

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

OTIMIZAÇÃO DE BASES ATÔMICAS DO TIPO DOUBLE-ZETA PARA O
ÁTOMO DE BORO

EDUARDO CERQUEIRA RIBEIRO

Orientador: Prof. Dr. Micael Dias de Andrade

SALVADOR-BA
MAIO/2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**OTIMIZAÇÃO DE BASES ATÔMICAS DO TIPO DOUBLE-ZETA PARA O
ÁTOMO DE BORO.**

EDUARDO CERQUEIRA RIBEIRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Micael Dias de Andrade

SALVADOR-BA
MAIO/2019

Resumo

Nesta dissertação, apresentamos uma nova base atômica do tipo *Double Zeta* (DZ) para o átomo de Boro. Essa base foi obtida utilizando o algoritmo HF^{Gauss} -GSA, que é um procedimento de minimização direta do funcional Hartree-Fock, baseado no método estocástico Generalized Simulated Annealing. Este algoritmo não resolve equações de condição necessária de extremos nem utiliza regras de ocupação orbital, garantindo, em princípio, a obtenção do mínimo absoluto do funcional energia eletrônica. O algoritmo HF^{Gauss} -GSA considera como argumentos deste funcional os coeficientes e expoentes das funções Gaussianas que definem as funções da base atômica e os coeficientes da expansão *LCAO*'s.

Analisamos as características de convergência do algoritmo HF^{Gauss} -GSA em função dos parâmetros q_V e q_T , responsáveis pelo comportamento das funções de probabilidade de visitação e "temperatura", respectivamente; e percebemos que não existe um valor ideal para o par (q_V, q_T) que venha a garantir que o algoritmo convirja sempre.

Realizamos cálculos HF para a molécula BH com diferentes multiplicidades de spin utilizando a base DZ aqui apresentada e a base DZ tradicional. Com os resultados obtidos, construímos curvas da energia total *versus* a distância interatômica para esta molécula. Foram realizados também cálculos visando obter múltiplas soluções HF para o sistema BH com o intuito de analisar as possíveis modifica  es introduzidas na hipersuperfície de energia.

Palavras-chave: Base at mica Double Zeta, HF^{Gauss} -GSA.

Abstract

In this work, we present a new *Double Zeta* (DZ) atomic basis set for the boron atom. This atomic basis set was obtained using the HF^{Gauss} -GSA algorithm, which is a direct minimization procedure of the Hartree-Fock functional. This algorithm is based on the Generalized Simulated Annealing method. This algorithm does not solve necessary condition equations nor does it use orbital occupation rules, guaranteeing, in principle, obtaining the absolute minimum of the electronic energy functional. The HF^{Gauss} -GSA algorithm considers as arguments of this functional the coefficients and exponents of the Gaussian functions, that define the functions of the atomic base, and the coefficients of the *LCAO* expansion.

We analyze the convergence characteristics of the HF^{Gauss} -GSA algorithm as a function of the parameters q_V and q_T , responsible for the behavior of the probability of visitation and "temperature" functions, respectively; and we realize that there is no ideal value for the pair (q_V, q_T) that will ensure that the algorithm always converges.

We performed HF calculations for the BH molecule with different spin multiplicities using the DZ atomic basis set presented here and the traditional DZ atomic basis set. With the obtained results, we constructed curves of the total energy *versus* the interatomic distance for this molecule. Calculations were also made to obtain multiple HF solutions for the BH system in order to analyze the possible changes introduced in the energy hypersurface.

Key-words: Double-zeta atomic basis set, HF^{Gauss} -GSA

Agradecimentos

Aos meus pais, meus avós e as minhas tias pelo incentivo nas horas mais turbulentas.

Ao Professor Micael Dias de Andrade pela sua orientação singular e pelas horas gratuitas de terapia.

Aos meus grandes amigos, Victor Santos Rios, Rafael Sales, Matheus Paganally e Valdir Júnior pelas grandiosas discussões.

À minha esposa Mariléia N. de Oliveira, pelo apoio, paciência, compreensão e por sempre me apresentar uma perspectiva diferente.

À bolsa CAPES.

A maioria dos homens vive uma existência de tranquilo desespero.

Henry David Thoreau

Conteúdo

1	Conceitos Preliminares	14
1.1	A Equação de Schrödinger	14
1.2	A Aproximação Born-Oppenheimer	19
1.3	O Problema Eletrônico	21
1.4	A Aproximação Hartree-Fock	22
1.4.1	As Equações Hartree-Fock	23
1.4.2	O operador de Coulomb e de troca	24
1.4.3	O Operador de Fock	26
2	Metodologia	29
2.1	O Método LCAO-MO	29
2.2	Bases Atômicas	35
2.2.1	Orbitais do tipo Slater - STO	35
2.2.2	Funções do tipo Gaussiana - GTF	36
2.2.3	Base Mínima: STO-NG	37
2.2.4	Outras bases atômicas	38

<i>CONTEÚDO</i>	8
2.3 Métodos Estocásticos	41
2.3.1 O método Monte Carlo - <i>MC</i>	41
2.3.2 O método Simulated Annealing - <i>SA</i>	42
2.3.3 O método Generalized Simulated Annealing - <i>GSA</i>	43
2.3.4 O método <i>HF^{Gauss}</i> - <i>GSA</i>	43
3 Resultados e Discussões	45
3.1 Introdução	45
3.2 Bases Atômicas Double-Zeta	46
3.3 Curvas de energia <i>HF versus</i> distância interatômica	51
3.4 Obtenção de múltiplas soluções	53
4 Conclusões	55
A Obtendo as funções dos algoritmos CSA e FSA a partir do GSA	57
B Estrutura do algoritmo <i>HF^{Gauss}</i> - <i>GSA</i>	60

Lista de Figuras

3.1	Energia Total x (q_v, q_T) para o átomo de Boro. Resultados obtidos através da otimização dos primeiros expoentes, \mathbf{d} , e coeficiente, α . Com $q_A = 2.8$ e $T = 100$.	46
3.2	Energia Total x (q_v, q_T) para o átomo de Boro. Resultados obtidos através da otimização dos expoentes, \mathbf{d} , e coeficientes, α , 1, 2 e 11. Com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.	47
3.3	Energia Total x (q_v, q_T) para o átomo de Boro. Resultados obtidos através da otimização dos expoentes, \mathbf{d} , e coeficientes, α , 1, 2 e 15. Com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.	47
3.4	Energia Total x (q_v, q_T) para o átomo de Boro. Resultados obtidos através da otimização dos expoentes, \mathbf{d} , e coeficientes, α , 1, 2, 3 e 8. Com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.	48
3.5	Energia Total x (q_v, q_T) para o átomo de Boro. Resultados obtidos através da otimização dos expoentes, \mathbf{d} , e coeficientes, α , 1, 2, 3 e 11. Com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.	48
3.6	Energia Total x (q_v, q_T) para o átomo de Boro. Resultados obtidos através da otimização dos expoentes, \mathbf{d} , e coeficientes, α , 1, 2, 3, 4 e 11. Com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.	49
3.7	Energia Total x (q_v, q_T) para o átomo de Boro. Resultados obtidos através da otimização dos expoentes, \mathbf{d} , e coeficientes, α , 1, 2, 3, 4, 11 e 12. Com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.	49
3.8	Energia Total X distância interatômica para o sistema BH (Cálculos realizados com multiplicidade de spin = 1).	51

3.9	Energia Total X distância interatômica para o sistema BH (Cálculos realizados com multiplicidade de spin = 3).	52
3.10	Energia Total X distância interatômica para o sistema BH (Cálculos realizados com multiplicidade de spin = 5).	52
B.1	Fluxograma do algoritmo HF^{Gauss} -GSA	62

Lista de Tabelas

3.1	Coeficientes e expoentes da base DZ para o átomo de Boro	50
3.2	Energia obtida em cálculos DZ para o átomo de Boro	50
3.3	Múltiplas soluções HF para o BH na base DZ nova. Geometria: $R = 2,329Bohr$.	53
3.4	Múltiplas soluções HF para o BH na base DZ tradicional. Geometria: $R = 2,329Bohr$	54

Introdução

O Método Hartree-Fock (HF) é um importante esquema aproximativo variacional para o estudo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas. Um aspecto central das equações HF é a não-linearidade, a qual implica na possibilidade de existência de múltiplas soluções HF para um dado problema e, em particular, na possibilidade de múltiplos mínimos [1]. Estas equações constituem um sistema de equações integro-diferenciais acopladas sem solução analítica e, se forem escritas em termos de bases atômicas, formam um sistema de equações algébricas polinomiais não-lineares. Desta forma, a determinação do mínimo absoluto do funcional HF, que é a solução da equação HF 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.

Bases atômicas são formadas por conjuntos de expansões de orbitais atômicos (AO) centrados nos átomos do sistema. Existe uma diversidade de bases atômicas na literatura. A escolha da base atômica a ser usada em um problema específico HF é orientada por algumas condições como, por exemplo: a base atômica deve ser tal que os orbitais moleculares (MO) obtidos a partir das combinações lineares dos orbitais atômicos (LCAO-MO) representem o mais fidedignamente os MO's do sistema em estudo com o menor número possível de termos nas expansões; e os cálculos envolvendo as funções devem ter um custo computacional tão pequeno quanto possível.

Dentre os métodos de otimização de interesse corrente, os métodos estocásticos têm sido utilizados no estudo de uma variedade de problemas de determinação de mínimos locais e globais. Um método dessa natureza, o Generalized Simulated Annealing (GSA), vem sendo aplicado em problemas não-lineares diversos como, por exemplo, na previsão de novas estruturas conformacionais de proteínas [2] e [3], em problemas HF [4] e [5], no ajuste de superfícies de energia potencial [6] e [7], dentre outros. Os métodos chamados “Simulated Annealing” (SA) são algoritmos estocásticos de busca de extremos estabelecidos na literatura por Kirkpatrick [8, 9], Szu [10] e outros. O método estocástico GSA, proposto por Tsallis e Stariolo [11], generaliza as

funções de distribuição de visitação ($g_{q\nu}$), de probabilidade de aceitação (A_{acc}) e temperatura ($T(t)$) dos procedimentos de Kirkpatrick e Szu, contendo-as como casos particulares.

Nesta dissertação é utilizado um procedimento geral para construção de bases atômicas do tipo Double Zeta para o átomo de Boro baseado no procedimento de otimização GSA, aqui indicado pela sigla $HF^{Gauss} - GSA$. O método consiste na otimização direta do funcional energia eletrônica HF para o átomo, sendo considerados como argumentos independentes do funcional HF os coeficientes LCAO e os coeficientes e expoentes das funções gaussianas que definem a base atômica. A principal vantagem da otimização de bases bem estabelecidas na literatura é a “portabilidade”, ou seja, não é preciso modificar os códigos computacionais previamente escritos para a realização dos cálculos das integrais. Basta apenas substituir os expoentes e coeficientes antigos pelos obtidos através dessa otimização.

Este trabalho está organizado em quatro capítulos e dois apêndices. No Capítulo 1 são apresentados o problema eletrônico e a aproximação Hartree-Fock. No Capítulo 2, são apresentados o método LCAO-MO, as bases atômicas e uma breve descrição dos métodos estocásticos do tipo *Simulated Annealing*. No Capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos e são realizadas discussões acerca destes resultados. No Capítulo 4 fornecemos as conclusões e perspectivas deste trabalho.

Capítulo 1

Conceitos Preliminares

1.1 A Equação de Schrödinger

A estrutura eletrônica e as propriedades de qualquer molécula podem ser determinadas a princípio pela solução da Equação de Schrödinger eletrônica (independente do tempo)[12]. Para um sistema de N elétrons, movendo-se no campo potencial devido aos núcleos, teremos

$$\mathcal{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (1.1.1)$$

onde \mathcal{H} é o operador Hamiltoniano [13]

$$\mathcal{H} = \sum_i h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} g(i,j). \quad (1.1.2)$$

Aqui

$$h(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2(i) + V(i) \quad (1.1.3)$$

onde temos (1.1.3) o operador Hamiltoniano para o elétron i , enquanto

$$g(i,j) = \frac{e^2}{K_0 r_{ij}} \quad (1.1.4)$$

temos aqui a interação eletrostática entre os elétrons i e j . O operador $h(i)$ consiste em duas partes. O primeiro termo expressa o operador de energia cinética, que em coordenadas cartesianas torna-se [14]

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right) \quad (1.1.5)$$

o segundo termo representa a energia do elétron i no campo dos núcleos. A notação $h(i)$, por exemplo, indica que o operador trabalha nas variáveis x_i, y_i, z_i definindo assim a posição da partícula i . A função Φ depende de todas as variáveis necessárias para se referir à partícula i , observando que o conjunto deve ser alargado para incluir uma "variável de spin". Deve-se notar que m e $-e$ são respectivamente a massa e a carga do elétron, \hbar é a constante de Plank h dividido por 2π .

Assumimos que os núcleos estão fixos no espaço, de modo que a energia potencial do elétron i é da por

$$V(i) = -\sum_n \frac{Z_n e^2}{K_0 r_{ni}} \quad (1.1.6)$$

onde $r_{ni} = |r_i - R_n|$, sendo que R_n e Z_n são respectivamente o vetor posição e a carga do núcleo n enquanto r_{ni} é a magnitude do vetor posição do elétron i relativo ao núcleo n . Em coordenadas cartesianas r_{ni} , é dado por

$$r_{ni} = [(x_i - X_n)^2 + (y_i - Y_n)^2 + (z_i - Z_n)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (1.1.7)$$

A energia potencial resultante da repulsão mútua dos elétrons i e j é dada pelo termo $g(i, j)$, em que r_{ij} é apenas a separação da $|r_j - r_i|$.

Frequentemente os operadores em (1.1.2) são expressos em unidades atômicas de Hartree [14], assim como para as unidades de carga, massa e "ação", respectivamente e , m e \hbar . A unidade de comprimento neste sistema é o raio de Bohr $a_0 = 5.292 \times 10^{-11} m$ e a unidade de energia é o Hartree $E_h = 27.21 eV$. Em unidades atômicas

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla^2(i) - \sum_n \frac{Z_n}{r_{ni}} \quad (1.1.8)$$

$$g(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.1.9)$$

A função de onda (ou função de estado) $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$, que descreve o estado eletrônico da molécula, deve possuir certas propriedades matemáticas, em particular a quadrado integra-

bilidade. Se Φ é solução da (1.1.1), esse requisito assume a forma

$$\int \Phi^* \Phi \, d\mathbf{x} = \int |\Phi|^2 \, dx = K. \quad (1.1.10)$$

Sendo K finito, onde dx é usado para denotar o volume geral do elemento $dx = dx_1 dx_2 \dots$ e a integração é sobre todo o espaço (i.e. gama completa de todas as variáveis). Mas, desde $\Psi = c\Phi$ também satisfaça (1.1.1), nós temos a liberdade de escolher a constante c de modo que

$$\int \Psi^2 \, dx = |c|^2 \int |\Phi|^2 \, dx = |c|^2 K = 1. \quad (1.1.11)$$

Uma função Ψ que possua essa propriedade,

$$\int |\Psi|^2 \, dx = 1 \quad (1.1.12)$$

é dito ser normalizada. Geralmente assumimos que as autofunções são normalizadas [15], e neste caso $|\Psi|^2$ tem uma interpretação física que $|\Psi|^2 \, dx_1 dx_2 \dots dx_N$ é a probabilidade de encontrar elétrons 1, 2, ..., N simultaneamente em elementos de volume dx_1, dx_2, \dots, dx_N .

A energia eletrônica E é a energia dos N elétrons movendo-se no campo fornecido pelos núcleos. Contém as coordenadas do núcleo, assumidas fixamente, como parâmetros e podem ser indicados explicitamente como uma função dessas coordenadas: $E = E(R_1, R_2, \dots)$. Para um sistema com núcleo fixo a energia total da molécula E_{tot} é apenas a soma da energia eletrônica e da energia de repulsão nuclear [14]

$$E_{tot} = E + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \frac{Z_n Z_m}{R_{nm}} \quad (1.1.13)$$

E_{tot} deve, naturalmente, ser negativa (< 0) para a ligação molecular e também deve ser menor que a soma das energias dos átomos separando-se a molécula.

A equação (1.1.1) é uma equação de autovalor e é caracterizada por possuir soluções de classe L^2 apenas para certos valores especiais do parâmetro do autovalor E . Estas soluções, onde Ψ_K são soluções do operador \mathcal{H} , e os valores dos parâmetros correspondentes E_K são autovalores que nesse contexto são as energias quantizadas dos estados estacionários permitidos do sistema eletrônico. Notamos que \mathcal{H} é um operador Hermitiano. Em particular, quaisquer duas de suas autofunções que correspondem a diferentes valores de energia E_K, E_L possuem propriedades de ortogonalidade

$$\int \Psi_K^* \Psi_L \, dx = 0. \quad (1.1.14)$$

Quando dois ou mais autovalores são idênticos, correspondendo a um estado degenerado do

sistema, as diferentes autofunções podem ainda ser ortogonais sem perder a generalidade isso ocorre normalmente assumindo que o conjunto completo de autofunções normalizadas da equação (1.1.1) formam um sistema de equação ortonormais completo. Isso significa que uma função arbitrária de mesma classe pode ser expressada como uma combinação linear de Ψ_s com qualquer exatidão necessária desde que inclua um número suficiente de termos.

Se (1.1.1) fornece uma declaração precisa do problema eletrônico a ser considerado, então as soluções Ψ_1, Ψ_2, \dots descrevem os estados estacionários disponíveis da molécula no estado Ψ_K podem ser determinados como valores e expectativa de operadores Hermitianos apropriados.

Não observa-se experimentalmente uma única molécula, mas sim um agregado macroscópico de moléculas, além disso, qualquer observação envolve algum tipo de interação com o sistema. Não levamos em consideração estes fatos no estabelecimento da equação de Schrödinger (1.1.1) ou a definição do Hamiltoniano em (1.1.1), mas ambos devem ser permitidos quando tentamos interpretar observações físicas e químicas usando os resultados alcançados pela solução (1.1.1). Muitas vezes o ambiente de uma molécula tem pouco efeito sobre algumas propriedades de interesse; assim, em espectroscopia, o campo de radiação fornece apenas uma perturbação fraca [14], induzindo transições de um estado para outro, e as propriedades dos estados moleculares individuais podem ser inferidas com precisão da observação. Em reações químicas no entanto, as alterações mais drásticas ocorrem como resultado de processos de colisão e de espalhamento uma vez que uma fase inteira (gás, líquido ou sólido) está envolvida, os métodos da mecânica estatística também devem ser invocados. Mesmo a nível molecular tais processos são dependentes do tempo e a sua análise requer a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\mathcal{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (1.1.15)$$

Ao retornar à equação independente do tempo (1.1.1), deve ser enfatizado que o Hamiltoniano da (1.1.1) ainda está um tanto quanto idealizado, mesmo para um sistema isolado. Ao descrever isso, assumimos que os núcleos são fixados no espaço e negligenciamos todas as interações entre partículas diferentes das que são de origem puramente eletrostática. Nós devemos considerar a inclusão de termos correspondentes a mais gerais interações eletromagnéticas e efeitos relativísticos. Se quisermos incluir os efeitos do movimento nuclear o Hamiltoniano \mathcal{H} (apenas na aproximação das forças eletrostáticas) torna-se

$$\mathcal{H}_{tot} = H_e + H_{nucl} + H_{en} \quad (1.1.16)$$

os termos eletrônicos, e de interação nuclear são (em unidades atômicas)

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla^2(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.1.17)$$

$$H_{nucl} = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{m_A} \nabla^2(A) + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.1.18)$$

$$H_{en} = - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{Ai}}. \quad (1.1.19)$$

A função de onda correspondente deve incluir tanto coordenadas eletrônicas quanto coordenadas nucleares. A validade do modelo de núcleo fixo discutido foi estabelecido pela primeira vez por Born e Oppenheimer (1927), que expandiu a função de onda molecular total em termos de produtos de funções de ondas eletrônicas e nucleares, e mostrou que é uma boa aproximação um único produto era geralmente apropriado; a função de onda eletrônica é então uma solução da (1.1.1) enquanto a função de onda nuclear é derivada de uma equação de valor próprio nuclear em que a E_{tot} obtém em (1.1.1), em função das posições nucleares (via solução de (1.1.1) usando como uma função potencial. É por causa da validade dessa separação, que depende da relação entre as massas eletrônicas e nucleares, que podemos limitar nossa atenção inicialmente a um problema eletrônico.

As equações de (1.1.1) à (1.1.15) fornecem uma base matemática para a Mecânica Quântica Molecular para uma aproximação de núcleos fixos, mais há limitações nessa aproximação.

1.2 A Aproximação Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é central para tratar o problema eletrônico. Nossa discussão sobre essa aproximação será qualitativa. Como os núcleos são muito mais "pesados" do que os elétrons, eles se movem mais devagar. Portanto, para uma boa aproximação, podemos considerar que os os elétrons de uma molécula se movem no campo dos núcleos fixos. Nessa aproximação, o primeiro termo de (1.1.18), a energia cinética dos núcleos, podem ser negligenciados e o último termo de (1.1.18), à repulsão entre os núcleos, pode ser considerado constante. Qualquer constante adicionada a um operador apenas adiciona aos autovalores do operador e não tem efeito sobre as autofunções do operador. Os termos restantes em (1.1.17) e (1.1.19) são chamados de Hamiltonianos descrevendo o movimento de N elétrons no campo de cargas pontuais M [12].

$$\mathcal{H}_{ele} = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.2.1)$$

A solução da equação de Schrödinger envolve o Hamiltoniano eletrônico

$$\mathcal{H}_{ele} \Phi_{ele} = E_{ele} \Phi_{ele}. \quad (1.2.2)$$

A função de onda eletrônica fica

$$\Phi_{ele} = \Phi_{ele}(\{r_i\}; \{R_A\}). \quad (1.2.3)$$

Que descreve o movimento dos elétrons e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas, mas parametricamente nas coordenadas nucleares, bem como a energia eletrônica,

$$E_{ele} = E_{ele}(\{R_A\}). \quad (1.2.4)$$

Por uma dependência paramétrica queremos dizer que, para diferentes arranjos dos núcleos, Φ_{ele} é uma função diferente das coordenadas eletrônicas. As coordenadas nucleares não aparecem explicitamente em Φ_{ele} . A energia total para núcleos fixos deve também incluir a constante de repulsão nuclear

$$E_{tot} = E_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (1.2.5)$$

As equações (1.2.1) e (1.2.4) constituem o problema eletrônico, que é o nosso interesse nesse trabalho.

Como os elétrons se movem mais rápido que os núcleos isso é uma aproximação razoável (1.1.16) para substituir as coordenadas eletrônicas por seus valores médios, sobre a função de onda eletrônica. Isso gera um Hamiltoniano nuclear para o movimento dos núcleos no campo médio dos elétrons,

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{nucl} &= - \sum_{A=1}^m \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \\
&= - \sum_{A=1}^m \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{ele}(\{R_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \\
&= - \sum_{A=1}^m \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{R_A\}). \tag{1.2.6}
\end{aligned}$$

A energia total $E_{tot}(\{R_A\})$ fornece um potencial para o movimento nuclear. Esta função constitui uma superfície de energia potencial. Assim, os núcleos na aproximação de Born-Oppenheimer se movem em uma superfície de energia potencial obtida pela solução do problema eletrônico [16].

A solução da equação de Schrödinger nuclear

$$\mathcal{H}_{nucl} \Phi_{nucl} = E \Phi_{nucl}. \tag{1.2.7}$$

Explicitando a vibração, rotação, e translação da molécula,

$$\Phi_{nucl} = \Phi_{nucl}(\{R_A\}). \tag{1.2.8}$$

Na aproximação de Born-Oppenheimer, E é a energia total na equação (1.1.1), incluindo a energia eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. A correspondente aproximação para a função de onda total de (1.1.1) é

$$\Phi(\{r_i\}; \{R_A\}) = \Phi_{ele}(\{r_i\}; \{R_A\}) \Phi_{nucl}(\{R_A\}). \tag{1.2.9}$$

De agora em diante, não consideramos o problema de ro-vibracional, mas nos concentraremos exclusivamente no problema eletrônico de (1.2.2) a (1.2.5). Assim, deixaremos de usar o subscrito "ele" e consideramos apenas o Hamiltoniano eletrônico e a função de onda eletrônica. Quando for conveniente ou necessário, distinguiremos a energia eletrônica de (1.2.4) e a energia total de (1.2.5).

1.3 O Problema Eletrônico

Adotando a abordagem de Born-Oppenheimer, enfrentamos o problema da solução para as funções de onda eletrônica e nuclear. Nessa seção iremos discutir alguns aspectos gerais do problema eletrônico.

No caso atômico, as funções de onda multieletrônicas são construídas a partir de orbitais que são povoados por elétrons de acordo com o princípio de Pauli. O grupo de spin tridimensional, particularmente através da formulação em termos de operadores de momento angular, desempenha um papel significativo nesta teoria. Para as moléculas é possível adotar uma abordagem análoga em que as funções de onda molecular multieletrônicas são construídas a partir de um conjunto de orbitais moleculares que possuem as seguintes características:

1. Um orbital molecular é uma autofunção do Hamiltoniano de um elétron, ou seja, um Hamiltoniano composto por operadores de um elétron; daí um orbital molecular é uma função de onda dependente das coordenadas de um único elétron.
2. Um orbital molecular pode se estender por qualquer número de átomos em uma molécula. Portanto, um elétron em um orbital molecular não está localizado, mas pode ter uma densidade de probabilidade não nula em várias partes da molécula.
3. Não mais do que dois elétrons podem ocupar um orbital molecular; dois elétrons em um orbital molecular devem ter spin opostos.
4. Os orbitais moleculares refletem a simetria básica da molécula. Cada orbital pertence a uma representação irredutível do grupo de simetria molecular que é o grupo de transformações sob o qual o Hamiltoniano molecular é invariante.
5. Um orbital molecular multiplicado por uma função de spin (α ou β) é um orbital de spin molecular.

A analogia íntima entre orbitais atômicos e moleculares fica evidente a partir dessas propriedades.

A abordagem básica para o cálculo de orbitais moleculares consiste em esforços para resolver as equações de Hartree-Fock que são formalmente idênticas para átomos e moléculas [17]. Cabe comentar que a obtenção da solução do problema para os átomos é bastante complicada; em moléculas, a ausência de simetria tridimensional de spin e a ocorrência de integrais multicêntricas aumentam a complexidade de forma tal que as soluções diretas e iterativas das equações

de Hartree-Fock, para os propósitos práticos são impossíveis. Em vez disso, postula-se desde o início que orbitais moleculares podem ser expressas como combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO). Isso é conhecido como o método de Roothaan e será mostrado que esse ponto de partida simplifica o problema enormemente.

Vamos limitar a discussão a sistemas de camadas fechadas. Tais sistemas são os mais fáceis de manipular e, fortuitamente, muitas moléculas em seu estado fundamental possuem configurações de camada fechada. Uma vez que todos os elétrons em uma camada fechada tem spin emparelhados ($S = 0$), a função de onda antissimétrica total pode ser representada por um único determinante de Slater [18].

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \bar{\psi}_1(1) & \dots & \psi_N(1) & \bar{\psi}_N(1) \\ \psi_1(2) & \bar{\psi}_1(2) & \dots & \psi_N(2) & \bar{\psi}_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(2N) & \bar{\psi}_1(2N) & \dots & \psi_N(2N) & \bar{\psi}_N(2N) \end{vmatrix} \quad (1.3.1)$$

onde os spin-orbitais moleculares ($MSO's$) ortonormais $\psi_j(\lambda)$ e $\bar{\psi}_j(\lambda)$ se referem ao mesmo orbital espacial, mas com $m_s = \frac{1}{2}$ para o primeiro e $m_s = -\frac{1}{2}$ para o segundo. Assim, os $2N$ elétrons são distribuídos nos $2N$ spin-orbitais ou em N orbitais espaciais. Como no caso atômico, o objetivo é encontrar os orbitais que irão minimizar a energia

$$E = \langle \Psi | \mathcal{H}_{ele} | \Psi \rangle, \quad (1.3.2)$$

onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano eletrônico da molécula da (1.2.1).

1.4 A Aproximação Hartree-Fock

Encontrar e descrever soluções aproximadas para equação eletrônica de Schrödinger tem sido uma grande tarefa para os físicos desde o surgimento da mecânica quântica. Com exceção dos casos mais simples, como H_2^+ , onde os físicos não precisam lidar com problema de muitos elétrons. Uma técnica poderosa para tratar o problema de muitos elétrons é o método aproximativo proposto pelo matemático e físico inglês **Douglas Rayner Hartree** em meados de 1927, que mais tarde em 1930 de forma independente foi corrigido pelos físicos o americano **John Clarke Slater** e o russo **Vladimir Aleksandrovich Fock** e hoje é conhecido como método de Hartree-Fock (ou aproximação de Hartree-Fock). Esse método desempenhou um papel importante na elucidação da Física Atômica e Molecular, especialmente no cálculo de estrutura

eletrônica. Além disso, geralmente constitui o primeiro passo para aproximações mais precisas.

A função de onda antissimétrica mais simples, que pode ser usada para descrever o estado fundamental de um sistema de N -elétrons, é na forma de um único determinante de Slater [19],

$$|\Psi_0\rangle = |\varphi_1\varphi_2\cdots\varphi_N\rangle \quad (1.4.1)$$

O princípio variacional afirma que a melhor função de onda desta forma funcional é aquela que dá a menor energia possível

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_{ele} | \Psi_0 \rangle \quad (1.4.2)$$

onde \mathcal{H}_{ele} é o Hamiltoniano eletrônico. A flexibilidade variacional na função de onda (1.4.1) está na escolha dos spin-orbitais. Ao minimizar E_0 em relação à escolha dos spin-orbitais, pode-se derivar uma equação, chamada equação de Hartree-Fock, que determina os melhores spin-orbitais. A equação de Hartree-Fock é uma equação de autovalor na forma

$$\mathcal{F}(i)\varphi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon\varphi(\mathbf{x}_i) \quad (1.4.3)$$

onde $\mathcal{F}(i)$ é um operador efetivo de um elétron, chamado de operador de Fock [19], da forma

$$\mathcal{F}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \nu^{HF}(i) \quad (1.4.4)$$

onde $\nu^{HF}(i)$, é o potencial médio experimentado pelo i -elétron devido à presença do outro elétron. A essência da aproximação Hartree-Fock é substituir o complicado problema de muitos elétrons por um problema de um elétron em que a repulsão elétron-elétron é tratada de maneira média.

O potencial Hartree-Fock, $\nu^{HF}(i)$, ou o campo equivalente visto pelo i -elétron, depende dos spin-orbitais dos outros elétrons (ou seja, o operador de Fock depende das suas autofunções). Assim, a equação de Hartree-Fock (1.4.3) não linear e deve ser resolvida iterativamente. O procedimento padrão para resolver a equação de Hartree-Fock é chamado de **método de campo auto-consistente (SCF)**.

1.4.1 As Equações Hartree-Fock

Para nossos propósitos, podemos equiparar a teoria de Hartree-Fock com a teoria do determinante de Slater, estamos interessados em encontrar um conjunto de spin-orbitais $\{\varphi_a\}$ de tal

forma que o único determinante formado a partir desses spin-orbitais

$$|\Psi_0\rangle = |\varphi_1\varphi_2\cdots\varphi_a\varphi_b\cdots\varphi_N\rangle \quad (1.4.5)$$

essa é a melhor aproximação possível para o estado fundamental de um sistema de N elétrons descrito por Hamiltoniano eletrônico \mathcal{H}_{ele} . De acordo o princípio variacional, os "melhores" spin-orbitais são aqueles que minimizam a energia eletrônica

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle\Psi_0 | \mathcal{H}_{ele} | \Psi_0\rangle = \sum_a \langle a | h | a\rangle + \frac{1}{2} \sum_a \langle ab | h | ab\rangle \\ &= \sum_a \langle a | h | a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} [aa|bb] - [ab|ba] \end{aligned} \quad (1.4.6)$$

Podemos sistematicamente variar os spin-orbitais φ_a , restringindo-os apenas à extensão que eles permaneçam ortonormais [15]

$$\langle\varphi_a | \varphi_b\rangle = \delta_{ab} \quad (1.4.7)$$

até que a energia E_0 seja mínima. Ao fazê-lo (de forma formal) obtém-se uma equação que define os melhores spin-orbitais, os que minimizam E_0 . Está equação para os melhores spin-orbitais (Hartree-Fock) é a equação Hartree-Fock integro-diferencial

$$\begin{aligned} h(1)\varphi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 |\varphi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \varphi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 \varphi_b^*(2)\varphi_a(2)r_{12}^{-1} \right] \varphi_b(1) \\ = \varepsilon_a\varphi_a(1) \end{aligned} \quad (1.4.8)$$

onde

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (1.4.9)$$

é a energia cinética e a energia potencial para a atração dos núcleos, de um único elétron. A energia orbital para o spin-orbital φ_a é ε_a .

1.4.2 O operador de Coulomb e de troca

Os dois termos em (1.4.4) envolvendo as somas em b são aqueles que na forma determinantal da teoria de Hartree-Fock representam interações elétron-elétron. Sem esses termos,

$$h(1)\varphi_a(1) = \varepsilon_a\varphi_a(1) \quad (1.4.10)$$

seria simplesmente uma equação de Schrödinger de um elétron para os estados de spin-orbitais de um elétron no campo dos núcleos. O primeiro dos termos de dois elétrons é o termo de **Coulomb**, que também está presente na teoria de Hartree - uma teoria que usa um produto de função de onda de Hartree, em vez de uma função produto antissimetrizada (determinante de Slater). O segundo termo de dois elétrons é o termo de **troca**, que surge por causa da natureza antissimétrica da função de onda.

O termo de Coulomb tem uma interpretação simples. Em uma teoria exata, a interação coulombiana é representada pelo operador de dois elétrons r_{ij}^{-1} . Na aproximação de Hartree ou Hartree-Fock, como mostrado em (1.4.4), o elétron 1 em φ_a experimenta o potencial de Coulomb para um elétron

$$v_a^{coul}(1) = \sum_{b \neq a} \int d\mathbf{x}_2 |\varphi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (1.4.11)$$

Consideremos esse potencial. Supondo que o elétron 2 ocupe φ_b . O potencial de dois elétrons r_{12}^{-1} sentido pelo elétron 1 e associado com a posição instantânea do elétron 2 é assim substituído por um potencial de um elétron, obtido pela média da interação r_{12}^{-1} do elétron 1 e do elétron 2, sobre todas as coordenadas do espaço e de spin \mathbf{x}_2 do elétron 2, ponderadas pela probabilidade $d\mathbf{x}_2 |\varphi_b(2)|^2$, que o elétron 2 ocupa no elemento de volume $d\mathbf{x}_2$ em \mathbf{x}_2 . Ao somar para todo $b \neq a$, obtem-se o potencial médio atuando no elétron em φ_a , decorrente dos $N - 1$ elétrons nos outros spin-orbitais. Associado a esta interpretação, é conveniente definir o **operador de Coulomb** [19]

$$\mathcal{J}_b(1) = \int d\mathbf{x}_2 |\varphi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (1.4.12)$$

que representa o potencial local médio em \mathbf{x}_1 decorrente de um elétron em φ_b .

O termo de troca em (1.4.8), decorrente da natureza antissimétrica do determinante de Slater, tem uma forma um tanto estranha e não possui uma interpretação clássica simples como o termo de Coulomb. Podemos, no entanto, escrever a equação de Hartree-Fock (1.4.8) como uma equação de autovalor

$$\left[h(1) + \sum_b 2\mathcal{J}_b(1) - \sum_b \mathcal{K}_b(1) \right] \varphi_a(1) = \varepsilon_a \varphi_a(1) \quad (1.4.13)$$

desde que introduzamos um operador de troca $\mathcal{K}_b(1)$, definido por seu efeito ao operar em um spin-orbital $\varphi_a(1)$,

$$\mathcal{K}_b(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \varphi_b^*(2) r_{12}^{-1} \varphi_a(2) \right] \varphi_b(1) \quad (1.4.14)$$

Isto deve ser comparado com o resultado anterior (1.4.12) para o operador de Coulomb,

$$\mathcal{J}_b(1)\varphi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \varphi_b^*(2) r_{12}^{-1} \varphi_b(2) \right] \varphi_a(1) \quad (1.4.15)$$

Operar com $\mathcal{K}_b(1)$ em $\varphi_a(1)$ envolve uma "troca" do elétron 1 pelo elétron 2 à direita de r_{12}^{-1} em (1.4.14) em relação a (1.4.15). Ao contrário do operador local de coulomb, o operador de troca é dito ser um operador não local, uma vez que não existe um potencial simples $\mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1)$ definido exclusivamente em um ponto local no espaço \mathbf{x}_1 . O resultado de operar com $\mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1)$ em $\varphi_a(\mathbf{x}_1)$ depende do valor de φ_a como é evidente a partir de (1.4.14). Não se poderia, por exemplo, plotar curvas do potencial de troca como se fosse possível para o potencial de coulomb. Para um elétron em φ_a os respectivos valores dos potenciais de coulomb e de troca \mathcal{J}_b e \mathcal{K}_b são apenas as integrais de coulomb e de troca [19], isto é,

$$\langle \varphi_a(1) | \mathcal{J}_b(1) | \varphi_a(1) \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_a \varphi_a^*(1) \varphi_a(1) r_{12}^{-1} \varphi_b^*(2) \varphi_b(2) = [aa | bb] \quad (1.4.16)$$

$$\langle \varphi_a(1) | \mathcal{K}_b(1) | \varphi_a(1) \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_a \varphi_a^*(1) \varphi_b(1) r_{12}^{-1} \varphi_b^*(2) \varphi_a(2) = [ab | ba] \quad (1.4.17)$$

1.4.3 O Operador de Fock

A equação de Hartree-Fock, tal como a escrevemos até esse ponto, é

$$\left[h(1) + \sum_b 2\mathcal{J}_b(1) - \sum_b \mathcal{K}_b(1) \right] \varphi_a(1) = \varepsilon_a \varphi_a(1) \quad (1.4.18)$$

Está na forma de autovalores. No entanto, o operador entre colchetes parece ser diferente para cada spin-orbital φ_a em que opera (por causa do somatório sobre $b \neq a$). Inspecionando (1.4.14) e (1.4.15) fica claro, no entanto, que

$$[\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \varphi_a(1) = 0 \quad (1.4.19)$$

Portanto, é possível adicionar esse termo a (1.4.18), eliminar a restrição no somatório e definir um operador \mathcal{F} que chamaremos de operador de Fock dado por

$$\mathcal{F}(1) = h(1) + \sum_b [2\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \quad (1.4.20)$$

de modo que as equações de Hartree-Fock se tornem

$$\mathcal{F}(1) |\varphi_a\rangle = \varepsilon_a |\varphi_a\rangle \quad (1.4.21)$$

Essa é a forma usual às equações de Hartree-Fock [15]. O operador de Fock $\mathcal{F}(1)$ é a soma de um operador Hamiltoniano nuclear $h(1)$ e um operador de potencial efetivo de um elétron chamado potencial Hartree-Fock $\nu^{HF}(1)$,

$$\nu^{HF}(1) = \sum_b \mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1) \quad (1.4.22)$$

Isto é,

$$\mathcal{F}(1) = h(1) + \nu^{HF}(1) \quad (1.4.23)$$

Às vezes, é conveniente escrever o potencial de troca [12] em termos de um operador \mathcal{P}_{12} , que, operando para a direita, troca o elétron 1 e o elétron 2. Assim

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_b(1)\varphi_a(1) &= \left[\int d\mathbf{x}_2 \varphi_b^*(2) r_{12}^{-1} \varphi_a(2) \right] \varphi_b(1) \\ &= \left[\int d\mathbf{x}_2 \varphi_b^*(2) r_{12}^{-1} \mathcal{P}_{12} \varphi_b(2) \right] \varphi_a(1) \end{aligned} \quad (1.4.24)$$

O operador de Fock é, assim, escrito, usando \mathcal{P}_{12} conforme

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(1) &= h(1) + \nu^{HF}(1) \\ &= h(1) + \sum_b \int d\mathbf{x}_2 \varphi_b^*(2) r_{12}^{-1} (1 - \mathcal{P}_{12}) \varphi_b(2) \end{aligned} \quad (1.4.25)$$

A equação de Hartree-Fock

$$\mathcal{F}(1) |\varphi_a\rangle = \varepsilon_a |\varphi_a\rangle \quad (1.4.26)$$

é uma equação de autovalores com os spin-orbitais como autofunções e a energia dos spin-orbitais como autovalores. As soluções exatas para essa equação integrodiferencial correspondem aos spin-orbitais da equação de Hartree-Fock. Na prática, só é possível resolver essa equação exatamente para os átomos. Em geral, introduz um conjunto de funções de base para a expansão dos spin-orbitais e resolve um conjunto de equações matriciais. Somente quando o conjunto de bases se aproxima da completude, ou seja, à medida que se aproxima do limite de Hartree-Fock, os spin-orbitais que se obtêm se aproximam dos spin-orbitais de Hartree-Fock. Enquanto (1.4.26) é escrita como uma equação linear de autovalor, podendo ser escrita como um equação de pseudo-autovalor uma vez que o operador de Fock tem uma dependên-

cia funcional, através dos operadores de Coulomb e de troca nas soluções $\{\varphi_a\}$ da equação de pseudo-autovalor. As equações de Hartree-Fock são equações não-lineares e também podem ser resolvidas por procedimentos iterativos[12].

Capítulo 2

Metodologia

2.1 O Método LCAO-MO

Quando trata-se de utilizar a equação de Hartree-Fock para cálculos atômicos, podemos afirmar que estamos lidando com um problema matemático relativamente simples, já que a simetria esférica nos átomos contribui para a simplificação dos cálculos [20]. No entanto, quando tentamos empregar a mesma técnica para o caso molecular os desafios são maiores, pois nas moléculas a simplificação adquirida devido à simetria central é perdida. Para lidar com o infortúnio da perda de simetria *C. C. J. Roothaan* em seu artigo de abril de 1951 [1] propõe a introdução de um conjunto conhecido de orbitais atômicos (ou funções atômicas) (\mathbf{AO}^1) para serem utilizados como funções de base no procedimento para a obtenção dos orbitais moleculares ($\mathbf{MO}'s^2$), $\{\varphi'_i\}$, estruturando-os matematicamente como uma combinação linear destes $\mathbf{AO}'s$. A abordagem de *Roothaan* é conhecida como método *LCAO-MO*³.

No método *LCAO-MO* para sistemas de camada fechada, os $\mathbf{MO}'s$ são designados na forma a seguir

$$\varphi_i = \sum_p \chi_p C_{pi}, \quad (2.1.1)$$

sendo que os $\chi_p's$ (*funções de base*) são AO's normalizados, que significa

$$\int \bar{\chi}_p \chi_p dv = 1 \quad (2.1.2)$$

¹Do inglês: *Atomic Orbitals*

²Do inglês: *Molecular Orbital*

³Do inglês: *Linear Combination of Atomic Orbitals*

em notação matricial temos:

$$\mathcal{X} = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m) \quad (2.1.3)$$

$$\mathcal{C}_i = \begin{bmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \vdots \\ C_{mi} \end{bmatrix} \quad (2.1.4)$$

$$\mathcal{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mn} \end{bmatrix} \quad (2.1.5)$$

o m representa o número de orbitais atômicos linearmente independentes utilizados em (2.1.1) para $m \geq n = \frac{N}{2}$, onde N é o número de elétrons do sistema.

Temos que a (2.1.1) pode ser escrita da seguinte forma

$$\varphi_i = \mathcal{X}\mathcal{C}_i \quad (2.1.6)$$

e

$$\phi = \mathcal{X}\mathcal{C}. \quad (2.1.7)$$

A (2.1.6) quando consideramos um orbital molecular φ_i específico, e a (2.1.7) ao considerarmos o conjunto completo de MO's.

Para a construção dos **MO's** ideais, ou seja, aqueles que correspondam ao estado fundamental na configuração de camada fechada, sendo dadas as funções de base (os **AO's**), ainda resta determinar o conjunto de coeficientes C_{pi} em (2.1.1) que minimizam o funcional energia eletrônica. Para tanto iremos definir \mathcal{M}_{pq} como o operador de uma partícula dado por

$$\mathcal{M}_{pq} = \int \chi_p^* \mathbf{M} \chi_q dv, \quad (2.1.8)$$

sendo que \mathbf{M} é a matriz quadrada dada por

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & \cdots & M_{1m} \\ M_{21} & M_{22} & \cdots & M_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ M_{m1} & M_{m2} & \cdots & M_{mm} \end{bmatrix} \quad (2.1.9)$$

O operador \mathcal{M}_{pq} é hermitiano, logo a matriz \mathbf{M} também é hermitiana, ou seja, $\overline{\mathcal{M}}_{pq} = \mathcal{M}_{qp}$, da mesma forma que $\mathbf{M}^* = \mathbf{M}$, onde \mathbf{M}^* é a matriz hermitiana conjugada da matriz \mathbf{M} . Além da matriz \mathbf{M} iremos definir a matriz das integrais de sobreposição, \mathbf{S} , para os orbitais χ_p e χ_q , cujos elementos são dados por

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dv. \quad (2.1.10)$$

Os orbitais moleculares devem satisfazer a condição de ortonormalização

$$\int \varphi_i^* \varphi_j dv = \delta_{ij} \quad (2.1.11)$$

de modo que na aproximação LCAO,

$$\int \varphi_i^* \varphi_j dv = \sum_{pq} C_{pi}^* C_{qj} \int \chi_p^* \chi_q dv = \sum_{pq} C_{pi}^* C_{qj} S_{pq} = \delta_{ij}, \quad (2.1.12)$$

na forma matricial é

$$\mathbf{C}^* \mathbf{S} \mathbf{C} = 1. \quad (2.1.13)$$

A densidade de carga no ponto r é definida por

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^n \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.1.14)$$

o fator 2 que aparece deve-se à dupla ocupação dos orbitais moleculares por dois elétrons com spin opostos. Em termos de orbitais atômicos,

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_i^n \sum_{pq} C_{pi}^* C_{qi} \chi_p^*(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{pq} \mathcal{P}_{pq} \chi_p^*(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.1.15)$$

onde

$$\mathcal{P}_{pq} = 2 \sum_i^n C_{pi}^* C_{qi} \quad (2.1.16)$$

é a matriz densidade.

Se n é o número de orbitais espaciais ocupados, em um sistema de camada fechada teremos $2n$ elétrons; portanto, a integral da densidade de carga em todo o espaço deve ser igual a $2n$:

$$\begin{aligned} \int \rho(\mathbf{r}) dv &= \sum_{pq} \mathcal{P}_{pq} \int \chi_p^*(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) dv \\ &= \sum_{pq} \mathcal{P}_{pq} S_{pq} = 2n \end{aligned} \quad (2.1.17)$$

com essas relações

$$\mathcal{H}_{ele}(1)\varphi_i(1) = \sum_q \mathcal{H}_{ele}(1)C_{qi}\chi_q(1) \quad (2.1.18)$$

$$J_k(1)\varphi_i(1) = \sum_{\lambda\sigma\nu} C_{\lambda k}^* C_{\sigma k} C_{\nu i} \left[\int \chi_{\lambda}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_{\sigma}(2) d\tau_2 \right] \chi_{\nu}(1) \quad (2.1.19)$$

$$K_k(1)\varphi_i(1) = \sum_{\lambda\sigma\nu} C_{\lambda k}^* C_{\sigma k} C_{\nu i} \left[\int \chi_{\lambda}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_{\nu}(2) d\tau_2 \right] \chi_{\sigma}(1) \quad (2.1.20)$$

$$\begin{aligned} F(1)\varphi_i(1) &= \sum_{\nu} \mathcal{H}_{ele}(1)C_{\nu i}\chi_{\nu}(1) \\ &+ \sum_{k\lambda\sigma\nu} C_{\lambda k}^* C_{\sigma k} C_{\nu i} \left\{ 2 \left[\int \varphi_{\lambda}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_{\sigma}(2) d\tau_2 \right] \chi_{\nu}(1) \right. \\ &- \left. \left[\int \chi_{\lambda}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_{\nu}(2) d\tau_2 \right] \varphi_{\sigma}(1) \right\} \\ &= \sum_{\nu} \varepsilon_i C_{\nu i} \chi_{\nu}(1). \end{aligned} \quad (2.1.21)$$

A equação (2.1.21) é a equação de Hartree-Fock na forma LCAO. Vamos introduzir a notação

$$\langle \chi_{\mu}(1)\chi_{\lambda}(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \chi_{\nu}(1)\chi_{\sigma}(2) \rangle \equiv \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad (2.1.22)$$

em que a convenção é colocar funções referentes ao mesmo elétron no mesmo braket e colocar os conjugados complexos no lado esquerdo de cada braket. A equação (2.1.22) implica em

$$\begin{aligned} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle &= \langle \lambda\sigma | \mu\nu \rangle, \\ \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle &= \langle \nu\mu | \sigma\lambda \rangle^*. \end{aligned} \quad (2.1.23)$$

Ao multiplicar os dois lados de (2.1.21) por $\varphi_{\mu}^*(1)$ e integrar sobre as coordenadas do elétron (1) obtemos

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} C_{\nu i} \hat{H}_{\mu\nu} + \sum_{k\lambda\sigma\nu} C_{\lambda k}^* C_{\sigma k} C_{\nu i} [2 \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle] &= \\ &= \sum_{\nu} \varepsilon_i C_{\nu i} S_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (2.1.24)$$

na qual

$$\hat{H}_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(1) | \mathcal{H}_{ele}(1) | \chi_{\nu}(1) \rangle, \quad (2.1.25)$$

ou inserindo a matriz densidade

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} C_{\nu i} \hat{H}_{\mu\nu} + \sum_{k\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle \right] &= \\ &= \sum_{\nu} \varepsilon_i C_{\nu i} S_{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (2.1.26)$$

Finalmente, escrevendo

$$F_{\mu\nu} = \hat{H}_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle \right] \quad (2.1.27)$$

as equações de Hartree-Fock na forma compacta

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad (2.1.28)$$

ou, em notação matricial,

$$(\mathbf{F} - \varepsilon \mathbf{S}\mathbf{C}) = 0 \quad (2.1.29)$$

onde ε é uma matriz diagonal cujos os elementos ε_i são as energias orbitais. O conjunto de equações homogêneas (2.1.28) ou (2.1.29) terá solução não trivial somente quando

$$\det | F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu} | = 0. \quad (2.1.30)$$

Fica evidente que a aproximação LCAO converteu as equações diferenciais originais (**Hartree-Fock**) em equações algébricas (**Roothaan**). Essa é uma simplificação bastante significativa já que sem a mesma é praticamente impossível calcular os orbitais moleculares credíveis para moléculas, *exceto as mais simples*. As equações de Roothaan (*também conhecidas como equações LCAO-SCF*) são as equações básicas da teoria do orbital molecular.

A energia total para um sistema de camada fechada

$$E = 2 \sum_i H_i + \sum_{ik} [2J(i, k) - K(i, k)]. \quad (2.1.31)$$

Na aproximação LCAO, temos

$$H_i = \langle \varphi_i(1) | \mathcal{H}_{ele}(1) | \varphi_i(1) \rangle = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \hat{H}_{\mu\nu} \quad (2.1.32)$$

$$J(i, k) = \langle \varphi_i(1)\varphi_k(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_i(1)\varphi_k(2) \rangle = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} C_{\mu i}^* C_{\lambda k}^* C_{\nu i} C_{\sigma k} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad (2.1.33)$$

$$K(i, k) = \langle \varphi_i(1)\varphi_k(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_k(1)\varphi_i(2) \rangle = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} C_{\mu i}^* C_{\lambda k}^* C_{\nu i} C_{\sigma k} \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle. \quad (2.1.34)$$

Substituindo em (2.1.31) a expressão para a energia torna-se

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\mu\nu} \mathcal{P}_{\mu\nu} \hat{H}_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \mathcal{P}_{\mu\nu} \mathcal{P}_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \mathcal{P}_{\mu\nu} (\hat{H}_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}). \end{aligned} \quad (2.1.35)$$

O desenvolvimento anterior baseou-se no Hamiltoniano (1.2.1) que, além dos operadores de energia cinética, consiste inteiramente de interações Coulombianas. No caso dos átomos, também é necessário considerar as interações spin-órbita cuja importância às interações Coulombianas depende do número atômico do átomo.

2.2 Bases Atômicas

Na Seção anterior vimos que os **MO's** que minimizam o funcional eletrônico expresso na equação (2.1.35) segundo [1] podem ser reescritos como uma combinação linear dos **AO's**, centrados nos átomos e o conjunto desses **AO's** chamamos de **base atômica**. A impecabilidade nos cálculos de estrutura eletrônica a nível *HF* está relacionada a seleção da base atômica que melhor representará os orbitais dos átomos e das moléculas de interesse. Felizmente os pesquisadores que trabalham com física atômica e molecular tem à sua disposição uma abundância de bases atômicas [21]. Mesmo com a diversidade de bases atômicas sua escolha deve seguir alguns parâmetros [22]:

- (i) Uma determinada propriedade poderá justificar a adequação do método computacional, melhorando o grau de precisão e a confiabilidade dos resultados.
- (ii) A base atômica deve possibilitar que os *LCAO-MO's* forneçam resultados o mais próximos possíveis dos resultados experimentais.
- (iii) Fatores como custo e viabilidade computacional podem indicar o quanto determinado conjunto de bases atômicas é adequado para determinado sistema.

Seguindo os parâmetros acima, a aceitação de um conjunto de base deve ser guiada por considerações de precisão desejada nos resultados e nos custos computacionais, para isso torna-se imperativo que informações suficientes estejam disponíveis para que uma escolha satisfatória seja possível. No tocante ao custo computacional, existe um grande empenho na pesquisa em pequenos conjuntos de base (*base mínima*), já que o tempo de computador necessário para algumas partes de um cálculo *ab initio* dependente do número de funções da base.

2.2.1 Orbitais do tipo Slater - STO

Orbitais do tipo Slater centrados em \mathbf{R}_A são definidos como

$$\phi^{SF}(\zeta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = C_n r^{n-1} e^{-\zeta|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}. \quad (2.2.1)$$

Onde ζ é o *expoente orbital de Slater*, n corresponde ao número quântico principal nos orbitais do tipo hidrogenóide e C_n é um fator de normalização:

$$C_n = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} \quad (2.2.2)$$

Slater originalmente introduziu os **STO's** como aproximação aos orbitais atômicos, sendo n e ζ escolhidos por regras empíricas. Entretanto, é mais razoável analisar os expoentes como parâmetros variacionais adicionais que levam a valores finais otimizados [23].

As principais vantagens dos STO's são seu comportamento de curto e longo alcance, sua descrição flexível das funções de onda aproximadas e na representação das propriedades físicas dos átomos. Não obstante, ao lidarmos com moléculas, os STO's não são tão funcionais devido às integrais com muitos centros (*multicêntricas*), o que torna a solução numérica árdua. Em cálculos moleculares, é geralmente preferível ajustar tais funções em termos (*como combinações*) de outras.

2.2.2 Funções do tipo Gaussiana - GTF

Funções Gaussianas centradas em \mathbf{R}_A são definidas como

$$\phi^{GF}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = C_n r^{n-1} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|^2}. \quad (2.2.3)$$

Sendo α o *expoente orbital Gaussiano* e C_n um fator de normalização:

$$C_n = \left[\frac{2^{2n}(n-1)!}{(2n-1)} \left(\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{\pi} \right)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (2.2.4)$$

Boys [24] e seu grupo de pesquisa, no artigo de agosto de 1949, propõem um método utilizando funções do tipo Gaussianas ⁴(**GTFs**)⁵ para obtenção de soluções numéricas de funções de onda eletrônica para os estados estacionários de átomos e moléculas.

Trabalhar com GTFs apresenta vantagem, pois a combinação linear de diversas funções gaussianas pode ser representada por apenas uma função gaussiana, esse processo recebe o nome de contração. Essa propriedade faz-se relevante, visto que é necessário um número bastante significativo de funções gaussianas para descrever de forma mais eficaz certos pontos do espaço. No caso de cálculos moleculares, as primitivas gaussianas são contraídas, funções contraídas são denominadas (**CGTF**)⁶. A utilização de gaussianas contraídas como aproximação para orbitais atômicos, ou seja, determinada combinação linear destas funções que terão expoentes e coeficientes fixos sendo usadas como uma função de base, foi apresentada a partir do trabalho de Clementis [25] e Whitteng [26]. A expressão contração, neste caso, significa que as funções

⁴As funções Gaussianas também são conhecidas como funções primitivas.

⁵Acrônimo para Gaussian type functions.

⁶Acrônimo para Contracted Gaussian Type functions.

básicas das moléculas passaram a ser gaussianas não individuais, mas sim combinações lineares de primitivas fixas.

A quantidade de primitivas gaussianas imprescindíveis para obter uma CGTO que forneça precisão comparável a dos STO's não é tão extensa quanto acreditava-se inicialmente, por exemplo, 4 Gaussianas são necessárias para a obtenção da energia correta (exata) para o átomo de hidrogênio. Ao comparar-se os conjuntos de bases STO e Gaussiana em cálculos de propriedades moleculares, Carsky e Urban [27] e Rosenberg e Shavitt [28] encontraram valores similares com conjuntos de base de tamanho semelhantes.

Mesmo uma pequena redução no tamanho do conjunto de bases pode resultar em uma enorme economia computacional. Como a quantidade de tempo de computador em questão pode ser medida em dias, há um grande interesse em encontrar conjuntos de bases menores que produzam resultados equivalentes aos de maior porte.

2.2.3 Base Mínima: STO-NG

Quando utilizamos a denominação *base mínima* estamos nos referindo a bases atômicas que possuem o número mínimo de funções imprescindíveis para obtenção dos orbitais ocupados em um átomo caracterizado na aproximação Hartree-Fock. Ordinariamente as bases mínimas são formadas de funções que são combinações lineares de funções Gaussianas compostas para serem próximas das funções de Slater. Bases construídas com essas especificações são conhecidas pelo acrônimo **STO- N^r G**. É possível que o conjunto de base mais usado ao longo dos anos seja o STO⁸-3G. Pople e seus colaboradores desenvolveram a base mínima STO-3G. A princípio foi formulada para os elementos da primeira linha [23], sendo em seguida expandida aos elementos da segunda linha [29], terceira linha [30] e da quarta linha [31]. Também foi empregada aos elementos da primeira e da segunda linha dos metais de transição [32].

Os números mínimos de funções necessárias para descrever os elementos da primeira linha são:

- (1) *H* e *He* uma função, *1s*.
- (2) *Li* e *Be* duas funções, *1s* e *2s*.
- (3) *B*, *C*, *N*, *O*, *F* e *Ne*, cinco funções *1s*, *2s*, *2p_x*, *2p_y* e *2p_z*.

Um dos aspectos mais versáteis dessa base, não é só o número menor de funções utilizadas,

⁷N indica o número de Funções Gaussianas utilizadas na base.

⁸Acrônimo para Slater-Type Orbital

mas também sua eficácia na conjectura (predição) das geometrias. Pople [33] menciona que os resultados obtidos para comprimentos de ligação AH em cálculos *ab initio* usando bases STO-3G tem um desvio médio absoluto de aproximadamente de 0,030 Å dos resultados experimentais para moléculas que apresentam H, C, N, O e F em sua composição.

2.2.4 Outras bases atômicas

Como visto acima, as bases mínimas fornecem um conjunto mínimo de orbitais atômicos para descrever os orbitais ocupados em um átomo. Dessa forma, os resultados obtidos com tais bases podem não ser tão precisos quanto desejado. No entanto, esse conjunto pode ser suplementado com primitivas difusas adicionais e com funções de maior momento angular. Para descrever uma grande quantidade de propriedades da molécula, é necessário inserir muitas funções, o que acarreta um alto custo, funções especiais só precisam ser usadas quando uma propriedade específica é ambicionada. Como exemplos de bases "melhores", temos as bases *Double Zeta* e *Double Zeta com funções de Polarização*.

Base Double Zeta: 4-31G

Um conjunto de base mínima tem flexibilidade variacional bastante limitada, particularmente se os expoentes não forem otimizados. O primeiro passo na direção da melhoria do conjunto de bases mínimas, foi o uso de duas funções para cada uma das funções básicas mínimas [16], bases com tal característica são chamadas de base *Double Zeta*. Na sua construção original os melhores expoentes orbitais das duas funções estão ligeiramente acima e ligeiramente abaixo do expoente ótimo da função de base mínima. Isso possibilita expansão ou contração efetiva das funções da base pela variação de parâmetros lineares em vez de expoentes não-lineares, ou seja, os valores obtidos para esses coeficientes após a otimização que irão ponderar os comportamentos denso ou difuso, de acordo com a exigência do ambiente molecular de que o orbital efetivo seja expandido ou contraído. Além disso, um grau extra de anisotropia é permitido em relação a uma base STO-3G, pois, por exemplo, os orbitais *p* em diferentes direções podem ter tamanhos efetivamente diferentes.

Na base 4-31G, duplicamos as funções de valência e mantemos uma única função para cada orbital da camada interna. Dessa forma, vê-se que ela não é exatamente uma base *Double Zeta*. A justificativa para usar tal procedimento está no fato das camadas internas contribuírem pouco para a maioria das propriedades da molécula e geralmente variam pouco de molécula para molécula. Para os primeiros elementos da Tabela Periódica, a base 4-31G consiste então

em 2 funções para **H** e **He**, 9 funções do **Li** até o **Ne**, 13 funções do **Na** até o **Ar**. Para o hidrogênio as funções contraídas são:

$$\chi'_{1s}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 d'_{i,1s} g_{1s}(\alpha'_{i,1s}, \mathbf{r}) \quad (2.2.5)$$

$$\chi''_{1s}(\mathbf{r}) = g_{1s}(\alpha''_{i,1s}, \mathbf{r}) \quad (2.2.6)$$

$$g_{1s}(\alpha, \mathbf{r}) = \left(\frac{8\alpha^3}{\pi^3} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha r^2} \quad (2.2.7)$$

Temos que, $\alpha'_{i,1s}$ e $\alpha''_{i,1s}$ são os expoentes de contração, $d'_{i,1s}$ o coeficiente de contração e g_{1s} representa a função gaussiana $1s$ normalizada. Para o hidrogênio são utilizadas quatro funções gaussianas do tipo s para representar o orbital $1s$, onde a função externa χ''_{1s} não é contraída e a função χ'_{1s} é uma contração de 3 gaussianas. O acrossílabo 4-31G implica que as funções de camadas internas são contrações de quatro gaussianas, enquanto as funções de base de valência duplicadas são formadas por contrações de três gaussianas (*a função interna*) e uma gaussiana (*a função externa*).

Conjuntos de Base Polarizada: 6 – 31G* e 6 – 31G**

O primeiro passo além das bases do tipo *Double Zeta* envolve o acréscimo de funções de polarização, isto é, adicionando funções do tipo d aos átomos da primeira linha, do **Li** até o **F** e funções do tipo p para o **H** e **He**. Para ver por que estas são chamadas de funções de polarização, considere o átomo de hidrogênio. A função de onda exata para o átomo de hidrogênio isolado é apenas o orbital $1s$. Se o átomo de hidrogênio é colocado em um campo elétrico uniforme a nuvem eletrônica é atraída para a direita do campo elétrico, e a distribuição de carga sobre o núcleo torna-se assimétrica, ou seja, polarizada. A solução de menor ordem para este problema é uma mistura do orbital original e uma função do tipo p , ou seja, um orbital híbrido. Um átomo de hidrogênio em uma molécula experimenta um campo elétrico similar, mas não uniforme, devido a sua geometria não esférica. Adicionando funções de polarização, isto é, funções do tipo p , a uma base para o **H**, incorporamos esse feito. De um modo semelhante as funções do tipo d , que não estão ocupadas nos átomos da primeira linha, desempenham o papel das funções de polarização para os átomos do **Li** até o **F**.

Os conjuntos de base 6 – 31G* e 6 – 31G** assemelham-se ao conjunto de base 4 – 31G com funções de base tipo d adicionadas aos átomos pesados (*) ou funções do tipo p adicionadas ao hidrogênio (**). A hierarquia nos conjuntos de base é, **STO – 3G**, **4 – 31G**, **6 – 31G*** e **6 – 31G****. Adicionar funções de polarização aos átomos pesados é mais importante do que

adicionar funções de polarização ao hidrogênio.

Os conjuntos de base $\mathbf{6} - \mathbf{31G}^*$ e $\mathbf{6} - \mathbf{31G}^{**}$ são formados pela adição de funções de polarização para uma base $\mathbf{6} - \mathbf{31G}$. A forma das contrações $\mathbf{6} - \mathbf{31G}$ é idêntica para aquelas da base $\mathbf{4} - \mathbf{31G}$, exceto as funções da camadas externa (*somente para o Li até o F*) que tornam uma contração de seis funções gaussianas ao invés de quatro. Na otimização $\mathbf{6} - \mathbf{31G}$, as funções de valência não são idênticas às da base $\mathbf{4} - \mathbf{31G}$, mas são muito semelhantes. Os conjuntos de bases $\mathbf{6} - \mathbf{31G}$ e $\mathbf{4} - \mathbf{31G}$ dão resultados quase idênticos para propriedades de valência, embora a base $\mathbf{6} - \mathbf{31G}$ ofereça energias mais baixas, devido à melhoria na camada interna.

2.3 Métodos Estocásticos

Métodos que designam valores não fixos (aleatórios) a um conjunto de variáveis das quais uma não depende da outra, são caracterizados como métodos estocásticos. Tais métodos também são empregados nas situações em que deseja-se determinar os extremos (máximo ou mínimo) de uma função. Em um sistema de simulações estatísticas, o procedimento dos métodos estocásticos baseia-se na outorga de valores aleatórios a um conjunto de variáveis independentes, \mathbf{C} , sendo que ocorrerá em cada ciclo \mathbf{t} do processo a geração aleatória de \mathbf{C}_t . Ao fim do procedimento teremos a otimização direta do funcional, chamado **função custo**⁹, sem a necessidade de resolução de equações de condição necessária (equações utilizadas na obtenção de extremos de um dado problema).

Os métodos estocásticos evidenciam como principal característica o fato de que os valores das variáveis independentes, ou seja, as variáveis geradas no t -ésimo ciclo, dependem dos valores das variáveis gerados no ciclo anterior, logo,

$$\mathbf{C}_t = \mathbf{C}_{t-1} + \Delta\mathbf{C}_{t-1}, \quad (2.3.1)$$

onde $\Delta\mathbf{C}_{t-1}$ é um incremento gerado aleatoriamente [34]. Ressaltaremos como exemplos de métodos estocásticos, os métodos: *Monte Carlo*, *Simulated Annealing* e *Generalized Simulated Annealing*.

2.3.1 O método Monte Carlo - MC

Um dos primeiros procedimentos estocásticos utilizados em problemas de interesse da Física foi o método Monte Carlo (MC). Este método foi apresentado por **J. E. Mayer**, **Metropolis** e **Ulam** [35], de forma separada e independente. Mayer utilizou-o para o estudo dos líquidos,¹⁰ enquanto Metropolis e Ulam o implementaram para finalidades mais gerais. Metropolis e colaboradores [36] descrevem o método **Monte Carlo** para cálculo de *integrais multidimensionais* da seguinte forma:

- (i) sorteia-se aleatória e equiprovavelmente uma dentre as possíveis configurações do sistema estudado, ou seja, coloca-se as N partículas do sistema em posições aleatórias;

⁹Nesse trabalho, a função custo é dada pela equação (2.1.31)

¹⁰Citação do artigo de Metropolis - referência [36]

- (ii) calcula-se a energia, E , do sistema;
- (iii) dá-se a essa configuração o peso $e^{-E/k_B T}$.

O método **Monte Carlo** não é eficiente para tratar problemas com partículas de densidades altas [36], pois em muitos casos o valor de E é alto e $e^{-E/k_B T} \rightarrow 0$. Para contornar esse inconveniente, um procedimento, conhecido como método de Metropolis [36], foi alvitado. O método de **Metropolis** consiste em:

- (1) sortear configurações com energias E e probabilidades de ocorrência ponderadas pela função de distribuição $e^{-E/k_B T}$;
- (2) é dada a cada configuração, o mesmo peso nos cálculos das propriedades.

No método de Metropolis, diferente do método Monte Carlo, não sortea as configurações de forma equiprovável e nem se atribui posteriormente, a cada uma um peso distinto $e^{-E/k_B T}$.

2.3.2 O método Simulated Annealing - SA

O método de Metropolis [36] foi modificado por Kirkpatrick e colaboradores [8, 9]. A proposta de Kirkpatrick constitui-se em um método de otimização global baseado em uma busca estocástica, tal método é conhecido como **Simulated Annealing**. Uma das principais diferenças do SA para o método de Metropolis é que Kirkpatrick e colaboradores [8, 9] inserem um parâmetro de controle designado como *temperatura* (T) que tem a mesma dimensão da *função custo*, logo, fora do contexto da *Termodinâmica*. No SA, a regra que define a aceitação ou não de mínimos ou máximos locais ocorre de forma análoga ao de Metropolis, através de uma função de probabilidade de aceitação A_{acc} . Entretanto, a variável T depende de t , que enumera os ciclos do processo de interação.

No SA temos uma função de distribuição de visitação g responsável por gerar aleatoriamente a cada ciclo do processo os conjuntos de variáveis independentes, C . Tanto A_{acc} quanto g dependem de t por intermédio de $T(t)$.

O **Simulated Annealing** pode ser classificado em *Classic Simulated Annealing - CSA*, quando sua função de distribuição de visitação g for uma função gaussiana, ou seja,

$$g(\Delta C) \propto e^{-(\Delta C)^2/T(t)} \quad (2.3.2)$$

ou **Fast Simulated Annealing - FSA**, modificação implementada por Szu e Hartley [10], quando sua função de distribuição de visitação g for do tipo *Cauchy-Lorentz*¹¹, isto é:

$$g(\Delta C) \propto \frac{T(t)}{[T(t)^2 + |\Delta C|^2]^{\frac{D+1}{2}}} \quad (2.3.3)$$

onde ΔC é o incremento em C .

2.3.3 O método Generalized Simulated Annealing - GSA

Tsallis e Stariolo [11] propuseram uma técnica que generaliza as funções g , A_{acc} e T dos mecanismos **CSA** e **FSA** utilizando os parâmetros independentes q_a e q_v . O método de Tsallis e Stariolo é chamado de **Generalized Simulated Annealing - GSA** [11]. O GSA utiliza uma função de distribuição de visitação dada da seguinte forma:

$$g_{q_v}(\Delta C) = \left(\frac{q_v - 1}{\pi}\right)^{D/2} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q_v - 1} + \frac{D-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q_v - 1} - \frac{1}{2}\right)} \frac{[T_{q_T}(t)]^{-\frac{D}{3-q_v}}}{\left\{1 + (q_v - 1) \frac{(\Delta C)^2}{[T_{q_T}(t)]^{\frac{2}{3-q_v}}}\right\}^{\frac{1}{q_v - 1} + \frac{D-1}{2}}} \quad (2.3.4)$$

onde D é a dimensão do espaço de visitação. A função de aceitação A_{acc} e a função temperatura T são definidas respectivamente como

$$A_{acc} = \left[1 + (q_a - 1) \frac{(E(C)_{t+1} - E(C)_t)}{T_{q_T}(t)}\right]^{-\frac{1}{q_a - 1}} \quad (2.3.5)$$

$$T_{q_T} = T_0 \frac{2^{q_T - 1} - 1}{(1 + t)^{q_T - 1} - 1} \quad (2.3.6)$$

Substituindo $q_a = 1$ e $q_v = 1$ e 2 , nas equações 2.3.5 e 2.3.6 obteremos, respectivamente, as equações do **CSA** e do **FSA** como casos particulares dessas condições (ver o Apêndice A).

2.3.4 O método HF^{Gauss} - GSA

O HF^{Gauss} - GSA é um procedimento iterativo para obtenção do mínimo global do funcional energia eletrônica para o problema **UHF**. [34]. No HF^{Gauss} - GSA as variáveis utilizadas para otimização do funcional energia eletrônica são os coeficientes **LCAO-MO**, equação 2.1.5 e os coeficientes e expoentes das funções gaussianas, C_n , na equação 2.2.4 e α , na equação

¹¹Função de distribuição da forma de uma lorentziana com uma função característica de Cauchy.

2.2.3. A inclusão dessas últimas torna necessário o cálculo das integrais atômicas em cada ciclo do processo iterativo.

Em relação ao **GSA** original [11], podemos identificar as seguintes particularidades para o **HF^{Gauss} - GSA**.

- (i) Uso de um parâmetro a mais, q_T que será utilizado para controlar a função temperatura T , já que no **GSA** original a função T é controlada pelo parâmetro q_v . Como pode ser visto na referência [34], o uso de parâmetros distintos pode levar a acelerar a convergência.
- (ii) Uso de condições de vínculo, ou seja, condições subsidiárias na estrutura do algoritmo. Ela aparece no momento em que ortonormalizamos os coeficientes **LCAO** (*lembrando que o sorteio "aleatório" não garante essa ortonormalização*)

Capítulo 3

Resultados e Discussões

3.1 Introdução

Neste capítulo é apresentada a nova base Double Zeta gerada com o algoritmo $HF^{\text{Gauss-GSA}}$ e um conjunto de resultados obtidos com essa nova base para alguns sistemas moleculares formados com átomo de Boro. É apresentado também, para fins comparativos, um conjunto de resultados obtidos utilizando a base Double Zeta disponível na literatura.

Na Seção 3.2 são apresentadas curvas de contorno da energia obtida em função dos parâmetros q_V e q_T utilizados no algoritmo $HF^{\text{Gauss-GSA}}$. É apresentada também a nova base atômica obtida com esse método e a energia do estado fundamental HF para o sistema atômico estudado. Na Seção 3.3 a nova base atômica é utilizada para gerar curvas de energia *versus* distância interatômica dos sistemas BH e B_2 . Na Seção 3.4 são apresentadas múltiplas soluções para o sistema BH .

Adotou-se o seguinte critério de parada para o processo iterativo $HF^{\text{Gauss-GSA}}$: declara-se convergência se a diferença entre o valor de energia atual e o menor valor de energia obtido anteriormente durante o processo for menor do que um valor previamente estabelecido (ΔE) para um certo número de passos consecutivos ($nstop$). Todos os cálculos foram realizados em unidades atômicas. Foram usados, para o $HF^{\text{Gauss-GSA}}$, $\Delta E = 10^{-10}$ Hartree e $nstop = 15$. Para determinar as múltiplas soluções HF empregadas nos cálculos $MRHF$ utilizou-se uma precisão de 10^{-10} na matriz densidade.

Todas as energias apresentadas nas tabelas e figuras são as energias totais (energia eletrônica mais energia de repulsão nuclear).

3.2 Bases Atômicas Double-Zeta

Dado o elevado número de variáveis presentes neste problema e a forma funcional da dependência entre elas, a convergência do algoritmo para o mínimo global tem mostrado ser uma difícil tarefa. Para obtê-la, mostrou-se necessário realizar uma série de cálculos usando diferentes pares de valores dos parâmetros q_V e q_T . Nas Figuras 3.1 a 3.7 são apresentadas curvas de contorno da energia total do sistema (após 5 milhões de ciclos) em função dos parâmetros q_V e q_T . Estas curvas são úteis para fornecer alguma pista de como o algoritmo se comporta em diferentes situações.

O conjunto de coeficientes, \mathbf{d} , e os expoentes, α , que forneceu a menor energia foi escolhido para compor a nova base DZ . Esse conjunto é apresentado na Tabela 3.1. A correspondente energia atômica HF obtida com o $HF^{\text{Gauss}}-GSA$ é mostrada na Tabela 3.2. A fim de comparação, a energia obtida com a base DZ padrão é também mostrada na Tabela 3.2.

Vê-se na Tabela 3.2 que o resultado obtido com a nova base atômica DZ fornece um valor de energia praticamente idêntico à aquela obtido utilizando-se a base atômica DZ encontrada na literatura.

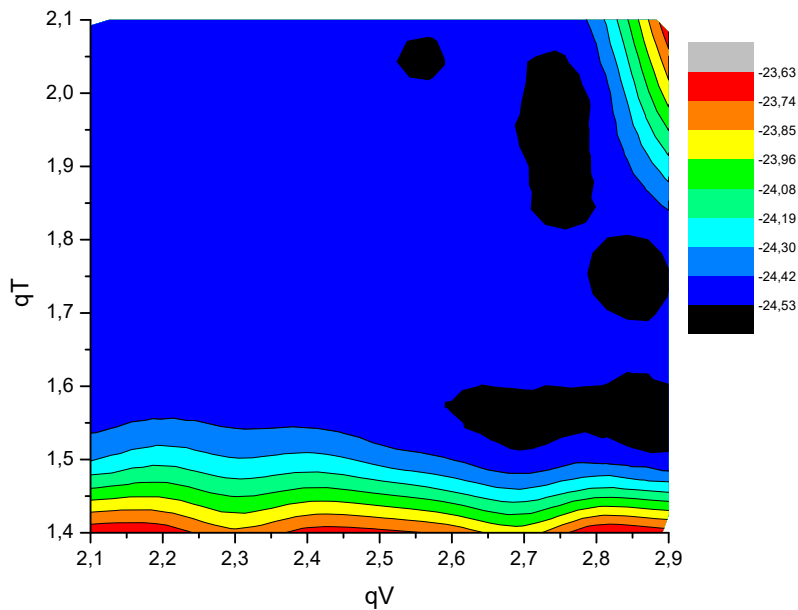


Figura 3.1: Energia Total x (q_v, q_T) para o átomo de Boro. Resultados obtidos através da otimização dos primeiros expoentes, \mathbf{d} , e coeficiente, α . Com $q_A = 2.8$ e $T = 100$.

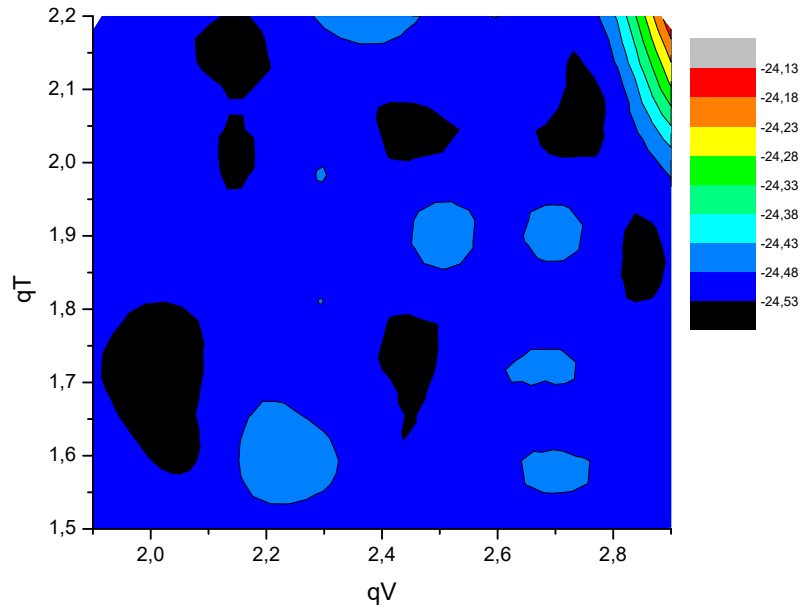


Figura 3.2: Energia Total x (q_v, q_T) para o átomo de Boro. Resultados obtidos através da otimização dos expoentes, \mathbf{d} , e coeficientes, α , 1, 2 e 11. Com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.

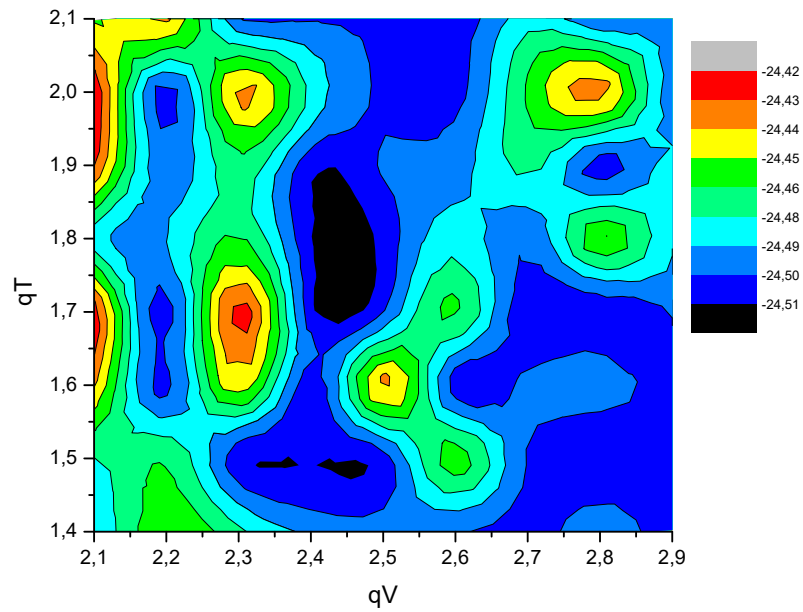


Figura 3.3: Energia Total x (q_v, q_T) para o átomo de Boro. Resultados obtidos através da otimização dos expoentes, \mathbf{d} , e coeficientes, α , 1, 2 e 15. Com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.

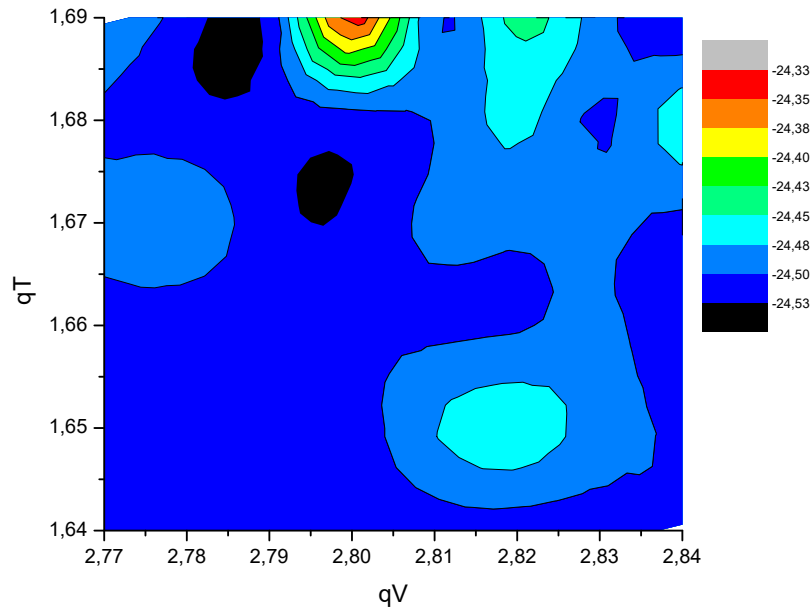


Figura 3.4: Energia Total x (q_v, q_T) para o átomo de Boro. Resultados obtidos através da otimização dos expoentes, \mathbf{d} , e coeficientes, α , 1, 2, 3 e 8. Com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.

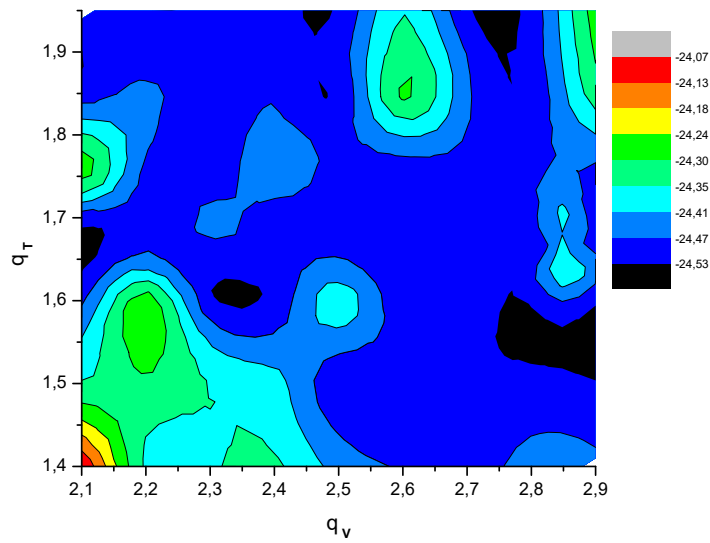


Figura 3.5: Energia Total x (q_v, q_T) para o átomo de Boro. Resultados obtidos através da otimização dos expoentes, \mathbf{d} , e coeficientes, α , 1, 2, 3 e 11. Com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.

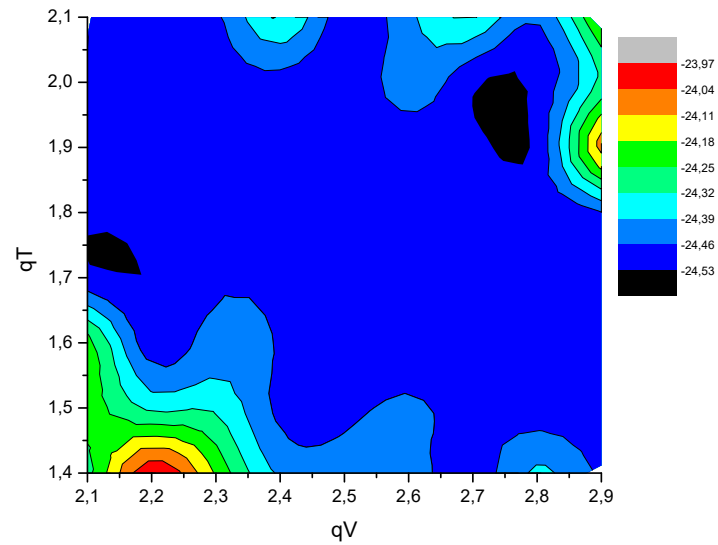


Figura 3.6: Energia Total x (q_v, q_T) para o átomo de Boro. Resultados obtidos através da otimização dos expoentes, \mathbf{d} , e coeficientes, $\alpha_1, 2, 3, 4$ e 11 . Com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.

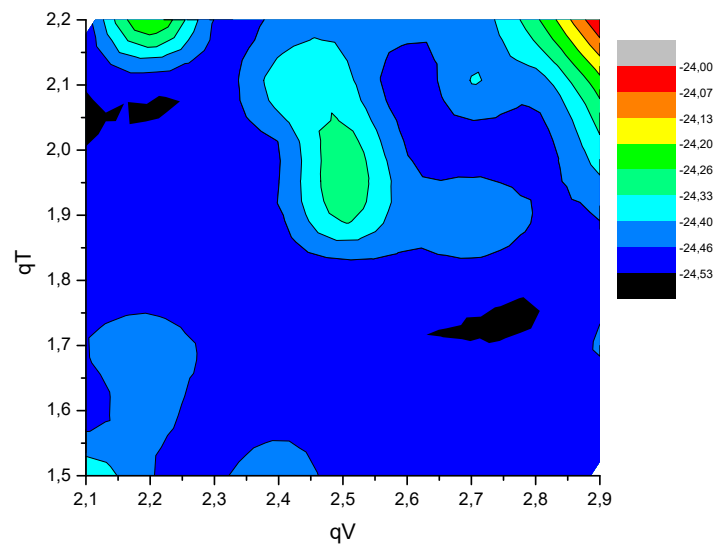


Figura 3.7: Energia Total x (q_v, q_T) para o átomo de Boro. Resultados obtidos através da otimização dos expoentes, \mathbf{d} , e coeficientes, $\alpha_1, 2, 3, 4, 11$ e 12 . Com $A_{acc} = 0.0$ e $T = 100$.

Uma análise das curvas de contorno apresentadas nas Figuras 3.1 - 3.7 nos mostra que não existe um único par de parâmetros (q_V, q_T) que permite chegar ao mínimo do funcional energia eletrônica. Além disso, observamos também que valores dos pares (q_V, q_T) considerados bons para um dado conjunto de variáveis, podem não ser bons para um outro conjunto. Isso significa que, mesmo utilizando o mesmo funcional, não é possível determinar um conjunto de valores ideais para o par (q_V, q_T) .

Na Tabela 3.1 é apresentado o conjunto de expoentes e coeficientes que forneceram o melhor valor de energia. Este conjunto foi obtido na otimização dos expoentes e coeficientes número 1, 2, 3, 4, 11 e 12, utilizando $q_V = 2, 10$ e $q_T = 2, 00$.

Tabela 3.1: Coeficientes e expoentes da base *DZ* para o átomo de Boro

	Expoentes	Coeficientes
<i>1s</i>	2780, 89381214	0, 00128278
	416, 38283157	0, 01001725
	94, 27157200	0, 04887214
	27, 77360991	0, 15946283
	9, 37600000	0, 36289412
	3, 40600000	0, 43358215
<i>2s</i>	1, 30600000	0, 14008205
	3, 40600000	-0, 17932995
<i>2s</i>	0, 32450000	1, 06259369
	0, 10220000	1, 00000000
<i>2p</i>	11, 33801231	0, 01801604
	2, 42889519	0, 11041880
	0, 68360000	0, 38307184
	0, 21340000	0, 64789473
<i>2p</i>	0, 07011000	1, 00000000

A energia obtida com esses coeficientes é apresentada na Tabela 3.2. Na mesma tabela é apresentada a energia obtida utilizando a base *DZ* tradicional.

Tabela 3.2: Energia obtida em cálculos *DZ* para o átomo de Boro

Base usada	<i>DZ</i> Nova	<i>DZ</i> Tradicional
Energia Total	-24, 52657912	-24, 52660145

Observe que a energia obtida com a nova base é ligeiramente maior do que a obtida com a base tradicional (uma diferença de $2, 23 \times 10^{-5}$ *hartrees*, ou seja, uma discrepância da ordem de

0,000001%). O fato do algoritmo HF^{Gauss} - GSA não ter encontrado uma nova base atômica que fornecesse energia mais baixa que aquela fornecida pela base tradicional indica que a base tradicional para o Boro já encontra-se otimizada. Comportamento diferente do que ocorreu com as bases DZ tradicionais dos átomos de Lítio e Berílio, as quais se mostraram não otimizadas, no que refere à energia eletrônica, fornecendo energias maiores do que as obtidas com as respectivas bases otimizadas com o algoritmo HF^{Gauss} - GSA [37].

3.3 Curvas de energia HF versus distância interatômica

Nesta seção, apresentamos nas Figuras 3.8 - 3.10 curvas de energia HF versus a distância interatômica para o sistema molecular BH . Os cálculos foram realizados utilizando o algoritmo $UHF\text{-}GSA$ ¹ [4, 5] com a base DZ otimizada pelo algoritmo HF^{Gauss} -GSA e a base DZ tradicional disponível na literatura. Foram realizados cálculos com a multiplicidade de spin igual a 1 (Figura 3.8), igual a 3 (Figura 3.9) e igual a 5 (Figura 3.10).

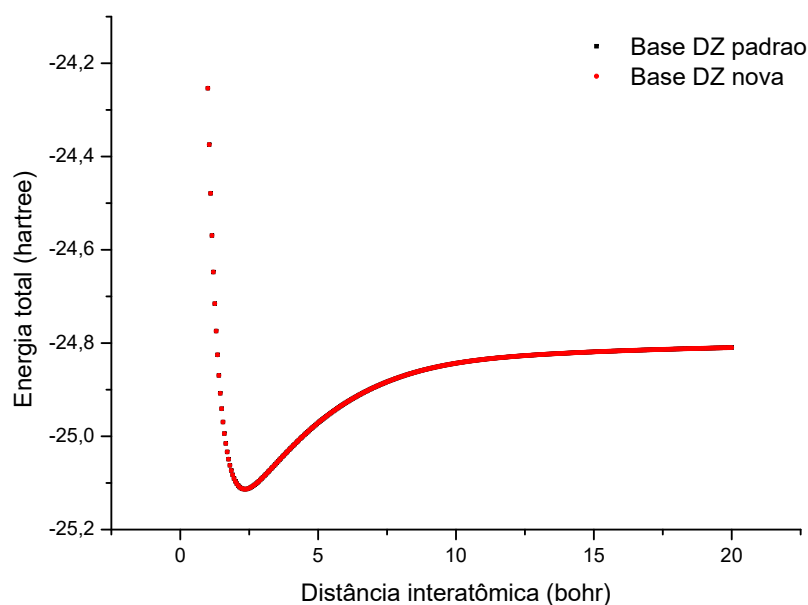


Figura 3.8: Energia Total X distância interatômica para o sistema BH (Cálculos realizados com multiplicidade de spin = 1).

¹O algoritmo $UHF\text{-}GSA$ converge sempre para a energia mais baixa, inclusive para as geometrias onde o cálculo $UHF\text{-}SCF$ tem dificuldades de convergência. Ver as referências indicadas.

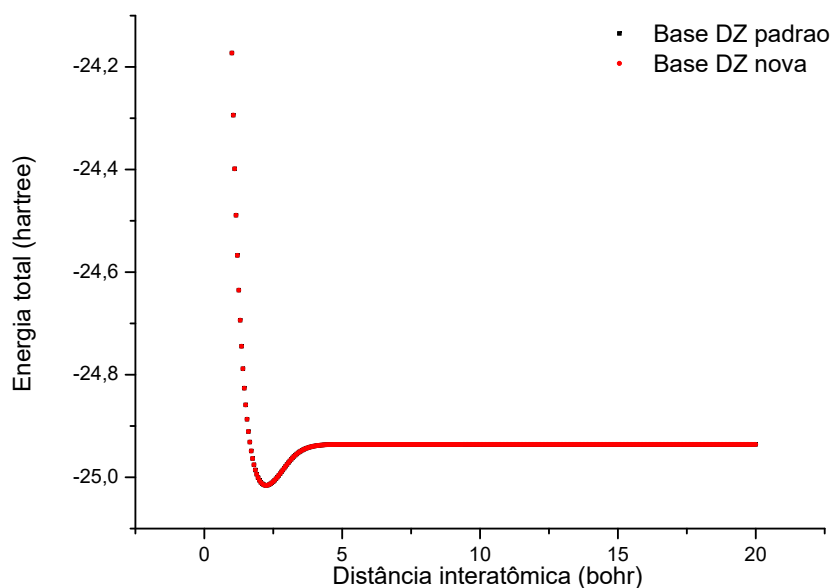


Figura 3.9: Energia Total X distância interatômica para o sistema BH (Cálculos realizados com multiplicidade de spin = 3).

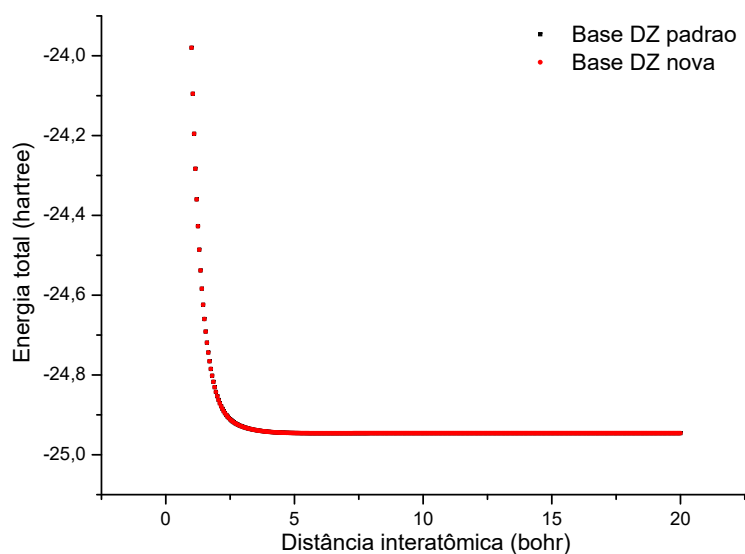


Figura 3.10: Energia Total X distância interatômica para o sistema BH (Cálculos realizados com multiplicidade de spin = 5).

Analisando essas figuras, observamos que tanto os cálculos realizados com a base DZ nova quanto os cálculos realizados com a base DZ tradicional convergem para praticamente os mesmos valores em diferentes geometrias e em diferentes multiplicidades de spin. Esse resultado é uma indicação de que a nova base continua apresentando às mesmas características, no que concerne à energia, da base tradicional, apesar de ter orbitais atômicos distintos.

3.4 Obtenção de múltiplas soluções

Com o intuito de descobrir se as diferenças entre os orbitais das bases DZ nova e tradicional alteram a forma da hipersuperfície de energia, realizamos cálculos para obtenção de múltiplas soluções *HF* para a molécula BH. O conjunto de múltiplas soluções foi gerado usando o método *SCF* e o *Método Algébrico* [40, 41]. Os cálculos foram realizados utilizando códigos FORTRAN próprios².

O conjunto de múltiplas soluções obtido para a molécula BH na base DZ nova é apresentado na Tabela 3.3. Este conjunto foi comparado com o conjunto de múltiplas soluções previamente obtido para a molécula BH na base DZ tradicional, apresentado na referência [42] e reproduzido na Tabela 3.4 para fins de comparação.

Tabela 3.3: Múltiplas soluções HF para o BH na base DZ nova. Geometria: $R = 2,329 \text{ Bohr}$.

Número	Solução	Número	Solução	Número	Solução
01	-25.11337455	11	-21.03501713	21	-5.08269512
02	-24.28661786	12	-20.85750484	22	-4.44280002
03	-24.00819271	13	-8.87694809	23	-4.34215421
04	-23.75413244	14	-8.22444201	24	-3.76185219
05	-22.83646207	15	-7.87064585	25	-3.52241144
06	-22.62739246	16	-6.51809818	26	-3.50826527
07	-22.40943901	17	-6.27747480	27	-2.76312603
08	-22.36169132	18	-6.06055052	28	-1.64134969
09	-22.31468983	19	-5.93437284	29	-1.44651929
10	-21.86713436	20	-5.20798305	30	-0.92157955

²Códigos FORTRAN não publicados.

Tabela 3.4: Múltiplas soluções HF para o BH na base DZ tradicional. Geometria: $R = 2,329\text{Bohr}$.

Número	Solução	Número	Solução	Número	Solução
01	-25.11339530	12	-21.03503117	23	-4.44263542
02	-24.28664301	13	-20.85752741	24	-4.34199043
03	-24.00826794	14	-8.87701595	25	-3.91640233
04	-23.75420066	15	-8.22439472	26	-3.76186034
05	-23.18328731	16	-7.87053289	27	-3.52241376
06	-22.83648699	17	-6.51796174	28	-3.50823760
07	-22.62746627	18	-6.27733084	29	-2.76309972
08	-22.40943914	19	-6.06047773	30	-1.64133871
09	-22.36169842	20	-5.93422743	31	-1.44652232
10	-22.31472311	21	-5.20792423	32	-0.92158278
11	-21.86719149	22	-5.08266328		

Obs.: Resultados apresentados originalmente na referência [42].

Ao confrontar os dados das duas tabelas, podemos observar que, com exceção das soluções número 5 e 25 indicadas na Tabela 3.4, as múltiplas soluções dadas na Tabela 3.3 tem valores muito próximos daquelas dadas na Tabela 3.4. Este resultado é uma indicação de que a hipersuperfície de energia foi pouco alterada.

Capítulo 4

Conclusões

O método HF^{Gauss} - GSA , que consiste na otimização direta do funcional HF do átomo, considerando como argumentos deste funcional os coeficientes e expoentes das funções Gaussianas que definem as funções da base atômica e os coeficientes da expansão $LCAO$'s, foi utilizado neste trabalho para calcular os expoentes e coeficientes de uma nova base atômica *Double Zeta* (DZ) para o átomo de Boro.

Para analisar as características de convergência do método para esse sistema, realizamos uma gama de cálculos utilizando diferentes pares de parâmetros q_V e q_T . Os resultados obtidos foram apresentados nas curvas de contorno das Figuras 3.1 - 3.7. Observamos que o melhor par (q_V, q_T) depende dos coeficientes e expoentes escolhidos para serem otimizados, não existindo, dessa forma, um par ideal que sirva igualmente bem para qualquer conjunto de coeficientes e expoentes.

A base atômica obtida com o método HF^{Gauss} - GSA forneceu uma energia eletrônica praticamente igual à fornecida pela base tradicional, indicando que esta última já estava realmente otimizada.

Avaliamos a nova base atômica realizando cálculos HF para a molécula BH em diferentes geometrias moleculares e multiplicidades de spin. As curvas obtidas foram apresentadas nas Figuras 3.8 - 3.9. Observando essas curvas percebemos que os resultados dos cálculos realizados nas diferentes geometrias são aproximadamente os mesmos para os dois conjuntos de base. Esse comportamento reflete o fato da otimização da base DZ do Boro ter fornecido aproximadamente a mesma energia fornecida pela base DZ tradicional, mesmo que os coeficientes e expoentes das funções gaussianas tenham valores diferentes nas duas bases.

Obtivemos também múltiplas soluções HF para a molécula BH na nova base DZ e comparamos essas energias com as energias de múltiplas soluções previamente obtidas para a mesma molécula usando a base DZ tradicional [42]. Pudemos observar que as múltiplas soluções dessa molécula nas distintas bases DZ tem valores próximos, indicando, novamente, que mesmo com funções atômicas distintas, o comportamento, no que concerne à energia, continua sendo o mesmo.

Devemos lembrar que, embora a energia obtida com a nova base tenha aproximadamente o mesmo valor da energia fornecida pela base tradicional, o conteúdo de informação quântico-mecânica presente em cada configuração de cada referência é, em princípio, diferente. Desta forma, um dado conjunto de CSF's de um dado cálculo MRHFCI [38, 39] realizado usando a nova base DZ poderá fornecer valores de grandezas não-variacionais (como o momento de dipolo elétrico, por exemplo) bastantes diferentes daqueles que seriam obtidos se realizássemos o mesmo cálculo MRHFCI utilizando a base DZ tradicional.

Como continuação deste trabalho, estamos realizando cálculos multi-referência para a molécula BH usando a nova base DZ, visando descobrir se a distribuição de conteúdo quântico-mecânico continua sendo a mesma obtida nos estudos que foram realizados para a mesma molécula usando a base DZ tradicional [42].

Uma possível extensão deste trabalho é utilizar o método HF^{Gauss} - GSA para avaliar se as bases atômicas do tipo DZ para os átomos seguintes ao Boro na Tabela Periódica já se encontram otimizadas.

Apêndice A

Obtendo as funções dos algoritmos CSA e FSA a partir do GSA

Neste apêndice, obteremos as funções de distribuição de visitação, de probabilidade de aceitação e *temperatura* do algoritmo GSA.

Temos que:

$$g_{q_v}(\Delta \mathbf{C}) = c \frac{[T_{q_v}(t)]^d}{\{[T_{q_v}(t)]^e + (q_v - 1)b(\Delta \mathbf{C})^2\}^{\frac{a}{q_v - 1}}} \quad (\text{A.0.1})$$

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 gaussianas e de Cauchy-Lorentz, respectivamente. Como mostrado na referência [11], têm-se

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

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

e

$$g_{q_v}(\Delta \mathbf{C}) = \left(\frac{q_v - 1}{\pi} \right)^{D/2} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q_v - 1} + \frac{D-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q_v - 1} - \frac{1}{2}\right)} \frac{[T_{q_v}(t)]^{-\frac{D}{3-q_v}}}{\left\{ 1 + (q_v - 1) \frac{(\Delta \mathbf{C})^2}{[T_{q_v}(t)]^{\frac{2}{3-q_v}}} \right\}^{\frac{1}{q_v - 1} + \frac{D-1}{2}}} \quad (\text{A.0.2})$$

Define-se a função de probabilidade de aceitação como

$$A_{acc} = \left[1 + (q_a - 1) \frac{(E(\mathbf{C}_{t+1}) - E(\mathbf{C}_t))}{T_{q_v}(t)} \right]^{-\frac{1}{q_a - 1}} \quad (\text{A.0.3})$$

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*.

Define-se a função temperatura

$$T_{q_v}(t) = T_0 \frac{2^{q_v - 1} - 1}{(1 + t)^{q_v - 1} - 1} \quad (\text{A.0.4})$$

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.

Szu e Hartley [10] apresentam uma prova da convergência do *CSA* e *FSA* para o mínimo absoluto e, na referência [11], 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 (A.0.4).

A matriz aleatória $\Delta \mathbf{C}$ é obtida a partir da inversa da função g_{q_v} , dada na equação (A.0.2), sendo dada por

$$\Delta C_{ij}(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n (\omega - \omega_0)^n, \quad i = 1, \dots, m, \quad j = 1, \dots, n \quad (\text{A.0.5})$$

onde

$$B_n = \frac{1}{n A_1^n} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \dots} (-1)^{\alpha + \beta + \gamma + \dots} \frac{(n)(n+1)\dots(n-1 + \alpha + \beta + \gamma + \dots)}{\alpha! \beta! \gamma! \dots} \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^\alpha \left(\frac{A_3}{A_1} \right)^\beta \dots \quad (\text{A.0.6})$$

APÊNDICE A. OBTENDO AS FUNÇÕES DOS ALGORITMOS CSA E FSA A PARTIR DO GSA59

Na referência [2] são indicados passos para a obtenção das equações (A.0.5) e (A.0.6).

Apêndice B

Estrutura do algoritmo $HF^{Gauss} - GSA$

Conforme indicado na referência [34], de forma itemizada, os passos do algoritmo $HF^{Gauss} - GSA$ são dados como segue:

1. Escolhe-se os valores dos parâmetros q_a , q_v e q_T relativos às funções de probabilidade de aceitação, A_{acc} , distribuição de visitação, g_{q_v} , e *temperatura*, T_{q_T} , respectivamente;
2. Inicia-se o processo ($t = 1$) com valores arbitrários para as matrizes \mathbf{C}^η , α e \mathbf{d} e com um valor (inicial para a) da *temperatura*, $T_{q_T}(t)$;
3. Calcula-se as integrais $\mathbf{S}_t(\alpha_t, \mathbf{d}_t)$, $\mathbf{H}_t(\alpha_t, \mathbf{d}_t)$, $\mathbf{I}_t(\alpha_t, \mathbf{d}_t)$ e $\mathbf{I}_t^e(\alpha_t, \mathbf{d}_t)$, respectivamente;
4. Ortonormaliza-se os vetores $\mathbf{c}_{1t}^\eta, \mathbf{c}_{2t}^\eta, \dots, \mathbf{c}_{n_\eta t}^\eta$ de acordo com a equação (2.1.13);
5. Calcula-se a energia eletrônica $\mathcal{E}(\mathbf{C}_t^\eta, \alpha_t, \mathbf{d}_t)$ usando a equação (2.1.35);
6. Calcula-se a nova *temperatura* usando-se a função $T_{q_T}(t)$ dada na equação (2.3.6);
7. Gera-se os incrementos $\Delta\mathbf{C}_t^\eta$, $\Delta\alpha_t$ e $\Delta\mathbf{d}_t$, usando as equações (2.3.4);
8. Monta-se as novas matrizes $\mathbf{C}_{t+1}^\eta = \mathbf{C}_t^\eta + \Delta\mathbf{C}_t^\eta$, $\alpha_{t+1} = \alpha_t + \Delta\alpha_t$ e $\mathbf{d}_{t+1} = \mathbf{d}_t + \Delta\mathbf{d}_t$;
9. Calcula-se as integrais $\mathbf{S}_{t+1}(\alpha_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1})$, $\mathbf{H}_{t+1}(\alpha_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1})$, $\mathbf{I}_{t+1}(\alpha_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1})$ e $\mathbf{I}_{t+1}^e(\alpha_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1})$, respectivamente;
10. Ortonormaliza-se os novos vetores $\mathbf{c}_{1(t+1)}^\eta, \mathbf{c}_{2(t+1)}^\eta, \dots, \mathbf{c}_{n_\eta(t+1)}^\eta$ de acordo com a equação (2.1.13);
11. Calcula-se o novo valor da energia eletrônica $\mathcal{E}(\mathbf{C}_{t+1}^\eta, \alpha_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1})$ usando a equação (2.1.35):

- se $\mathcal{E}(\mathbf{C}_{t+1}^\eta, \alpha_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1}) \leq \mathcal{E}(\mathbf{C}_t^\eta, \alpha_t, \mathbf{d}_t)$, troca-se $\mathbf{C}_t^\eta, \alpha_t, \mathbf{d}_t$ por $\mathbf{C}_{t+1}^\eta, \alpha_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1}$, respectivamente;
- se $\mathcal{E}(\mathbf{C}_{t+1}^\eta, \mathbf{c}_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1}) > \mathcal{E}(\mathbf{C}_t^\eta, \mathbf{c}_t, \mathbf{d}_t)$, gera-se um número randômico $r \in [0, 1]$,
- se $r < A_{acc}$, a probabilidade de aceitação definida na equação (2.3.5), troca-se $\mathbf{C}_t^\eta, \alpha_t, \mathbf{d}_t$ por $\mathbf{C}_{t+1}^\eta, \alpha_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1}$, respectivamente, senão mantém-se $\mathbf{C}_t^\eta, \alpha_t, \mathbf{d}_t$ para a próxima iteração;

12. Faz-se $t = t + 1$ e retorna-se ao passo 6 até que a convergência para a energia seja encontrada dentro da precisão desejada.

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, $\{\mathbf{c}_a^\eta, a = n_\eta + 1, \dots, m, \eta = \alpha, \beta\}$ 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 $HF^{Gauss} - GSA$.

Aspectos diversos do comportamento de convergência dos algoritmos *Hartree-Fock-GSA* são apresentados nas referências [4, 5, ?]. O algoritmo $HF^{Gauss} - GSA$ descrito acima é representado no fluxograma da Fig. B.1

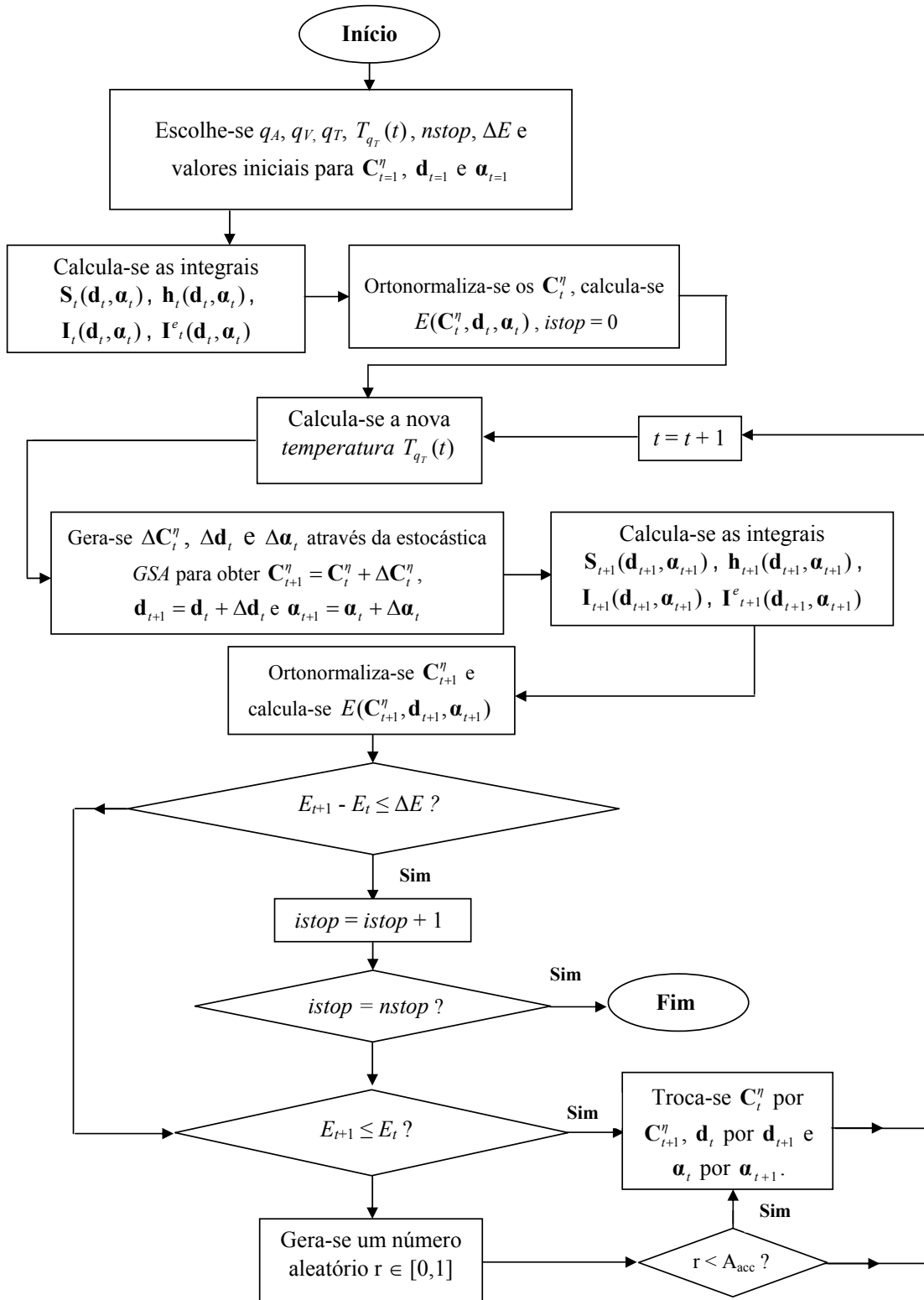


Figura B.1: Fluxograma do algoritmo $HF^{Gauss}-GSA$.

Bibliografia

- [1] ROOTHAAN, C. C. J. *New Developments in Molecular Orbital Theory*. Reviews of Modern Physics, v. 23, n. 2, p. 69-89 (1951);
- [2] 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);
- [3] 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);
- [4] DE ANDRADE, M. D., M. A. C., MUNDIM, K. C. e MALBOUISSON, L. A. C. *GSA Algorithm Applied to Electronic Structure: Hartree-Fock-GSA Method*. Int. J. Quantum Chem., v. 103, p. 493-499 (2005);
- [5] DE ANDRADE, M. D., NASCIMENTO, M. A. C., MUNDIM, K. C. e MALBOUISSON, L. A. C. *GSA algorithm applied to electronic structure II: UHF-GSA method*. Int. J. Quantum Chem., v. 106, p. 2700-2705 (2006);
- [6] 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);
- [7] 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);
- [8] KIRKPATRICK S., GELATT Jr., C. D. e VECCHI, M. P. *Optimization by Simulated Annealing*. Science, v. 220, n. 8, p. 671-680 (1983);
- [9] KIRKPATRICK, S. *Optimization by Simulated Annealing: Quantitative Studies*. J. Stat. Phys., v. 34, n. 5-6, p. 975-986 (1984);

- [10] SZU, H. e HARTLEY, R. *Fast Simulated Annealing*. Physics Letters A, v. 122, n. 3-4, p. 157-162 (1987);
- [11] TSALLIS, C. e STARIOLO, D. A. *Generalized Simulated Annealing*. Physica A, v. 233, p. 395-406 (1996);
- [12] COUTINHO, K. MORGON, N. H. *Métodos de Química Teórica e Molecular*. Livraria da Física. São Paulo, 2007. Cap. 1;
- [13] SPRINGBORG, M. *Methods of Electronic Structure Calculations: From Molecules to Solids*. 1ª edição. Wiley, 2000. Cap. 2;
- [14] MCWEENY, R. *Methods of Molecular Quantum Mechanics (2ª edição)*. London: Academic Press, 1978. Cap. 1;
- [15] SPRINGBORG, M. *Methods of Electronic Structure Calculations: From Molecules to Solids*. 1ª edição. Wiley, 2000. Cap. 9;
- [16] SZABO, A. OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: Dover Publications (1996);
- [17] WEISSBLUTH, M. *Atoms and Molecules*. Academic Press. New York (1978);
- [18] SLATER, J. C. *Quantum Theory of Matter, 2ª edição*. McGraw-Hill. New York, 1968. Cap. 11;
- [19] MCWEENY, R. *Methods of Molecular Quantum Mechanics (2ª edição)*. London: Academic Press, 1978. Cap. 6;
- [20] FROESE-FISCHER, C. *The Hartree-Fock: Methods for Atoms*, 1ª edição. New York: John Wiley e Sons (1977);
- [21] DAVIDSON, E. R. e FELLER, D. *Basis Set Selection for Molecular Calculations*. Chem. Rev. 86, 681 (1986);
- [22] MORGON, N.H; CUSTÓDIO, R. *Função de Base: O Ajuste Variacional*. Chemkeys. 1, (2001);
- [23] HEHRE, W. J.; STEWART, R. F.; POPLÉ, J. A. *Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals*. J. Chem. Phys., 51, 2657 (1969);
- [24] BOYS, S. F. *Electronic Wave Functions I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System*. Proc. R. Soc. 1063, 542-554 (1950);

- [25] CLEMENTI, E. *Ab Initio Computations in Atoms and Molecules*. IBM J. Res. and Dev., 9, 2 (1965);
- [26] WHITTEN, J. L. *Gaussian Lobe Function Expansions of Hartree-Fock Solutions for the First-Row Atoms and Ethylene*. J. Chem. Phys., 44, 359 (1966);
- [27] CARSKY, P.; URBAN, M. *Ab Initio Calculations*. Springer Verlag: Heidelberg, (1980);
- [28] ROSENBERG, B. J.; SHAVITT, I. *Ab initio SCF and CI studies on the ground state of the water molecule. I. Comparison of CGTO and STO basis sets near the Hartree-Fock limit*. J. Chem. Phys., 63, 2162 (1975);
- [29] HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; STEWART, R. F.; POPLE, J. A. *Self-Consistent Molecular Orbital Methods. IV. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Orbitals. Extension to Second-Row Molecules* J. Chem. Phys., 52, 2769 (1970);
- [30] PIETRO, W. J.; LEVI, B. A.; HEHRE, W. J.; STEWART, R. F. *Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds. 1. STO-NG basis sets for third-row main-group elements*. Inorg. Chem., 19, 2225 (1980);
- [31] PIETRO, W. J.; BLUROCK, E. S.; HOUT, R. S.; HEHRE, W. J.; DeFREES, D. J.; STEWART, R. F. *Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds. 2. STO-NG basis sets for fourth-row main-group elements*. Inorg. Chem., 20, 3650 (1981);
- [32] PIETRO, W. J.; HEHRE, W. J. *Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds. 3. STO-3G basis sets for first- and second-row transition metals*. J. Comput. Chem., 4, 241 (1983);
- [33] POPLE, J. A.; SCHAEFER, H. F. *In Modern Theoretical Chemistry*. 1^a Ed.; Plenum: New York, Vol. 4 (1976);
- [34] de ANDRADE, M. D. *Otimização de Bases Atômicas Utilizando o Método Generalized Simulated Annealing: Aplicações em Cálculos Hartree-Fock e Interação de Configuração Multi-Referência para Moléculas*. 2010. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA;
- [35] METROPOLIS, N. e ULAM, S. *The Monte Carlo Method*. J. American Stat. Association, v. 44, n. 247, p. 335-341 (1949);
- [36] 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);

- [37] SOBRINHO, A. M. C., de ANDRADE, M. D., NASCIMENTO, M. A. C., MALBOUISSON, L. A. C. *Multi-reference Hartree-Fock configuration interaction calculations of LiH and Be using a new double-zeta atomic base*. J. Mol. Model., vol 20, 2382 (2014);
- [38] MALBOUISSON, L. A. C.; MARTINS, M. G. R.; MAKIUCHI, N. *One-electron properties using a CI method based on multiple Hartree-Fock solutions*. Int J Quantum Chem., 106, 2772 (2006).
- [39] SOBRINHO, A. M. C., NASCIMENTO, M. A. C., de ANDRADE, M. D., MALBOUISSON, L. A. C. *Molecular one-electron properties using the multireference Hartree-Fock CI method*. Int. J. Quantum Chem., v. 108, n. 13, p. 2595-2602 (2008);
- [40] MALBOUISSON, L. A. C. e VIANNA, J. D. M. J. Chim. Phys., v. 87, p. 2017 (1990);
- [41] TEIXEIRA FILHO, R. M., MALBOUISSON, L. A. C. e VIANNA, J. D. M. J. Chim. Phys., v. 90, p. 1999 (1993);
- [42] DE ANDRADE, M. D., SOBRINHO, A. M. C., MALBOUISSON, L. A. C. *Non-linearity of the Hartree-Fock equations. Multiple Hartree-Fock solutions*. J. Mol. Model., v. 23, p. 291 (2017).