2.60	1292676
2.70	2.20	8263	2.60	2.20	54575	2.30	2.30	246723	2.10	2.30	1302844
2.30	2.70	8623	1.50	3.00	55713	2.20	2.30	254671	1.80	2.40	1467831
2.30	2.90	9024	1.60	3.00	64976	1.60	2.50	265382	1.60	2.70	1828309
2.20	3.00	10609	1.60	2.90	68289	1.70	2.90	274023	1.60	2.30	2206632
2.90	1.90	10876	2.50	2.20	68948	2.30	2.20	274823	1.50	2.20	2541353
2.70	2.10	10931	2.60	2.10	69252	1.60	2.80	279104	1.80	2.20	2778705
2.60	2.30	11620	1.80	2.80	72918	1.70	2.50	294227	1.50	2.40	2898131
2.50	2.40	11861	2.20	2.40	75515	2.60	2.00	301172	1.50	2.30	2961498
2.40	2.60	12647	2.40	2.30	80958	1.50	2.90	314661	1.70	2.20	2983221
2.40	2.40	13798	1.70	2.80	81944	1.40	2.60	359992	1.40	2.70	3222815
2.10	2.80	14433	2.30	2.50	91023	1.90	2.60	443878	2.10	2.20	3411414
2.20	2.70	17122	2.10	2.60	95694	1.80	2.50	445303	1.90	2.30	3434832
2.20	2.90	17562	1.90	2.50	96569	2.10	2.40	446085	2.30	1.90	3668592
2.20	2.80	17677	2.10	2.50	105574	1.30	3.00	532172	2.20	2.00	4805181
2.40	2.50	23465	2.50	2.10	109539	2.30	2.10	537338	1.80	2.10	4849706
2.70	2.00	27265	1.70	3.00	119416	2.20	2.20	547985			

Tabela F.18: Cálculos RHF-GSA da molécula FH na base STO-6G com $q_a = 1.5$ e

$$T = 100.$$

q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}	q_v	q_T	N_{Ciclos}
2.30	2.90	2591	2.80	2.00	36454	2.70	1.80	221273	2.40	2.00	876239
2.30	3.00	2874	1.90	3.00	37135	2.10	2.40	222667	2.70	1.70	879871
2.80	2.30	3053	2.20	2.60	37570	2.40	2.10	225133	1.80	2.50	911295
2.50	2.60	4149	1.80	3.00	38827	1.50	3.00	244718	2.20	2.10	1036328
2.60	2.40	4673	2.70	1.90	40066	1.30	2.70	245636	1.40	2.90	1042127
2.60	2.50	4825	2.20	2.50	41582	2.20	2.20	272800	2.30	2.00	1077051
2.20	2.90	5775	2.30	2.40	44285	1.30	2.80	276422	1.10	2.90	1096129
2.80	2.20	6440	1.80	2.90	44862	1.90	2.60	302829	1.80	2.30	1096935
2.20	2.70	7486	2.50	2.30	46251	1.90	2.50	324680	1.20	2.50	1125936
2.10	3.00	7967	2.40	2.30	50004	1.90	2.40	340206	2.40	1.90	1154092
2.40	2.60	8299	2.60	2.10	51036	2.10	2.50	343163	2.60	1.90	1237875
2.90	1.90	8391	1.90	2.80	52124	1.80	2.40	347548	1.60	2.70	1459880
2.40	2.70	8612	2.10	2.60	52557	1.10	3.00	390098	1.40	2.30	1688256
2.40	2.80	8674	1.90	2.90	56329	1.80	2.60	399898	1.40	2.60	1791004
2.60	2.30	8961	1.30	3.00	60501	1.90	2.30	408977	1.60	2.20	1803601
2.20	3.00	9294	2.80	1.90	63429	1.50	2.90	440293	2.10	2.10	1841128
2.30	2.80	10409	1.70	3.00	63828	1.20	2.90	460168	1.40	2.80	1848842
2.50	2.40	10876	2.50	2.20	65412	1.30	2.90	462627	1.10	2.70	2141407
2.20	2.80	10961	2.90	1.70	65659	2.90	1.60	469392	1.60	2.50	2349625
2.40	2.50	11424	1.90	2.70	67805	2.80	1.70	478281	2.90	1.50	2703662
2.10	2.90	12614	2.60	2.00	69530	2.30	2.30	486760	1.60	2.40	2764689
2.80	2.10	14294	2.10	2.70	82957	1.70	2.70	543203	2.50	1.80	2859053
2.50	2.50	14606	1.70	2.80	88551	2.10	2.20	560811	1.20	2.70	2954818
2.10	2.80	15002	1.70	2.90	97435	2.50	2.00	565430	2.40	1.80	3018719
2.30	2.60	16076	2.40	2.20	108294	1.70	2.50	584297	1.50	2.70	3076169
2.30	2.50	16713	1.40	2.70	113851	1.80	2.80	593672	1.60	2.60	3291744
2.70	2.10	17612	2.20	2.40	121391	1.70	2.60	609971	1.50	2.60	3434390
1.40	3.00	19332	1.20	3.00	150803	1.10	2.80	632805	1.60	2.30	3853830
2.70	2.00	20369	1.80	2.70	156846	2.50	1.90	721790	1.50	2.30	4064998
2.40	2.40	27525	2.30	2.20	168690	1.60	2.90	729814	2.30	2.10	4264865
2.60	2.20	27903	1.60	2.80	168901	1.50	2.50	759641	2.30	1.80	4448590
2.90	1.80	32113	2.50	2.10	172412	1.20	2.80	782088	2.80	1.60	4595064
2.30	2.70	34229	2.80	1.80	179538	2.10	2.30	810487	1.70	2.30	4652686
1.60	3.00	34375	2.20	2.30	193766	2.60	1.80	844776			

Bibliografia

- [1] BORN, M. e HUANG, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford: Clarendon Press, 1968. Cap. 4, p. 161;
- [2] WEISSBLUTH, M. *Atoms and Molecules*. New York: Academic Press, 1978. Cap. 25, p. 551;
- [3] DIRAC, P. A. M. *The Principles of Quantum Mechanics (4^a edição revista)*. Oxford: Clarendon Press, 1976. Cap. 3, p. 81;
- [4] HAMERMESH, M. *Group Theory*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., 1962. Cap. 4, p. 127;
- [5] ibidem. [3]. Cap. 9, p. 211;
- [6] MCWEENY, R. *Methods of Molecular Quantum Mechanics (2^a edição)*. London: Academic Press, 1978. Cap. 3, p. 57;
- [7] MESSIAH, A. *Quantum Mechanics - Vol II*. Amsterdam: North Holland Publishing Co., 1970. Cap. XVIII, p. 763;
- [8] ELSGOLC, L. E. *Calculus of Variations*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., 1962. Cap. 4, p. 127;
- [9] ROTHAAAN, C. C. J. *New Developments in Molecular Orbital Theory*. Reviews of Modern Physics, v. 23, n. 2, p. 69-89. 1951;
- [10] POPLÉ, J. A. e NESBET, R. K. *Self-Consistent Orbitals for Radicals*. J. Chem. Phys., v. 22, p. 571-572. 1954;
- [11] SZABO, A. OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: Dover Publications, 1996. Cap. 3, p. 127;
- [12] PULAY, P. *Convergence Acceleration of Iterative Sequences. The Case of SCF Iteration*. Chem. Phys. Lett., v. 73, n. 2, p. 393-398. 1980;
- [13] PULAY, P. *Improved SCF Convergence Acceleration*. J. Comput. Chem., v. 3, p. 556-560. 1982;

- [14] KUDIN, K. N., SCUSERIA, G. E. e CANCÈS, E. *A black-box self-consistent field convergence algorithm: One step closer.* J. Chem. Phys., v. 116, n. 19, p.8255-8261. 2002;
- [15] COOK, D. B. *Handbook of Computational Chemistry.* Oxford: Oxford University Press, 1998. Cap. 30, p. 671;
- [16] Ibidem [11], Apêndice C, p. 444;
- [17] WEBB, S. P., IORDANOV, T. e HAMMES-SHIFFER, S. *Multiconfigurational nuclear-electronic orbital approach: Incorporation of nuclear quantum effects in electronic structure calculations.* J. Chem. Phys., v. 117, n. 9, p. 4106-4118. 2002;
- [18] GEMAN, S. e GEMAN, D. *Stochastic Relaxation, Gibbs Distributions, and the Bayesian Restoration of Images.* IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell. PAMI-6, v. 6, p.721-741. 1984;
- [19] KIRKPATRICK, S. *Optimization by Simulated Annealing: Quantitative Studies.* J. Stat. Phys., v. 34, n. 5-6, p. 975-986. 1984;
- [20] MORET, M. A., PASCUTTI, P. G., BISCH, P. M. e MUNDIM, K. C. *Stochastic molecular optimization using generalized simulated annealing.* J. Comp. Chem., v. 19, n. 6, p. 647-657.1998;
- [21] MORET, M. A., BISCH, P. M., MUNDIM, K. C. e PASCUTTI, P. G. *New Stochastic Strategy to Analyze Helix Folding.* Biophys. Journal, v. 82, n. 3, p. 1123-1132. 2002;
- [22] TSALLIS, C. e STARIOLO, D. A. *Generalized Simulated Annealing.* Physica A, v. 233, p. 395-406. 1996;
- [23] MUNDIM, K. C. e TSALLIS, C. *Geometry Optimization and Conformational Analysis through Generalized Simulated Annealing.* Int. J. Quantum Chem., v. 58, n. 4, p. 373-381. 1996;
- [24] ESPINOLA, L. E., GARGANO, R., MUNDIM, K. C. e SOARES NETO, J. J. *The Na + HF reactive probabilities calculations using two different potential energy surfaces.* Chem. Phys. Lett., v. 361, p. 271-276. 2002;
- [25] VILELA, A. F. A., SOARES NETO, J. J., MUNDIM, K. C., MUNDIM, M. S. P. e GARGANO, R. *Fitting potential energy surface for reactive scattering dynamics through generalized simulated annealing.* Chem. Phys. Lett., v. 359, p. 420-427. 2002;
- [26] MUNDIM, K. C., LEMAIRE, T. J. e BASSREI, A. *Optimization of non-linear gravity models through generalized simulated annealing.* Physica A, v. 252, p. 405-416. 1998;
- [27] K. C. Mundim e D. E. Ellis. Braz. J. Phys. 29 (1999), 199;
- [28] D. E. Ellis, K. C. Mundim, D. Fuks, S. Dorfman e A. Berner. Mag. B 79, 10 (1999) 1615;

- [29] S. Dorfman, D. Fuks, L. A. C. Malbouisson, K. C. Mundim e D. E. Ellis. *Int. J. Quantum Chem.* 90, 4-5 (2002), 1448;
- [30] W. H. Adams, *Physical Rev.* 127, 5 (1962), 1650;
- [31] J. C. Facelli e R. H. Contreras. *J. Chem. Phys.* 79, 7 (1983), 3421;
- [32] R. E. Stanton. *J. Chem. Phys.* 48,1 (1968), 257;
- [33] P. Cizek e J. Paldus. *J. Chem. Phys.* 47, 10 (1967), 3976;
- [34] H. Fukutome, *Int. J. Quantum Chem.* 20 (1981), 955;
- [35] G. Magela e Silva, L. A. C. Malbouisson, A. Naves de Brito e J. D. M. Vianna, *J. of Math. Chem.* 13 (1993), 317;
- [36] G. Magela e Silva, L. A. C. Malbouisson e J. D. M. Vianna, *J. of Math. Chem.* 17 (1995), 347;
- [37] MALBOUISSON, L. A. C. e VIANNA, J. D. M. *J. Chim. Phys.*, v. 87, p. 2017-. 1990;
- [38] TEIXEIRA FILHO, R. M., MALBOUISSON, L. A. C. e VIANNA, J. D. M. *J. Chim. Phys.*, v. 90, p. 1999-. 1993;
- [39] METROPOLIS, N. e ULAM, S. *The Monte Carlo Method.* J. American Stat. Association, v. 44, n. 247, p. 335-341. 1949;
- [40] METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H. e TELLER, E. *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines.* *J. Chem. Phys.*, v. 21, n. 6, p. 1087-1092. 1953;
- [41] KIRKPATRICK S., GELATT Jr., C. D. e VECCHI, M. P. *Optimization by Simulated Annealing.* *Science*, v. 220, n. 8, p. 671-680. 1983;
- [42] SZU, H. e HARTLEY, R. *Fast Simulated Annealing.* *Physics Letters A*, v. 122, n. 3-4, p. 157-162. 1987;
- [43] LANG, S. *Álgebra Linear.* São Paulo: Editora Edigard Blücher, 1971. Cap. 7, p. 110;
- [44] Ibidem [11], cap. 3, pg. 180;
- [45] HUBER, K. P. e HEIZBERG, G. *Constants of Diatomic Molecules.* New York: Van Nostrand, 1979;
- [46] HERZBERG, G., JOHNS, J. W. C. *The Spectrum and Structure of Singlet CH₂.* *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*, v. 295, p. 107-128. 1966; COOK, R. L., DELUCIA, F. H. e HELMINGER, P. *Molecular force field and structure of water: Recent microwave results.* *J. Mol. Spectry.*, v. 53, p. 62-76. 1974; BENEDICT, W. S. e PLYLER, E. K. *Vibrational-Rotation Bands of Ammonia: II. The Molecular Dimensions and Harmonic Frequencies of Ammonia and Deuterated Ammonia.* *Can. J. Phys.*, v. 35, p. 1235-1241. 1957; TAKAGI, K. e OKA, T. *Millimeter Wave Spectrum of Formaldehyde.* *J. Phys.*

- Soc. Japan, v. 18, p. 1174-1180. 1963; DRESSLER, K. e RAMSAY, D. A. *The Electronic Absorption Spectra of NH_2 and ND_2* . Phil. Trans. Roy. Soc. (London) Ser. A, v. 251, p. 553-602. 1959;
- [47] TEIXEIRA FILHO, R. M. *Um Estudo Sobre as Múltiplas Soluções das Equações Hartree-Fock-Pople-Nesbet*. 1990. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 1990. Cap. 4 e apêndice A;
- [48] PAUNCZ, R. *Spin Eigenfunctions: Construction and Use*. New York: Plenum Press, 1979. Cap. 4;
- [49] SCHMIDT, M. W., BALDRIDGE, K. K., BOATZ, J. A., ELBERT, S. T., GORDON, M. S., JENSEN, J. H., KOSEKI, S., MATSUNAGA, N., NGUYEN, K. A., SU, S. J., WINDUS, T. L., DUPUIS, M., MONTGOMERY, J. A. *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*. J. Comput. Chem., v. 14, p. 1347-1363. 1993;