



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

Tese de Doutorado

Otimização de Bases Atômicas Utilizando o Método
Generalized Simulated Annealing: Aplicações em Cálculos
Hartree-Fock e *Interação de Configuração Multi-Referência*
para Moléculas.

Micael Dias de Andrade

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Otimização de Bases Atômicas Utilizando o Método
Generalized Simulated Annealing: Aplicações em Cálculos
Hartree-Fock e Interação de Configuração *Multi-Referência*
para Moléculas.

Micael Dias de Andrade

Orientador: Prof. Dr. Luiz Augusto Carvalho Malbouisson

Tese apresentada ao Instituto de Física
da Universidade Federal da Bahia como
requisito obrigatório para a obtenção do
título de Doutor em Física.

Salvador - 2010

A tese de Doutorado intitulada "Otimização de Bases Atômicas Utilizando o Método *Generalized Simulated Annealing*: Aplicações em Cálculos *Hartree-Fock* e *Interação de Configuração Multi-Referência* para Moléculas." de autoria de Micael Dias de Andrade foi aprovada:

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

Prof. Dr. Frederico Vasconcelos Prudente
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Marçal de Oliveira Neto
Universidade de Brasília

Prof. Dr. Rogério Custodio
Universidade Estadual de Campinas

Salvador - 2010

Dedico este trabalho à minha
família e aos meus amigos.
Tão maravilhosos inquilinos
do meu coração.

Agradecimentos

A Deus, por ter-me dado força e coragem para completar mais um trecho da minha jornada.

Ao Professor Luiz Augusto Carvalho Malbouisson pela sua orientação excepcional e pela seu entusiasmo contagiante.

Ao Professor Antonio Moreira de Cerqueira Sobrinho pela presença constante e animadora.

Aos meus pais, meus avós e minha irmãzinha pelas orações e pela torcida ininterruptas.

À minha esposa Mara, pela presença, paciência, compreensão, empolgação e, além disso tudo, por querer fazer parte da minha vida.

"Um homem é um sucesso se pula da cama de manhã,
vai dormir à noite e, nesse meio tempo, faz o que gosta."

Bob Dylan

Resumo

Novas bases atômicas mínimas construídas com combinações lineares de funções Gaussianas, *CFG-3G* e *CFG-6G*, foram obtidas para os elementos da primeira linha da tabela periódica otimizando o funcional *Hartree-Fock* do átomo com o algoritmo *Generalized Simulated Annealing*. As energias atômicas *Hartree-Fock* (*HF*) obtidas com estas novas bases são melhores que aquelas obtidas com as bases *STO-3G* e *STO-6G*. As novas bases foram testadas para diversas moléculas diatômicas, triatômicas e poliatômicas em diferentes níveis de cálculo. Para as moléculas em suas geometrias de equilíbrio, as energias obtidas com as novas bases são em geral melhores que as respectivas energias obtidas com as bases *STO-NG*. Para moléculas contendo átomos de hidrogênio os melhores resultados, tanto em cálculos a nível *HF* quanto em cálculos a nível de *Interação de Configurações* (*CI*), foram obtidos com uma combinação das bases *CFG-NG* e das bases *STO-NG*, a qual depende da natureza dos outros átomos da molécula. A análise das curvas de energia para as moléculas *LiH*, *BH* e *FH* mostra que as novas bases fornecem mais baixas energias destas moléculas em todas as regiões das respectivas curvas. Além disso, usando estas novas bases, foram realizados cálculos com o método *CI Multi-Referência HF* (*MRHF CI*) da energia e do momento de dipolo elétrico permanente para os sistemas *LiH*, *BH*, *FH*, *CO* e *H₂O*. Para todos estes sistemas foi possível obter resultados para o momento de dipolo próximos dos valores experimentais, com reduzidas bases *MRHF*.

Abstract

New atomic minimal bases constructed with linear combinations of Gaussian functions, *CFG-3G* e *CFG-6G*, were obtained for the elements of the first row of the periodic table optimizing the *Hartree-Fock* atomic functional with the *Generalized Simulated Annealing* approach. The *Hartree-Fock* atomic energies obtained with the new basis sets are better than the ones obtained with the *STO-3G* and *STO-6G* basis set. The new basis sets were tested for several diatomic, triatomic and polyatomic molecules, at different levels of calculation. For the molecules at their geometries of equilibrium, the energies obtained with the new bases are in general better than the respective ones obtained with the *STO-NG* basis set. For molecules containing hydrogen atoms the best results, either at the *HF* or *CI* level of calculation, were obtained with a combination of the *CFG-NG* and *STO-NG* bases, which depends on the nature of the other atoms of the molecule. The analysis of the potential energy curves for the *LiH*, *BH* and *FH* molecules shows that the new bases provide lower energies of these molecules in all regions of the respective curves. Moreover, using these new bases, *Multi-Reference HF-CI (MRHF-CI)* calculations of the energy and permanent electrical dipole moment were performed for the *LiH*, *BH*, *FH*, *CO* and *H₂O* systems. For all these systems it was possible to obtain results for the dipole moment close to the experimental values, with reduced *MRHF* bases.

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	ix
Introdução	1
1 O Problema Molecular	4
1.1 Introdução	4
1.2 Separação do Movimento Nuclear e Eletrônico	5
1.2.1 Métodos de Separação do movimento Nuclear e Eletrônico - Aproximação de Born-Oppenheimer	5
1.3 O Problema Eletrônico	8
1.4 O Método Hartree-Fock	12
1.4.1 Os Problemas <i>HF</i> Restrito e Não-Restrito	13
1.4.2 O Problema <i>HF</i> em termos de uma Base de Funções Atômicas	16
1.4.3 As Aproximações <i>LCAO</i> de Roothaan e de Pople-Nesbet	16
1.5 O Método de <i>Interação de Configurações Multi-Referência Hartree-Fock</i>	20
1.5.1 Múltiplas Referências <i>HF</i>	21
1.5.2 A Função de Estado <i>MRHF CI</i>	23
1.6 Método do Orbital Eletrônico-Nuclear	24
2 Utilização do Algoritmo <i>GSA</i> para Geração de Bases Atômicas	27
2.1 Introdução	27
2.2 Bases Atômicas	28
2.3 O Algoritmo <i>HF^{Gauss}-GSA</i>	31
2.3.1 Aspectos Estocásticos do Algoritmo <i>HF^{Gauss}-GSA</i>	31
2.3.2 Estrutura Iterativa do Algoritmo <i>HF^{Gauss}-GSA</i>	36
3 Aplicações e Resultados	43
3.1 Introdução	43
3.2 Bases Atômicas Mínimas <i>CFG-3G</i> e <i>CFG-6G</i>	44
3.3 Cálculos Moleculares <i>HF</i> e <i>CI-Completo</i> Mono-Referência com Átomos da Primeira Linha	49

3.4	Curvas de energia <i>HF versus</i> distância interatômica	55
3.5	Cálculos <i>CI</i> Multi-referência	62
4	Conclusões e Perspectivas	70
A	Prova da linearidade e hermiticidade dos operadores \hat{J}_k^μ e \hat{K}_k^μ	73
B	Limite de A_{acc} para $q_a \rightarrow 1$	75
C	Limites de $T(t)$ para $q_v \rightarrow 1$ e $q_v \rightarrow 2$	76
D	Prova da Convergência do Algoritmo <i>GSA</i> para Três Variáveis Distintas	77
E	Descrição das Bases Atômicas <i>DZ</i>, <i>TZ</i> e <i>DZp</i>	82
	Bibliografia	87

Lista de Figuras

2.1	Curvas g_{q_v} versus ΔC para diferentes valores de q_v	39
2.2	Curvas g_{q_v} versus T para diferentes valores de q_v	39
2.3	Curvas A_{acc} versus T para diferentes valores de q_a	40
2.4	Curvas A_{acc} versus q_a para diferentes valores de $\Delta E/T$	40
2.5	Curvas da <i>Temperatura versus</i> o número de ciclos para diferentes valores de q_T	41
2.6	Fluxograma do algoritmo HF^{Gauss} -GSA	42
3.1	Curva da energia <i>UHF total versus</i> distância interatômica para o sistema <i>LiH</i> nas bases <i>CFG-3G</i> e <i>STO-3G</i> e misturas destas	56
3.2	Curva da energia <i>UHF total versus</i> distância interatômica para o sistema <i>BH</i> nas bases <i>CFG-3G</i> e <i>STO-3G</i> e misturas destas	57
3.3	Curva da energia <i>UHF total versus</i> distância interatômica para o sistema <i>FH</i> nas bases <i>CFG-3G</i> e <i>STO-3G</i> e misturas destas	58
3.4	Curva da energia <i>UHF total versus</i> distância interatômica para o sistema <i>LiH</i> nas bases <i>CFG-6G</i> e <i>STO-6G</i> e misturas destas	59
3.5	Curva da energia <i>UHF total versus</i> distância interatômica para o sistema <i>BH</i> nas bases <i>CFG-6G</i> e <i>STO-6G</i> e misturas destas	60
3.6	Curva da energia <i>UHF total versus</i> distância interatômica para o sistema <i>FH</i> nas bases <i>CFG-6G</i> e <i>STO-6G</i> e misturas destas	61

Lista de Tabelas

3.1	Coeficientes e expoentes das bases <i>CFG-3G</i> para os átomos <i>H – F</i>	45
3.2	Coeficientes e expoentes das bases <i>CFG-6G</i> para os átomos <i>H – B</i>	46
3.3	Coeficientes e expoentes das bases <i>CFG-6G</i> para os átomos <i>C e F</i>	47
3.4	Energias atômicas obtidas com as bases <i>CFG-3G, STO-3G, CFG-6G e STO-6G</i>	48
3.5	Geometrias de equilíbrio e simetrias de ponto e spin	50
3.6	Energias Hartree-Fock obtidas com as bases <i>CFG-3G, STO-3G</i> e com misturas <i>CFG-3G e STO-3G</i>	51
3.7	Energias Hartree-Fock obtidas para a molécula <i>HCHO</i> com as bases <i>CFG-3G, STO-3G</i> e com misturas <i>CFG-3G e STO-3G</i>	51
3.8	Energias Hartree-Fock obtidas com as bases <i>CFG-6G, STO-6G</i> e com misturas <i>CFG-3G e STO-3G</i>	52
3.9	Energias Hartree-Fock obtidas para a molécula <i>HCHO</i> com as bases <i>CFG-6G, STO-6G</i> e com misturas <i>CFG-3G e STO-3G</i>	52
3.10	Energias de cálculos <i>CI-Completo</i> obtidas com as bases <i>CFG-3G, STO-3G</i> e com misturas <i>CFG-3G e STO-3G</i>	53
3.11	Energias de cálculos <i>CI-Completo</i> obtidas para a molécula <i>HCHO</i> com as bases <i>CFG-3G, STO-3G</i> e com misturas <i>CFG-3G e STO-3G</i>	53
3.12	Energias de cálculos <i>CI-Completo</i> obtidas com as bases <i>CFG-6G, STO-6G</i> e com misturas <i>CFG-3G e STO-3G</i>	54
3.13	Energias de cálculos <i>CI-Completo</i> obtidas para a molécula <i>HCHO</i> com as bases <i>CFG-6G, STO-6G</i> e com misturas <i>CFG-3G e STO-3G</i>	54
3.14	Cálculos <i>MRHF CI</i> para o <i>LiH</i> com a base <i>CFG-6G</i>	64
3.15	Cálculos <i>MRHF CI</i> para o <i>BH</i> com a base <i>CFG-6G</i>	65
3.16	Cálculos <i>MRHF CI</i> para o <i>FH</i> (com as bases <i>CFG-6G</i> para <i>F</i> e <i>STO-6G</i> para <i>H</i>)	66
3.17	Cálculos <i>MRHF CI</i> para o <i>CO</i> na base <i>CFG-6G</i>	66
3.18	Cálculos <i>MRHF CI</i> para o <i>H₂O</i> (com as bases <i>CFG-6G</i> para o <i>O</i> e <i>STO-6G</i> para o <i>H</i>)	67
3.19	Cálculos <i>MRHF CI</i> para o <i>LiH</i> com a base <i>DZ</i>	68
3.20	Cálculos <i>MRHF CI</i> para o <i>LiH</i> com a base <i>TZ</i>	68
3.21	Cálculos <i>MRHF CI</i> para o <i>LiH</i> com a base <i>DZp</i>	69
3.22	Energias, em Hartree, obtidas com cálculos <i>HF</i> e <i>CI-Completo</i> usando bases <i>STO-6G e CFG-6G</i>	69

E.1	Tipos de bases DZ , TZ e DZp utilizadas nos cálculos	83
E.2	Expoentes e coeficientes de contração das funções Gaussianas das bases DZ usadas nos cálculos $MRHFCI$ para o LiH	84
E.3	Expoentes e coeficientes de contração das funções Gaussianas das bases TZ usadas nos cálculos $MRHFCI$ para o LiH	85
E.4	Expoentes e coeficientes de contração das funções Gaussianas das bases DZp usadas nos cálculos $MRHFCI$ para o LiH	86

Introdução

Na Física Atômica e Molecular existe uma variedade de procedimentos aproximativos para o estudo de sistemas atômico-moleculares. A existência destes métodos deve-se à impossibilidade de resolução analítica das equações da mecânica quântica para átomos e moléculas, isto é, a resolução analítica de problemas mecânicos com mais que duas partículas interagentes.

A primeira aproximação provém da separação dos movimentos eletrônico e nuclear na construção da cinemática dos elétrons e núcleos da molécula e segue-se daí introduzindo-se outros níveis de aproximação para o estudo do movimento dos elétrons e do movimento dos núcleos.

Dentre os métodos aproximativos para a determinação dos estados estacionários eletrônicos, os métodos variacionais ocupam posição relevante. Em geral, nos diversos níveis de aproximação dos métodos variacionais em estrutura eletrônica, são introduzidas bases de funções centradas sobre os átomos da molécula, usualmente chamadas de bases atômicas, para a construção das funções de estado que descrevem estes estados estacionários. Existe uma variedade destas bases atômicas na literatura e na construção destas bases busca-se, como princípio geral, as características que permitam a melhor descrição possível do sistema eletrônico molecular. Evidentemente que esta *melhor descrição possível* deve ser entendida dentro dos limites permitidos pela separação dos movimentos eletrônico e nuclear. No estudo de estrutura eletrônica molecular, busca-se então bases atômicas que permitam a obtenção das funções de estado dos estados eletrônicos do sistema que forneçam a energia e todas as demais variáveis dinâmicas do sistema tão próximas quanto possível dos resultados experimentais. Tendo em vista que estes métodos de estudo de estrutura eletrônica são executados

computacionalmente, busca-se também bases de funções atômicas que, com funções de qualidade, consigam bons resultados com o menor número possível de vetores, diminuindo assim o chamado *custo computacional*. Este último aspecto orienta o espírito deste trabalho.

No estudo ora apresentado é introduzida uma metodologia para construção de funções de bases atômicas baseada em um procedimento estocástico, o algoritmo para otimização de funcionais *Generalized Simulated Annealing*. Neste primeiro estágio são geradas com esta metodologia funções de bases atômicas do tipo mínima para os elementos da primeira linha da tabela periódica e examina-se suas qualidades realizando-se cálculos *Hartree-Fock* da energia e cálculos de *Interação de Configurações* mono e multi-referência *Hartree-Fock* da energia e do momento de dipolo elétrico permanente.

Este trabalho está organizado em quatro capítulos e quatro apêndices. No Capítulo 1 são apresentados os métodos *Hartree-Fock* e de *Interação de Configurações* mono e multi-referência *Hartree-Fock* precedidos por uma revisão geral do problema eletrônico-nuclear-molecular. São apresentadas também as aproximações *Hartree-Fock-Roothaan* e *Hartree-Fock-Pople-Nesbet* e discute-se a não-linearidade das equações *Hartree-Fock*, aspecto relevante para a formulação do método de *Interação de Configurações* multi-referência aqui utilizado. O Capítulo 2 é dedicado à descrição do método *Hartree-Fock-Gauss-Generalized Simulated Annealing* para a geração das novas bases mínimas. Descreve-se as bases atômicas do tipo mínima e apresenta-se a estrutura iterativa do algoritmo *Hartree-Fock-Gauss-Generalized Simulated Annealing*. No Capítulo 3 são apresentadas as novas bases mínimas obtidas com o método *Hartree-Fock-Gauss-Generalized Simulated Annealing* e os resultados obtidos com estas novas bases em cálculos *Hartree-Fock* da energia, cálculos de *Interação de Configurações Completos* mono-referência da energia, cálculos de *Interação de Configurações* multi-referência da energia e do momento de dipolo elétrico permanente e algumas curvas da energia *Hartree-Fock versus* a distância interatômica. O Capítulo 4 é dedicado às conclusões e à sugestão de algumas extensões possíveis deste trabalho.

O conjunto de apêndices anexados a este trabalho contém aspectos diversos de interesse não explicitados ao longo do texto principal. No Apêndice A prova-se a linearidade e hermiticidade dos operadores coulombiano e de troca, \hat{J}_k^μ e \hat{K}_k^μ . No Apêndice B é apresentado o cálculo do limite da função probabilidade de aceitação do algoritmo *Genera-*

lized Simulated Annealing que reproduz a função probabilidade de aceitação dos algoritmos *Classical Simulated Annealing* e *Fast Simulated Annealing*. No Apêndice C são calculados os limites da função *temperatura* do algoritmo *Generalized Simulated Annealing* que reproduzem as funções *temperatura* dos algoritmos *Classical Simulated Annealing* e *Fast Simulated Annealing*. No Apêndice D discute-se a convergência para o mínimo absoluto do método *Generalized Simulated Annealing* usando três parâmetros independentes e no Apêndice E é apresentada uma descrição sucinta das bases atômicas *Double-Zeta*, *Triple-Zeta* e *Double-Zeta* com funções de polarização.

Capítulo 1

O Problema Molecular

1.1 Introdução

Este capítulo é direcionado à descrição de alguns dos métodos utilizados no estudo de estrutura eletrônica-molecular de interesse neste trabalho. Para localizar estes métodos no contexto do problema mecânico-quântico molecular, faz-se na Seção 1.2 uma apresentação geral das metodologias para tratar o movimento de núcleos e elétrons em sistemas moleculares. Na Subseção 1.2.1 é introduzida a separação dos movimentos eletrônico e nuclear, descreve-se as separações adiabática e diabática e as aproximações adiabática e de Born-Oppenheimer, esta última, ponto de partida para o desenvolvimento do método do orbital molecular, e define-se o problema eletrônico. Na Subseção 1.6 é apresentada uma abordagem mais recente para o tratamento do movimento eletrônico e nuclear, o método do *Orbital Eletrônico-Nuclear*. Na Seção 1.3 apresenta-se, em linhas gerais, o problema variacional para algumas classes de funções de interesse no problema eletrônico. Na Seção 1.4 formula-se o problema *Hartree-Fock* nos casos *Restrito* e *Não-Restrito*. Na última seção descreve-se de forma geral o método de *Interação de Configurações* nas suas formas mono e multi-referência.

1.2 Separação do Movimento Nuclear e Eletrônico

1.2.1 Métodos de Separação do movimento Nuclear e Eletrônico - Aproximação de Born-Oppenheimer

A determinação dos estados estacionários de um sistema molecular é um problema de interesse na Química Quântica. Este é um problema de muitas partículas não-idênticas e interagentes de difícil solução e cujo tratamento demanda métodos aproximativos em diversos níveis. Usualmente, inicia-se o tratamento desse problema realizando-se uma separação dos movimentos eletrônico e nuclear a partir da introdução de representações específicas, como por exemplo, as separações adiabática e diabática, cujos aspectos formais são delineados sucintamente no que segue.

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

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

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

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

¹Ao longo do texto os termos *vetor de estado*, *função de estado* e *ket* serão usados de forma equivalente; os vetores de estado e as variáveis dinâmicas são apresentados na representação das coordenadas; a notação para os vetores de estado é a introduzida por Dirac [1].

n elétrons,

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

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

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

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

onde o ket $\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle$ satisfaz a condição de ortonormalidade

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

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

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

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

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

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

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

onde o ket $\Phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \rangle$ satisfaz a condição de ortonormalidade,

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle &= \mathcal{E}_k(\mathbf{R}) \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \\ \left\{ -\sum_{\alpha}^N \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[\nabla_{\alpha}^2 + \left\langle \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \nabla_{\alpha}^2 \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\rangle_{\mathbf{r}} \right] + \mathcal{E}_k(\mathbf{R}) \right\} \Theta_k(\mathbf{R}) \rangle &= E_k \Theta_k(\mathbf{R}) \rangle \quad ; \end{aligned}$$

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

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

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

A aproximação de Born-Oppenheimer é em geral o ponto de partida para a determinação da estrutura eletrônica dos sistemas moleculares. Nessa aproximação o vetor de estado $\Omega_{\xi}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é dado pelo produto $\Theta_k(\mathbf{R}) \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ [2, 3]. No cálculo do movimento eletrônico, a partir da equação (1.7), os núcleos atômicos são assumidos como partículas clássicas em repouso e a parte eletrônica, $\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, do estado estacionário molecular $\Omega_{\xi}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, depende parametricamente da configuração nuclear \mathbf{R} . A partir das soluções do problema eletrônico a parte nuclear, $\Theta_k(\mathbf{R})$, de $\Omega_{\xi}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ pode ser então determinada resolvendo-se a equação (1.8) em vários níveis de aproximação para a função $\mathcal{E}_k(\mathbf{R})$. As superfícies $\mathcal{E}_k(\mathbf{R})$ são obtidas através de processos de ajuste a partir dos cálculos *ab initio* do problema eletrônico para um conjunto representativo de configurações \mathbf{R} do problema tratado. Em geral é necessário determinar as energias $\mathcal{E}_k(\mathbf{R})$ com grande acurácia para obter-se uma descrição correta do movimento nuclear.

1.3 O Problema Eletrônico

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

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

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

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

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

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

O espaço de estados de um sistema composto \mathcal{AB} , $\mathcal{F}_{\mathcal{AB}}$, é o produto tensorial dos espaços de estados dos sistemas componentes \mathcal{A} e \mathcal{B} , isto é, $\mathcal{F}_{\mathcal{A}} \otimes \mathcal{F}_{\mathcal{B}}$ [4]. Assim, os estados ligados de um sistema de n partículas idênticas são vetores pertencentes ao espaço produto tensorial dos espaços de estados ligados de cada uma das partículas constituintes do sistema, $\mathcal{F}_{12\dots n} = \mathcal{F}_1 \otimes \mathcal{F}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{F}_n$, onde $\mathcal{F}_1 \equiv \mathcal{F}_2 \equiv \dots \equiv \mathcal{F}_n$. Desde que o grupo \mathbf{S}_n das permutações do conjunto $\{1, \dots, n\}$ é um subgrupo do grupo de \hat{H}_{ele} , os auto-estados de \hat{H}_{ele} devem pertencer a uma das representações irredutíveis deste subgrupo [5]. Em particular, para um sistema de elétrons (partículas com spin semi-inteiro) o espaço dos estados acessíveis do sistema é o subespaço de representação anti-simétrico, \mathcal{F}_A , do espaço produto $\mathcal{F}_{12\dots n}$ [6]. A base do subespaço \mathcal{F}_A é constituída por todos os produtos anti-simetrizados de n diferentes vetores da base do espaço de estados do problema a 1-elétron. No problema eletrônico molecular, as funções de estado a 1-elétron, que constituem a base do espaço a 1-elétron, são denominadas spin-orbitais moleculares (*MSO's*)³. Na formulação não-relativística do problema (na representação de coordenadas) os *MSO's* podem ser dados como um produto de uma função das coordenadas espaciais por uma função da coordenada de spin. Assim define-se

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

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

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

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

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

³Do inglês: *Molecular Spin-Orbital*

⁴Do inglês: *Molecular Orbital*

onde $\psi_k^p \rangle = \varphi_k(\mathbf{r}_p) \rangle \eta(s_p) \rangle$. Na equação (1.12), \hat{P} é o operador que faz permutações entre coordenadas eletrônicas (os índices $1, 2, \dots, n$) e σ_p sua paridade [7]. Os vetores de estado $\Psi_{ij \dots l} \rangle$ definidos na equação (1.13) são determinantes em cujas colunas estão os *MSO's* i, j, \dots, l ,

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

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

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

Na determinação dos estados estacionários, uma dificuldade de resolução da equação (1.10) origina-se no termo de interação entre os elétrons. Métodos aproximativos são necessários para obter as funções de estado $\Psi_k \rangle$. Um importante procedimento aproximativo em mecânica quântica é o método variacional. Mostra-se, na mecânica quântica, que a equação de movimento estacionária de Schrödinger é uma equação de condição necessária para a ocorrência de extremos do funcional energia [8]. Neste caso, o funcional energia eletrônica é definido no espaço de estados do sistema eletrônico, \mathcal{F}_A , e os estados estacionários são assim os pontos de extremo deste funcional. Pode-se formular então o problema da determinação dos estados estacionários eletrônicos ligados como um problema variacional de fronteiras fixas ($\Psi \rangle \rightarrow 0$ se $r \rightarrow \infty$) com condições subsidiárias, como segue: encontrar os pontos de

extremos do funcional $\mathcal{E}[\Psi] = \langle \Psi | \widehat{H}_{ele} | \Psi \rangle$ com a condição $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ e $\Psi \in \mathcal{F}_A$. Este problema é resolvido com o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, isto é, define-se um novo funcional

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

e resolve-se a equação de condição necessária para a ocorrência de extremos [9],

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

Pode-se introduzir nos problemas de estrutura eletrônica diversos esquemas aproximativos variacionais delimitando-se subdomínios (classes de funções) \mathcal{L} , no domínio de definição, \mathcal{F}_A , do funcional energia eletrônica e formulando-se, nesses subdomínios, problemas variacionais específicos. Por exemplo, três procedimentos aproximativos variacionais usuais em estrutura eletrônica são o método *Hartree-Fock* (*HF*), o método de *Interação de Configurações* (*CI*)⁵ e o método multi-configuracional auto-consistente (*MCSCF*)⁶. No método *HF* o subdomínio \mathcal{L} é a classe de funções constituída por monodeterminantes, cuja forma é dada nas equações (1.13) e (1.14). Neste caso, os argumentos do funcional energia são os *MSO's* ψ_i . No método *CI* a classe de funções \mathcal{L} é um subespaço de \mathcal{F}_A e os vetores desse subespaço têm a forma dada pela equação (1.15). O funcional energia é otimizado em relação aos coeficientes $C_{ij\dots l}^k$, sendo os kets $\Psi_{ij\dots l}$ pré-determinados a partir dos *MSO's* ψ_i soluções de um problema a 1-elétron, em geral o problema *HF*. No método *MCSCF* a otimização do funcional energia é realizada simultaneamente com relação aos *MSO's* ψ_i e aos coeficientes $C_{ij\dots l}^k$.

Os procedimentos aproximativos variacionais constituem uma importante categoria de métodos para o estudo do movimento eletrônico em átomos e moléculas, visto que a característica variacional de um método aproximativo é uma garantia de obter-se sempre valores da energia que são cotados inferiormente pelo valor exato [8]. Existem também outros métodos aproximativos não-variacionais importantes como, por exemplo, o método perturbativo de muitos corpos (*MBPT*)⁷.

⁵Do inglês: *Configuration Interaction*

⁶Do inglês: *Multi-Configurational Self-Consistent Field*

⁷Do inglês: *Many Body Perturbation Theory*

1.4 O Método Hartree-Fock

O Método *HF* é um procedimento aproximativo variacional que reduz o problema de determinação dos estados estacionários multi-eletrônicos de átomos, moléculas e seus agregados a um conjunto de problemas a 1-elétron, acoplados. O subdomínio \mathcal{L} de definição do funcional energia eletrônica na aproximação *HF* é constituído de funções da forma definida nas equações (1.13) e (1.14). O método fornece uma aproximação do estado fundamental e uma base para a interpretação espectroscópica dos sistemas multi-eletrônicos em termos de um modelo de partículas independentes. No estudo dos sistemas atômicos e moleculares, o método *HF* ocupa uma posição relevante, seja como esquema interpretativo, como método de cálculo do estado fundamental e propriedades ou como ponto de partida para outros procedimentos de obtenção dos estados estacionários e propriedades que melhor contenham a correlação do movimento eletrônico como, por exemplo, o método *CI* ou o *MBPT*. Para sistemas com um número grande de elétrons o método *HF* e suas variantes semi-empíricas são de extensa aplicação, devido ao esforço computacional exigido em cálculos com aproximações mais refinadas.

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

$$\mathcal{E} = \langle \Psi | \hat{H}_{ele} | \Psi \rangle = n! [\langle \psi_1^1 | \langle \psi_2^2 | \dots | \langle \psi_n^n | \hat{H}_{ele} \hat{A} | \psi_1^1 \rangle \psi_2^2 \rangle \dots \psi_n^n \rangle] \quad (1.18)$$

Reescrevendo \hat{H}_{ele} como

$$\hat{H}_{ele} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right) + \sum_{i < j}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_i^n \hat{h}^i + \sum_{i < j}^n \hat{g}^{ij} \quad , \quad (1.19)$$

onde \hat{h}^i e \hat{g}^{ij} são operadores lineares e hermitianos a 1-elétron e a 2-elétrons, respectivamente, e desde que os *MSO*'s $|\psi_i\rangle$ são ortonormais, dentre os termos envolvendo o operador \hat{h}^i só restará na equação (1.18) o termo envolvendo a permutação identidade. Termos envolvendo permutações que realizam uma ou mais trocas conterão fatores do tipo $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$ com $i \neq j$, sendo assim nulos. Por motivos similares, dentre os termos envolvendo o operador \hat{g}^{ij} ,

que é um operador a 2-elétrons, restarão as contribuições vindas da permutação identidade e das permutações que realizam apenas uma troca. Desta forma a equação (1.18) torna-se

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

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

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

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

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

1.4.1 Os Problemas *HF* Restrito e Não-Restrito

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

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

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

onde os *MO*'s, k^μ , satisfazem as condições de ortonormalização

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

⁸Do inglês: *Restricted Hartree-Fock*

⁹Do inglês: *Unrestricted Hartree-Fock*

e têm a forma

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

Definido os operadores coulombiano e de troca, \widehat{J}_k^μ e \widehat{K}_k^μ , que são lineares e hermitianos [10] A (ver Apêndice A),

$$\widehat{J}_k^\mu f^\mu \rangle = \langle k^\nu | \widehat{g}^{\mu\nu} | k^\nu \rangle f^\mu \rangle \quad \text{e} \quad \widehat{K}_k^\mu f^\mu \rangle = \langle k^\nu | \widehat{g}^{\mu\nu} | f^\nu \rangle k^\mu \rangle, \quad (1.26)$$

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

$$\mathcal{E} = \sum_k^n \langle k^\mu | \left\{ \widehat{h}^\mu + \left[\widehat{h}^\mu + \sum_l^n (2\widehat{J}_l^\mu - \widehat{K}_l^\mu) \right] \right\} | k^\mu \rangle = \sum_k^n \langle k^\mu | \left\{ \widehat{h}^\mu + \widehat{F}^\mu \right\} | k^\mu \rangle \quad (1.27)$$

onde \widehat{F}^μ é um operador a 1-elétron, linear e hermitiano chamado operador *HF* para o problema *RHF* [10].

A equação de condição necessária de extremos, a equação *HF* para o problema *RHF*, é obtida com os seguintes passos. A equação de vínculo sobre $\mathbf{\Psi}\rangle$, dada na equação (1.16), desdobra-se no conjunto de equações de ortonormalização dadas na equação (1.24). Com as equações (1.27) e (1.24) calcula-se a primeira variação do funcional com as condições de vínculo, de onde obtêm-se a condição necessária de extremos, que é dada pelo conjunto de equações

$$\widehat{F}[1^\mu, 2^\mu, \dots, n^\mu] k^\mu \rangle = \epsilon_k k^\mu \rangle \quad , \quad k = 1, \dots, n \quad , \quad (1.28)$$

que constitui um sistema de equações integro-diferenciais acopladas, conhecido como as equações *HF* para o problema *RHF*, onde ϵ_k são referenciadas como as energias orbitais associadas aos orbitais moleculares $k^\mu \rangle$.

Para o problema *UHF* com n elétrons, os kets $\mathbf{\Psi}\rangle$ do subdomínio \mathcal{L} são compostos de n *MSO's* formados a partir de $n = n_\alpha + n_\beta$ diferentes *MO's* (onde n_α e n_β são, respectivamente, o número de *MSO's* com funções de spin $\alpha \rangle$ e $\beta \rangle$) definidos por

$$\psi_k^\mu \rangle = \varphi_k^{\eta, \mu} \rangle \eta^\mu \rangle \equiv k^{\eta, \mu} \rangle \eta^\mu \rangle \quad ; \quad \text{com } k = 1, \dots, n_\eta, \text{ e } \eta = \alpha, \beta \quad ; \quad n_\alpha + n_\beta = n \quad (1.29)$$

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

$$\langle k^{\eta,\mu} | l^{\eta,\mu} \rangle = \delta_{kl} \quad ; \quad k, l = 1, \dots, n_\eta \quad ; \quad \eta = \alpha, \beta \quad (1.30)$$

e têm a forma

$$|\Psi\rangle = \sqrt{n!} \widehat{A} \left[\varphi_1^{\alpha,1} |\alpha^1\rangle \dots \varphi_{n_\alpha}^{\alpha,n_\alpha} |\alpha^{n_\alpha}\rangle \varphi_1^{\beta,n_\alpha+1} |\beta^{n_\alpha+1}\rangle \dots \varphi_{n_\beta}^{\beta,n_\alpha+n_\beta} |\beta^{n_\alpha+n_\beta}\rangle \right] \quad (1.31)$$

Definindo os operadores coulombiano e de troca, $\widehat{J}_k^{\eta,\mu}$ e $\widehat{K}_k^{\eta,\mu}$, que são lineares e hermitianos [10],

$$\widehat{J}_k^{\eta,\mu} f^\mu = \langle k^{\eta,\nu} | \widehat{g}^{\mu\nu} | k^{\eta,\nu} \rangle f^\mu \quad \text{e} \quad \widehat{K}_k^{\eta,\mu} f^\mu = \langle k^{\eta,\nu} | \widehat{g}^{\mu\nu} | f^\nu \rangle k^{\eta,\mu}, \quad (1.32)$$

substituindo na equação (1.21) os MSO 's $|\psi_k\rangle$, como especificados nas equações (1.29), considerando que \widehat{h}^μ e $\widehat{g}^{\mu\nu}$ não atuam sobre as variáveis de spin e que os kets $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ são ortonormais, tem-se

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \sum_{\eta}^{\alpha,\beta} \sum_k^{n_\eta} \langle k^{\eta,\mu} | \left\{ \widehat{h}^\mu + \frac{1}{2} \sum_l^{n_\eta} \left(\widehat{J}_l^{\eta,\mu} - \widehat{K}_l^{\eta,\mu} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\theta(\neq\eta)}^{n_\theta} \sum_l \widehat{J}_l^{\theta,\mu} \right\} | k^{\eta,\mu} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\eta}^{\alpha,\beta} \sum_k^{n_\eta} \langle k^{\eta,\mu} | \left\{ \widehat{h}^\mu + \widehat{F}^{\eta,\mu} \right\} | k^{\eta,\mu} \rangle \end{aligned} \quad (1.33)$$

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

$$\widehat{F}^{\eta,\mu} = \widehat{h}^\mu + \sum_l^{n_\eta} \left(\widehat{J}_l^{\eta,\mu} - \widehat{K}_l^{\eta,\mu} \right) + \sum_{\theta(\neq\eta)}^{n_\theta} \sum_l \widehat{J}_l^{\theta,\mu}, \quad (1.34)$$

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

A equação de condição necessária de extremos, a equação HF para o problema UHF , é obtida com os seguintes passos. A equação de vínculo sobre $|\Psi\rangle$, dada na equação (1.16), desdobra-se no conjunto de equações de ortonormalização dadas na equação (1.30). Com as equações (1.33) e (1.30) calcula-se a primeira variação do funcional com condições de vínculo, de onde obtêm-se a condição necessária de extremos, que é dada pelo conjunto de equações

$$\widehat{F}^{\eta,\mu} [1^{\alpha,\mu} |\alpha^\mu\rangle, \dots, (n_\alpha + n_\beta)^{\beta,\mu} |\beta^\mu\rangle] |k^{\eta,\mu}\rangle = \epsilon_k^\eta |k^{\eta,\mu}\rangle, \quad k = 1, \dots, n_\eta, \quad \eta = \alpha, \beta, \quad (1.35)$$

que constitui um sistema de equações integro-diferenciais acopladas conhecidas como as equações HF para o problema UHF , onde ϵ_k^η são referenciadas como as energias orbitais associadas aos orbitais moleculares $k^{\eta,\mu}$.

O procedimento usual de resolução das equações HF , equações (1.28) e (1.35), é o método do campo auto-consistente (SCF)¹⁰ [10].

1.4.2 O Problema HF em termos de uma Base de Funções Atômicas

Encontrar os MO 's que minimizam os funcionais dados nas equações (1.27) e (1.33) para sistemas moleculares pela via de resolução das equações (1.28) e (1.35), respectivamente, pode ser uma tarefa difícil, em geral, devido à baixa simetria destes sistemas. Para viabilizar o uso do método SCF no problema HF para sistemas moleculares, Roothaan introduziu uma restrição no subdomínio \mathcal{L} de definição do funcional RHF [10] e, posteriormente, Pople e Nesbet estenderam essa abordagem para o problema UHF [11]. Essa restrição consiste em escrever os MO 's como combinações lineares de um conjunto finito de funções centradas nos átomos (AO 's)¹¹ constituintes da molécula, definindo assim os $LCAO-MO$ 's¹².

1.4.3 As Aproximações $LCAO$ de Roothaan e de Pople-Nesbet

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

$$k^\mu = \sum_p^m \xi_p^\mu c_{pk} \quad ; \quad k = 1, \dots, n \quad \text{ou} \quad \varphi = \xi \mathbf{C} \quad (1.36)$$

e as equações de ortonormalização, correspondentes às equações (1.24), para os $LCAO-MO$'s, k^μ , são dadas por

$$\mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{S} \mathbf{c}_l - \delta_{kl} = 0 \quad ; \quad k, l = 1, \dots, n \quad (1.37)$$

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

$$\mathbf{S}_{pq} = \langle p^\mu | q^\mu \rangle \quad , \quad (1.38)$$

¹⁰Do inglês: *Self Consistent Field*

¹¹Do inglês: *Atomic Orbitals*

¹²Do inglês: *Linear Combination of Atomic Orbitals*

Os AO 's, ξ_p^μ , são normalizados, mas não são ortogonais em geral. Na forma compacta $\varphi = \boldsymbol{\xi} \mathbf{C}$, os AO 's ξ_p^μ da base de orbitais atômicos estão organizados em um vetor linha $\boldsymbol{\xi} = [\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_m]$, os coeficientes c_{pk} em um vetor coluna, $\mathbf{c}_k^\dagger = [c_{1k}, \dots, c_{mk}]$ e os n vetores coluna \mathbf{c}_k constituem a matriz $m \times n$, $\mathbf{C} = [\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_n]$. Os kets k^μ definidos na equação (1.36) são chamados $LCAO-MO$'s. Nas expressões seguintes, os AO 's ξ_p^μ são indicados com a notação p^μ , o produto $p^\mu q^\nu$ por $p^\mu q^\nu$ e o operador $\hat{g}^{\mu\nu}$ ficará subentendido, exceto nas definições da forma $LCAO$ dos operadores \hat{J}_k^μ e \hat{K}_k^μ . A expressão do funcional RHF (1.27) na aproximação de Roothaan, aqui referida como aproximação $LCAO-RHF$ é dada por

$$\mathcal{E} = \sum_k^n \sum_{pq}^m \left\{ c_{pk}^* c_{qk} \left[2 \langle p^\mu | \hat{h}^\mu | q^\mu \rangle + \sum_l^n \sum_{rs}^m c_{rl}^* c_{sl} (2 \langle p^\mu r^\nu | q^\mu s^\nu \rangle - \langle p^\mu r^\nu | s^\mu q^\nu \rangle) \right] \right\} \quad (1.39)$$

Na equação (1.39) as integrais

$$\mathbf{h}_{pq} = \langle p^\mu | \hat{h}^\mu | q^\mu \rangle = \left\langle p^\mu \left| -\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 \right| q^\mu \right\rangle + \left\langle p^\mu \left| -\sum_\alpha^N \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_\alpha|} \right| q^\mu \right\rangle \quad (1.40)$$

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

$$\mathbf{I}_{pq,rs} = \langle p^\mu r^\nu | q^\mu s^\nu \rangle \quad e \quad \mathbf{I}_{pq,rs}^e = \langle p^\mu r^\nu | s^\mu q^\nu \rangle, \quad (1.41)$$

envolvendo o operador $\frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|}$, são as integrais atômicas de correlação coulombiana e de troca. Com a equação (1.36) os operadores \hat{J}_k^μ e \hat{K}_k^μ , dados nas equações (1.26), ficam definidos em termos dos $LCAO-MO$'s por

$$\hat{J}_k^\mu q^\mu = \sum_{r,s}^m (c_{rk}^* \langle r^\nu | \hat{g}^{\mu\nu} | s^\nu \rangle c_{sk}) q^\mu \quad (1.42)$$

$$\hat{K}_k^\mu q^\mu = \sum_{r,s}^m (c_{rk}^* \langle r^\nu | \hat{g}^{\mu\nu} | q^\nu \rangle c_{sk}) s^\mu \quad (1.43)$$

Segue das equações (1.41), (1.42) e (1.43) que os elementos de matriz dos operadores \hat{J}_k^μ e \hat{K}_k^μ , $\mathbf{J}_{k pq}$ e $\mathbf{K}_{k pq}$, na base atômica $\boldsymbol{\xi}$, são dados, respectivamente, por

$$\mathbf{J}_{k pq} = \langle p^\mu | \hat{J}_k^\mu | q^\mu \rangle = \sum_{r,s}^m c_{rk}^* \langle p^\mu r^\nu | q^\mu s^\nu \rangle c_{sk} = \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{I}_{pq} \mathbf{c}_k \quad (1.44)$$

$$\mathbf{K}_{k pq} = \langle p^\mu | \hat{K}_k^\mu | q^\mu \rangle = \sum_{r,s}^m c_{rk}^* \langle p^\mu r^\nu | s^\mu q^\nu \rangle c_{sk} = \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{I}_{pq}^e \mathbf{c}_k \quad (1.45)$$

onde \mathbf{I}_{pq} e \mathbf{I}_{pq}^e são matrizes cujos elementos são as integrais de correlação coulombiana e de troca, respectivamente, definidas na equação (1.41). Com os elementos de matriz $\mathbf{J}_{k pq}$ e $\mathbf{K}_{k pq}$, definidos nas equações (1.44) e (1.45), o funcional *RHF*, definido na equação (1.39), torna-se, na aproximação *LCAO*

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \sum_k^n \mathbf{c}_k^{\dagger*} \left\{ \mathbf{h} + \left[\mathbf{h} + \sum_l^n (2\mathbf{J}_l - \mathbf{K}_l) \right] \right\} \mathbf{c}_k = \sum_k^n \mathbf{c}_k^{\dagger*} \{ \mathbf{h} + \mathbf{F} \} \mathbf{c}_k \\ &= 2 \sum_k^n \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{h} \mathbf{c}_k + \sum_{k,l}^n \left[2 \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I} \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l - \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I}^e \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l \right] \end{aligned} \quad (1.46)$$

\mathbf{h} e \mathbf{F} são, respectivamente, as representações matriciais na base atômica $\boldsymbol{\xi}$ dos operadores energia cinética + atração nuclear, \hat{h}^μ , e *Hartree-Fock*, \hat{F}^μ , definidos nas equações (1.19) e (1.27), e os elementos da matriz bi-dimensional \mathbf{h} e das super-matrizes \mathbf{I} e \mathbf{I}^e são, respectivamente, h_{pq} , $\mathbf{I}_{pq,rs}$ e $\mathbf{I}_{pq,rs}^e$, definidos nas equações (1.40) e (1.41). Os n vetores \mathbf{c}_k são agora os argumentos do funcional \mathcal{E} .

A equação de condição necessária de extremos, a equação *HF-Roothaan*, é obtida com os seguintes passos. A equação de vínculo sobre $\boldsymbol{\Psi}$, dada na equação (1.16), desdobra-se no conjunto de equações de ortonormalização dadas na equação (1.37). Com as equações (1.46) e (1.37) calcula-se a primeira variação do funcional com as condições de vínculo, de onde obtêm-se a condição necessária de extremos, que é dada pelo conjunto de equações

$$\mathbf{F}[\mathbf{c}_1, \dots, \mathbf{c}_n] \mathbf{c}_k = \epsilon_k \mathbf{S} \mathbf{c}_k \quad , \quad k = 1, \dots, n \quad (1.47)$$

A equação (1.47) é conhecida como equação de *Hartree-Fock-Roothaan* para o problema *RHF*.

Para o problema *UHF* com $n = n_\alpha + n_\beta$ elétrons [11], os n *MO*'s são expandidos como combinações lineares de m ($m \geq n_\alpha$ e $m \geq n_\beta$) funções, ξ_p^μ da base atômica $\boldsymbol{\xi}$,

$$k^{\eta,\mu} \rangle = \sum_p^m \xi_p^\mu \rangle c_{pk}^\eta \quad ; \quad k = 1, \dots, n \quad ; \quad \eta = \alpha, \beta \text{ ou } [\varphi^\alpha, \varphi^\beta] = \boldsymbol{\xi} [\mathbf{C}^\alpha, \mathbf{C}^\beta] \quad (1.48)$$

e as equações de ortonormalização, correspondentes às equações (1.30), para os *LCAO-MOs*, $k^{\eta,\mu} \rangle$, são dadas por

$$\mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{S} \mathbf{c}_l^\eta - \delta_{kl} = 0 \quad ; \quad k, l = 1, \dots, n_\eta \quad ; \quad \eta = \alpha, \beta \quad (1.49)$$

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

Similarmente ao problema *RHF*, obtêm-se o funcional *HF*-Pople-Nesbet

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{1}{2} \sum_{\eta}^{\alpha, \beta} \sum_k^{n_\eta} \mathbf{c}_k^{\eta \dagger *} \left\{ \mathbf{h} + \left[\mathbf{h} + \sum_l^{n_\eta} (\mathbf{J}_l^\eta - \mathbf{K}_l^\eta) + \sum_{\theta(\neq \eta)} \sum_l^{n_\theta} \mathbf{J}_l^\theta \right] \right\} \mathbf{c}_k^\eta = \frac{1}{2} \sum_{\eta}^{\alpha, \beta} \sum_k^{n_\eta} \mathbf{c}_k^{\eta \dagger *} \{ \mathbf{h} + \mathbf{F}^\eta \} \mathbf{c}_k^\eta \\ &= \sum_{\eta}^{\alpha, \beta} \left[\sum_k^{n_\eta} \mathbf{c}_k^{\eta \dagger *} \mathbf{h} \mathbf{c}_k^\eta + \frac{1}{2} \sum_{k,l}^{n_\eta} \left[\mathbf{c}_k^{\eta \dagger *} \mathbf{c}_l^{\eta \dagger *} \mathbf{I} \mathbf{c}_l^\eta \mathbf{c}_k^\eta - \mathbf{c}_k^{\eta \dagger *} \mathbf{c}_l^{\eta \dagger *} \mathbf{I}^e \mathbf{c}_l^\eta \mathbf{c}_k^\eta \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{\theta(\neq \eta)} \sum_l^{n_\theta} \mathbf{c}_k^{\theta \dagger *} \mathbf{c}_l^{\eta \dagger *} \mathbf{I} \mathbf{c}_l^\eta \mathbf{c}_k^\theta \right] \end{aligned} \quad (1.50)$$

onde \mathbf{h} e \mathbf{F}^η são, respectivamente, as representações matriciais na base atômica $\boldsymbol{\xi}$ dos operadores \widehat{h}^μ e $\widehat{F}^{\eta, \mu}$, definidos nas equações (1.19) e (1.34). \mathbf{J}_l^η e \mathbf{K}_l^η são, respectivamente, as representações matriciais dos operadores coulombiano, $\widehat{J}_l^{\eta, \mu}$, e de troca, $\widehat{K}_l^{\eta, \mu}$, para o problema *UHF* e cujos elementos de matriz são dados por

$$\mathbf{J}_{k \ pq}^\eta = \langle p^\mu | \widehat{J}_k^{\eta, \mu} | q^\mu \rangle = \sum_{r,s}^m c_{rk}^{\eta *} \langle p^\mu r^\nu | q^\mu s^\nu \rangle c_{sk}^\eta = \mathbf{c}_k^{\eta \dagger *} \mathbf{I}_{pq} \mathbf{c}_k^\eta \quad (1.51)$$

$$\mathbf{K}_{k \ pq}^\eta = \langle p^\mu | \widehat{K}_k^{\eta, \mu} | q^\mu \rangle = \sum_{r,s}^m c_{rk}^{\eta *} \langle p^\mu r^\nu | s^\mu q^\nu \rangle c_{sk}^\eta = \mathbf{c}_k^{\eta \dagger *} \mathbf{I}_{pq}^e \mathbf{c}_k^\eta \quad (1.52)$$

onde \mathbf{I}_{pq} e \mathbf{I}_{pq}^e são, como antes, matrizes cujos elementos são as integrais de correlação coulombiana e de troca, respectivamente, definidas na equação (1.41).

A equação de condição necessária de extremos, a equação *HF*-Pople-Nesbet, é obtida com os seguintes passos. A equação de vínculo sobre $\boldsymbol{\Psi}$, dada na equação (1.16), desdobra-se no conjunto de equações de ortonormalização dadas na equação (1.49). Com as equações (1.50) e (1.49) calcula-se a primeira variação do funcional com as condições de vínculo, de onde obtêm-se a condição necessária de extremos, que é dada pelo conjunto de equações

$$\mathbf{F}^\eta [\mathbf{c}_1^\alpha, \dots, \mathbf{c}_{n_\alpha}^\alpha, \mathbf{c}_1^\beta, \dots, \mathbf{c}_{n_\beta}^\beta] \mathbf{c}_k^\eta = \epsilon_k^\eta \mathbf{S} \mathbf{c}_k^\eta, \quad k = 1, \dots, n \quad \text{e} \quad \eta = \alpha, \beta \quad (1.53)$$

A equação (1.53) é conhecida como equação *HF*-Pople-Nesbet do problema *UHF* em termos de uma base de funções atômicas.

O procedimento usual de resolução das equações *HF* na aproximação *LCAO*, equações (1.47) e (1.53), é o método *LCAO-SCF* [10]. O procedimento *LCAO-SCF* pode

apresentar dificuldades de convergência. Alguns algoritmos para facilitar e acelerar a convergência têm sido introduzidos ao longo dos anos. Dois destes métodos são: método da inversão direta do subespaço iterativo (*DIIS*)¹³ [12, 13] e o método *E-DIIS*¹⁴ [14], os quais estão presentes em pacotes computacionais para cálculos atômicos e moleculares, como, por exemplo, *GAMESS*¹⁵ [15] e *Gaussian*¹⁶.

1.5 O Método de *Interação de Configurações Multi-Referência Hartree-Fock*

Como visto na Seção 1.3, no método *CI* a classe de funções \mathcal{L} é um subespaço de \mathcal{F}_A e os vetores desse subespaço têm a forma dada pela equação (1.15). O funcional energia é otimizado em relação aos coeficientes $C_{ij\dots l}^k$, sendo os kets $|\Psi_{ij\dots l}\rangle$ da expansão (1.15) pré-determinados a partir dos *MSO*'s $|\psi_i\rangle$ soluções de um problema a 1-elétron, em geral o problema *HF*. A equação de condição necessária para ocorrência de extremos (1.17) assume a forma geral

$$\mathbf{HC} = \lambda \mathbf{SC} \quad (1.54)$$

onde o menor dos autovalores λ é a energia eletrônica do estado fundamental e o correspondente autovetor \mathbf{C} representa o estado fundamental, $|\Psi\rangle$, na base $\{|\Psi_{ij\dots l}\rangle\}$. \mathbf{H} é a representação matricial na base $\{|\Psi_{ij\dots l}\rangle\}$ do hamiltoniano eletrônico do sistema molecular na aproximação de Born-Oppenheimer, \hat{H}_{ele} , dado na equação (1.9). \mathbf{S} é a matriz superposição da base $\{|\Psi_{ij\dots l}\rangle\}$. Uma variável dinâmica qualquer \widehat{W} do sistema é calculada por $\langle \Psi | \widehat{W} | \Psi \rangle$. É importante observar que variáveis dinâmicas não-variacionais, como por exemplo o momento de dipolo elétrico, não exibem o comportamento monotônico decrescente da energia com o aumento da classe de funções do problema variacional, ao contrário exibem um comportamento irregular. Isto significa que, no âmbito dos métodos aproximativos variacionais, melhores valores da energia eletrônica não implicam em melhores valores das grandezas não-variacionais e este aspecto introduz dificuldades na determinação destas

¹³Do inglês: *Direct Inversion of the Iterative Subspace*

¹⁴Do inglês: *Energy-DIIS*

¹⁵Acrônimo para *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*

¹⁶Programa comercializado pela *Gaussian, Inc.*

grandezas no âmbito dos métodos aproximativos variacionais. Alguns métodos *CI* multi-referência (*MRCI*¹⁷) têm sido usados para estudar este problema [16, 17, 18, 19] e, mais recentemente, foi introduzido um novo método *MRCI*, o método *Multi-Referência HF* (*MRHF*), baseado em múltiplas referências *HF* [20].

No método *MRHF* ao invés de uma única referência, o estado fundamental *HF*, são usados vários extremos *HF* como referências para expandir a função de estado Ψ . Conseqüentemente nesta metodologia, para cada sistema estudado, várias soluções *HF* são geradas, isto é, várias referências *HF*, com as adequadas simetrias de ponto e spin para expandir o estado considerado. Com a ω -ésima solução *HF* e seus respectivos orbitais virtuais é possível construir o conjunto de todas as *funções configurações de estado*¹⁸ (*CSF*¹⁹) excitadas da ω -ésima referência *HF* com a simetria do estado considerado, isto é, uma base \mathbf{B}^ω do espaço *CI-Completo*. O conjunto das bases \mathbf{B}^ω forma um sistema de geradores, \mathbf{G} , do espaço *CI-Completo*. Embora as bases \mathbf{B}^ω gerem o mesmo espaço *CI-Completo*, as correspondentes configurações destas bases têm distintos *Conteúdos Quanto-Mecânico de Informação (CQMI)* [20]. Esta diferença de *CQMI* sugere o uso de bases *misturadas* na formulação do problema *CI*, isto é, as bases *Multi-Referência HF (MRHF)* formadas a partir de \mathbf{G} as quais incluem configurações originadas de diferentes soluções *HF*. Desta forma, em princípio, é possível melhor extrair a informação de diferentes bases *HF* monoreferência, \mathbf{B}^ω , para o cálculo da energia e de outras propriedades. Na referência [20] esta possibilidade foi testada calculando-se o momento de dipolo elétrico permanente das moléculas *LiH*, *BH*, *FH* e *H₂O* usando o método *MRHF* com as bases mínimas *STO-6G*. Em todos os casos, foram obtidos momentos de dipolo elétrico próximos dos valores experimentais com um número reduzido de configurações na base *MRHF*.

1.5.1 Múltiplas Referências *HF*

Um aspecto básico do método *HF* relevante para este trabalho é que as equações *HF* [10] são não-lineares [21]. Desta forma, em princípio, estas equações possuem múltiplas

¹⁷Do inglês: *Multi-Reference CI*

¹⁸Combinações lineares de determinantes de Slater adaptadas às simetrias de ponto e spin do estado de interesse.

¹⁹Do inglês: *Configurational State Functions*

soluções e, conseqüentemente, o funcional HF tem muitos extremos, isto é, múltiplas referências HF . O procedimento usual para resolver o problema HF é o método SCF [10] e suas extensões [12, 13, 14]. Um outro método de resolução das equações HF é o Método Algébrico (MA) [22, 23]. No MA o sistema de equações integro-diferenciais HF é reescrito como um conjunto infinito de equações algébricas polinomiais não-lineares. Para o problema HF real de camada fechada com $2n$ elétrons na aproximação de HF -*Roothaan* e na base atômica $\xi = [\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_m]$, as equações MA formam um sistema de m^2 equações nas m^2 variáveis $c_{\mu i}$ (os coeficientes $LCAO$).

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

$$\sum_{pq}^m c_{pk}c_{ql}S_{pq} - \delta_{kl} = 0 ; k \leq l = 1, \dots, m \quad (1.55)$$

As equações MA são resolvidas usando um procedimento numérico e iterativo, mas não é necessário o uso de qualquer regra de ocupação orbital. Pode-se resolver estas equações usando um método quadraticamente convergente tipo-Newton [24]. Uma combinação dos algoritmos SCF e MA pode ser usada para obter múltiplas soluções HF . Oscilações dos cálculos SCF podem ser utilizadas como pontos de partida para o procedimento MA bem como outras estratégias para obtenção da convergência. Para qualquer problema HF , independente do sistema molecular, é possível obter, em princípio, diversas soluções HF e, a partir destas, construir diferentes referências HF e bases \mathbf{B}^ω na classe de simetria de ponto e spin de interesse.

Para o problema HF restrito (RHF) de uma molécula com $2n$ elétrons, representada na base atômica $\xi = [\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_m]$, nós temos que a ω -ésima solução HF é um conjunto de funções $\{\varphi_i^\omega = \xi \mathbf{c}_i^\omega ; i = 1, \dots, n\}$, onde \mathbf{c}_i^ω é um vetor coluna com componentes $c_{1i}^\omega, c_{2i}^\omega, \dots, c_{mi}^\omega$. Estas funções, φ_i^ω , são os $LCAO$ - MO 's ocupados. É possível gerar um conjunto adicional de funções $\{\varphi_a^\omega = \xi \mathbf{c}_a^\omega ; a = n + 1, \dots, m\}$ chamadas MO 's virtuais da ω -ésima solução. Associado aos $LCAO$ - MO 's da ω -ésima solução existe um conjunto de m energias orbitais, $\{\epsilon_i^\omega ; i = 1, \dots, n, n + 1, \dots, m\}$.

No método CI tradicional, uma base ortogonal construída a partir do estado fundamental HF é usada para expandir o estado estacionário de interesse e os coeficientes da

expansão são determinados variacionalmente. A equação de condição necessária de extremos é a equação de autovalor do hamiltoniano nesta base. Por outro lado, qualquer outro extremo HF e suas configurações excitadas, com as adequadas simetrias de ponto e spin, pode também ser usado para criar outra base ortogonal do mesmo espaço CI -Completo. Similarmemente, é possível formular o problema CI nesta outra base para o sistema de interesse. Pode-se também usar simultaneamente os múltiplos extremos HF para expandir as funções de estado em uma base multi-referência.

1.5.2 A Função de Estado $MRHF$

A forma geral das funções de estado dada na equação (1.15) é reescrita no método $MRHF$ como,

$$\Psi_{MRHF} = \sum_0 C_0^\chi 0^\chi + \sum_S C_S^\chi S^\chi + \sum_D C_D^\chi D^\chi + \dots \quad (1.56)$$

onde o símbolo χ indica a multiplicidade de referências HF utilizadas e 0^χ , S^χ , D^χ , ... indicam as referências HF , as CSF 's mono-excitadas, as CSF 's duplamente-excitadas, etc. Qualquer variável dinâmica do sistema é calculada com a expressão

$$\begin{aligned} \langle W \rangle &= \langle \Psi_{MRHF} | W | \Psi_{MRHF} \rangle \\ &= \sum_{0''0'} C_{0''}^\chi C_{0'}^\chi \langle 0^{x''} | W | 0^{x'} \rangle + \sum_{S''S'} C_{S''}^\chi C_{S'}^\chi \langle S^{x''} | W | S^{x'} \rangle + \sum_{D''D'} C_{D''}^\chi C_{D'}^\chi \langle D^{x''} | W | D^{x'} \rangle + \dots \end{aligned}$$

e a equação (1.54) é reescrita como

$$\mathbf{H}^x \mathbf{C}^x = \lambda \mathbf{S}^x \mathbf{C}^x \quad (1.57)$$

Os elementos de matriz de \mathbf{H}^x , \mathbf{W}^x e \mathbf{S}^x , $\langle x'' | H | x' \rangle$, $\langle x'' | W | x' \rangle$ e $\langle x'' | x' \rangle$, são calculados usando as regras de Condon-Slater [25] se x'' e x' são originados da mesma referência, ou usando a expressão geral para os elementos de matriz em uma base não-ortogonal [25] no caso em que x'' e x' têm origem em distintas referências HF . O operador \widehat{W} para o momento de dipolo elétrico permanente na representação de coordenadas tem a seguinte expressão, em unidades atômicas,

$$\vec{\mu} = \sum_a Z_a \vec{R}_a - \sum_i \vec{r}_i$$

1.6 Método do Orbital Eletrônico-Nuclear

Como visto nas seções anteriores, os efeitos do movimento nuclear não são, em geral, incluídos no cálculo de estrutura eletrônica dos sistemas moleculares. Contudo, esses efeitos são importantes para o cálculo correto dos estados quânticos moleculares, para a formulação precisa de uma teoria das reações químicas e dos processos de interação dos sistemas moleculares com a radiação e partículas carregadas. As dificuldades de um tal programa são conhecidas e dentro desse objeto algumas abordagens têm sido desenvolvidas como, por exemplo, os esquemas de separação nuclear-eletrônico apresentados na Subseção 1.2.1.

Em trabalho recente Hammes-Schiffer, Webb e colaboradores [26, 27, 28, 29, 30, 31] propuseram o método do orbital eletrônico-nuclear (*NEO*)²⁰ para tratar o movimento dos elétrons e dos núcleos moleculares sem um procedimento de separação desses movimentos. A formulação do método *NEO* é semelhante aos métodos da teoria do orbital molecular para o problema eletrônico, introduzindo-se adicionalmente os orbitais moleculares nucleares e ambos, orbitais moleculares eletrônicos e nucleares, são expandidos em termos de bases de funções. No método *NEO* a equação de Schrödinger (equação (1.1)) é resolvida, em princípio, de forma não-separada para os movimentos eletrônico e nuclear, isto é: define-se a classe de funções de estado eletrônico-nuclear e as condições subsidiárias de interesse, formula-se variacionalmente o problema e determina-se as equações de condição necessária para a ocorrência dos extremos envolvendo os orbitais moleculares eletrônicos e nucleares. Assim, dentro do escopo do método variacional, o método *NEO* é proposto em classes de funções variacionais de maneira similar à proposição das classes dos problemas variacionais em estrutura eletrônica, isto é, os problemas *NEO-Hartree-Fock* (*NEO-HF*), *NEO-Interação de Configurações* (*NEO-CI*) e *NEO-Multi-Configuracional Auto-Consistente* (*NEO-MCSCF*). No método *NEO* o sistema molecular é dividido em elétrons, núcleos clássicos e os núcleos quânticos. Dessa maneira, os efeitos do movimento nuclear de parte dos núcleos do sistema podem ser incorporados ao cálculo do movimento eletrônico em níveis variacionais diversos não sendo invocada nenhuma "separação", no sentido dos métodos apresentados na primeira

²⁰Do inglês: *Nuclear Electronic Orbital*

subseção, entre os movimentos dos elétrons e dos núcleos quânticos. Estes efeitos são incorporados dentro do cálculo de estrutura eletrônica e não como uma correção posterior. É apresentado aqui, o método *NEO-HF* seguindo os desenvolvimentos da referência [26].

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

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

onde,

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

Nas expressões acima, i, j indicam elétrons, i', j' , núcleos quânticos, α , núcleos clássicos e n_e, n_p, n_c indicam o número de cada dessas partículas, respectivamente. Na classe de funções de estado do problema variacional *NEO-HF*, $\{\Psi(\mathbf{x}^e, \mathbf{x}^p)\rangle = \Phi^e(\mathbf{x}^e)\rangle \Phi^p(\mathbf{x}^p)\rangle\}$, os kets $\Phi^e(\mathbf{x}^e)\rangle$ e $\Phi^p(\mathbf{x}^p)\rangle$ são produtos anti-simetrizados construídos com *MSO*'s eletrônicos e nucleares $\varkappa^e(\mathbf{x}^e)\rangle$ e $\varkappa^p(\mathbf{x}^p)\rangle$, respectivamente. \mathbf{x}^e e \mathbf{x}^p indicam as coordenadas espaciais e de spin dos elétrons e dos núcleos quânticos (fermiônicos). Na forma não-relativística os *MSO*'s são escritos em termos dos *MO*'s eletrônicos e nucleares $\varphi\rangle$ e das funções de spin θ e os *MO*'s são expandidos em bases de funções, $\xi^e = [\xi_1^e, \xi_2^e, \dots, \xi_{m_e}^e]$ e $\xi^p = [\xi_1^p, \xi_2^p, \dots, \xi_{m_p}^p]$, de forma similar a aquela introduzida por Roothaan [10], isto é,

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

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

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

são,

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

onde \mathbf{S}^e e \mathbf{S}^p são matrizes de superposição das funções das bases eletrônica e nuclear, respectivamente²¹. A função $\Phi^e(\mathbf{x}^e)$ é um determinante restrito e a função $\Phi^p(\mathbf{x}^p)$ é um determinante com todos os *MSO*'s nucleares $\varkappa_{k'}^p(\mathbf{x}^p)\rangle$ tendo o mesmo fator de spin $\theta_{k'}^p(s^p)\rangle$. Com

²¹O sobrescrito * indica transposição e conjugação complexa.

essa definição da classe das funções, o funcional energia para um sistema com um número par de elétrons é escrito em termos dos vetores \mathbf{c}_i^e e $\mathbf{c}_{i'}^p$, como:

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

As matrizes \mathbf{h}^ϑ , \mathbf{J}^ϑ e \mathbf{K}^ϑ , $\vartheta = e, p$, são definidas como na referência [10]. As correspondentes equações de Roothaan para esse problema de extremos são,

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

onde as matrizes, \mathbf{F}^e e \mathbf{F}^p , são as matrizes dos operadores HF eletrônico e nuclear [26]. O método de resolução destas equações, indicado na referência [26], é o procedimento usual *SCF*. Nesta referência os autores indicam generalizações possíveis do método *NEO-HF* para os problemas *ROHF*²² e *UHF* (parte eletrônica).

Webb e colaboradores aplicaram o método *NEO* a nível *HF* aos sistemas H_2 , FH , $H_5O_2^+$ e $C_3O_2H_3$ [26]. Hammes-Schiffer e colaboradores aplicaram o método *NEO* a níveis *HF*, *CI* e *MCSCF* no estudo da transferência de hidrogênio nos sistemas Cl_2H , Cl_2H^- , HeH^+ e HeH^{++} [27, 28, 29], no estudo da troca de hidrogênio por deutério em diversos sistemas moleculares simples [30] e no estudo da correlação elétron-próton [31]. Em todos estes trabalhos somente os núcleos de hidrogênio foram tratados como quânticos. Demais detalhes sobre as funções de base empregadas e resultados obtidos podem ser vistos nas referências [26, 27, 28, 29, 30, 31].

²²Do inglês: *Restricted Open-Shell Hartree-Fock*

Capítulo 2

Utilização do Algoritmo *GSA* para Geração de Bases Atômicas

2.1 Introdução

Entre os métodos de otimização, os métodos estocásticos são atualmente utilizados em uma grande variedade de problemas para obtenção de mínimos locais e globais. Um destes métodos, o *Generalized Simulated Annealing (GSA)* tem sido aplicado com resultados em problemas diversos como a determinação de conformações mais estáveis para proteínas [32, 33] e a determinação do mínimo absoluto *Hartree-Fock (HF)* [34, 35], dentre outros.

Os métodos chamados *Simulated Annealing (SA)* são métodos estocásticos introduzidos na literatura por Kirkpatrick e colaboradores, o *SA Clássico (CSA¹)* [37], e Szu e Hartley, o *SA Rápido (FSA²)* [38], com a proposta de encontrar os mínimos locais e globais de funcionais. O *GSA* é uma extensão dos métodos *CSA* e *FSA*, incluindo-os como casos particulares [39], mas difere dos mesmos por usar diferentes funções *temperatura*, distribuição de visitação e probabilidade de aceitação.

Neste capítulo é apresentado um procedimento geral para geração de conjuntos de bases atômicas baseado no *GSA*. Este procedimento consiste na minimização direta do funcional *HF* para a energia eletrônica de um átomo, considerando como argumentos deste

¹Do inglês: *Classical Simulated Annealing*

²Do inglês: *Fast Simulated Annealing*

funcional os coeficientes *LCAO*'s dos orbitais atômicos e os coeficientes e expoentes das funções Gaussianas utilizadas para expandir as funções da base atômica $\{\xi_p^\mu\}$.

O algoritmo *GSA* usado no presente trabalho inclui duas modificações em relação à versão original descrita nas referências [39, 40]. Uma modificação é a introdução de condições de vínculo (equação (1.49)) na estrutura do algoritmo para tratar o problema *HF* que é um problema variacional de extremos com condições subsidiárias. A outra modificação é o uso de um parâmetro independente, q_T , em lugar de q_v , para construir a função *temperatura* definida na equação (2.15).

Neste trabalho utiliza-se este algoritmo, denominado no que segue por *HF^{Gauss}-GSA*, para geração de novas bases atômicas mínimas para os elementos da primeira linha da tabela periódica. Na Seção 2.2 são descritas a base atômica mínima *STO-NG* e, no Apêndice E, algumas outras bases de uso comum na literatura e que são usadas em alguns cálculos comparativos deste trabalho. Na Seção 2.3 é detalhado o algoritmo *HF^{Gauss}-GSA*.

2.2 Bases Atômicas

Conforme visto nas Subseções 1.4.2 e 1.4.3, os *MO*'s que minimizam os funcionais eletrônicos dados nas equações (1.27) e (1.33) podem ser reescritos em termos de uma expansão de *AO*'s, ξ_p^μ , centrados nos átomos e chamados de funções atômicas. O conjunto desses *AO*'s, $\{\xi_p^\mu\}$, é chamado de base atômica. Existe uma diversidade de bases atômicas na literatura. A escolha da base atômica a ser usada em um específico problema *HF* é orientada por algumas condições como, por exemplo: *i.* a base atômica deve ser tal que os *LCAO-MO*'s representem o mais fidedignamente possível os *MO*'s *HF* do sistema em estudo com o menor número de termos possível nas expansões (1.36) e (1.48); *ii.* os cálculos envolvendo as funções $\{\xi_p^\mu\}$ devem ter um custo computacional tão pequeno quanto possível.

Bases do tipo-Slater [41], com parte radial dada por

$$\phi^{SF}(\zeta, \vec{r} - \vec{R}_A) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta|\vec{r} - \vec{R}_A|} \quad (2.1)$$

satisfazem razoavelmente a primeira condição. No entanto, cálculos envolvendo-as têm um custo computacional elevado quando comparado ao custo computacional dos cálculos envol-

vendo bases construídas a partir de funções Gaussianas [42], com parte radial dada por

$$\phi^{GF}(\alpha, \vec{r} - \vec{R}_A) = \left(\frac{2^{2n} (n-1)!}{(2n-1)} \left(\frac{(2\alpha)^{2n+1}}{\pi} \right)^{1/2} \right)^{1/2} r^{n-1} e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{R}_A|^2} \quad (2.2)$$

o que motiva a introdução destas últimas nos cálculos de estrutura eletrônica. Ademais, as combinações lineares de Gaussianas (e as suas contrações [43, 44])

$$\phi_{\mu}^{CFG}(\vec{r} - \vec{R}_A) = \sum_{i=1}^N d_{i\mu} \phi_i^{GF}(\alpha_{i\mu}, \vec{r} - \vec{R}_A) \quad (2.3)$$

podem representar bem os *MO*'s. Nas expressões acima \vec{R}_A indica a posição do átomo onde está centrada a função.

A expressão base mínima refere-se a bases atômicas que possuem o número mínimo de funções necessárias para gerar os orbitais ocupados em um átomo descrito na aproximação *HF*. Desta forma, para átomos da primeira linha da tabela periódica, a base mínima é constituída de: uma função, *1s*, para os átomos *H* e *He*; duas funções, *1s* e *2s*, para os átomos *Li* e *Be*; cinco funções, *1s*, *2s*, *2p_x*, *2p_y* e *2p_z* para os átomos *B - Ne*.

Na construção de bases atômicas mínimas costuma-se tratar os orbitais atômicos pertencentes a uma mesma camada (*2s* e *2p*, por exemplo) como tendo o mesmo conjunto de expoentes α^3 . Impõe-se este vínculo para diminuir a quantidade de cálculos de integrais envolvendo estas bases. Cabe observar, no entanto, que esta não é uma condição necessária para realização dos cálculos [45].

Bases atômicas mínimas são usualmente constituídas de funções que são combinações lineares de funções Gaussianas ajustadas para se aproximarem das funções de Slater (*STO*⁴). Bases atômicas assim formadas são denominadas *bases STO-NG*, onde *N* indica o número de funções Gaussianas utilizadas na combinação linear dada na equação (2.3).

Fatores de escala, ζ , normalmente utilizados na definição das bases padrão *STO-NG* não são empregados na definição dos expoentes das novas bases atômicas mínimas aqui introduzidas. Distintamente do procedimento usual de determinação de coeficientes e expoentes das funções Gaussianas para bases mínimas, que é realizado ajustando a expansão

³Como consequência, as bases mínimas para os átomos *Li* e *Be* passam a ter 5 funções.

⁴Acrônimo para *Slater-Type Orbital*

dada na equação (2.3) para máxima proximidade com as funções de Slater, o procedimento aqui adotado para determinação destes coeficientes e expoentes é realizado otimizando o funcional HF do átomo. Portanto, não se faz necessária a utilização destes fatores de escala. Estas novas bases serão chamadas de CFG^5-NG . Os procedimentos de cálculo de integrais envolvendo estas novas bases são os mesmos utilizados no cálculo das integrais envolvendo bases $STO-NG$.

Nas bases $CFG-NG$, as integrais de superposição, \mathbf{S}_{pq} , energia cinética + atração nuclear, \mathbf{h}_{pq} , correlação coulombiana, $\mathbf{I}_{pq,rs}$, e troca, $\mathbf{I}_{pq,rs}^e$, dadas nas equações (1.38), (1.40) e (1.41), são reescritas em termos dos coeficientes, $\mathbf{d} = \{d_{i\mu}; i = 1, \dots, N; \mu = 1, \dots, m\}$, e dos expoentes $\boldsymbol{\alpha} = \{\alpha_{i\mu}; i = 1, \dots, N; \mu = 1, \dots, m\}$ através das correspondentes integrais \mathbf{S}^{GF} , \mathbf{h}^{GF} , \mathbf{I}^{GF} e $\mathbf{I}^e{}^{GF}$ que são definidas no que segue,

$$\mathbf{S}_{pq} = \sum_{i,j=1}^N d_{ip}d_{jq} \mathbf{S}_{ij}^{pq}{}^{GF}(\alpha_{ip}, \alpha_{jq}); \quad \mathbf{S}_{ij}^{pq}{}^{GF}(\alpha_{ip}, \alpha_{jq}) = \langle \phi_i^{GF}(\alpha_{ip}) | \phi_j^{GF}(\alpha_{jq}) \rangle \quad (2.4)$$

$$\mathbf{h}_{pq} = \sum_{i,j=1}^N d_{ip}d_{jq} \mathbf{h}_{ij}^{pq}{}^{GF}(\alpha_{ip}, \alpha_{jq}); \quad \mathbf{h}_{ij}^{pq}{}^{GF}(\alpha_{ip}, \alpha_{jq}) = \langle \phi_i^{GF}(\alpha_{ip}) | \hat{h} | \phi_j^{GF}(\alpha_{jq}) \rangle \quad (2.5)$$

$$\mathbf{I}_{pq,rs} = \sum_{i,j,k,l=1}^N d_{ip}d_{jq}d_{kr}d_{ls} \mathbf{I}_{ij,kl}^{pq,rs}{}^{GF}(\alpha_{ip}, \alpha_{jq}, \alpha_{kr}, \alpha_{ls}) \quad (2.6)$$

onde

$$\mathbf{I}_{ij,kl}^{pq,rs}{}^{GF}(\alpha_{ip}, \alpha_{jq}, \alpha_{kr}, \alpha_{ls}) = \langle \phi_i^{GF}(\alpha_{ip}) \phi_k^{GF}(\alpha_{kr}) | \phi_j^{GF}(\alpha_{jq}) \phi_l^{GF}(\alpha_{ls}) \rangle \quad (2.7)$$

e

$$\mathbf{I}_{pq,rs}^e = \sum_{i,j,k,l=1}^N d_{ip}d_{jq}d_{kr}d_{ls} \mathbf{I}_{ij,kl}^{e\,pq,rs}{}^{GF}(\alpha_{ip}, \alpha_{js}, \alpha_{kr}, \alpha_{lq}) \quad (2.8)$$

onde

$$\mathbf{I}_{ij,kl}^{e\,pq,rs}{}^{GF}(\alpha_{ip}, \alpha_{js}, \alpha_{kr}, \alpha_{lq}) = \langle \phi_i^{GF}(\alpha_{ip}) \phi_k^{GF}(\alpha_{kr}) | \phi_j^{GF}(\alpha_{js}) \phi_l^{GF}(\alpha_{lq}) \rangle \quad (2.9)$$

Neste trabalho, propõe-se uma abordagem estocástica baseada no método GSA para obtenção de novas bases atômicas. Aplica-se esta metodologia para a construção de bases mínimas para átomos da primeira linha da tabela periódica, cujas funções básicas são

⁵Sigla de: *Combinação de Funções Gaussianas*

construídas em termos de funções Gaussianas como definido na equação (2.3). Especificamente, são geradas novas bases para $N = 3$ e $N = 6$. A obtenção destas novas bases é realizada através da otimização direta do funcional energia eletrônica HF , \mathcal{E} , do átomo.

Os funcionais RHF e UHF para um problema atômico ou molecular, dados nas equações (1.46) e (1.50), podem ser reescritos em termos dos coeficientes $LCAO$'s, $\mathbf{C} = [\mathbf{c}_1^\eta, \mathbf{c}_2^\eta, \dots, \mathbf{c}_{n_\eta}^\eta]$, e dos coeficientes e expoentes, \mathbf{d} e α , das funções Gaussianas que compõem a base atômica:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{RHF} = & 2 \sum_k^n \sum_{i,j=1}^N d_{ip} d_{jq} \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{h}_{ij}^{GF}(\alpha_{ip}, \alpha_{jq}) \mathbf{c}_k \\ & + \sum_{k,l}^n \sum_{i,j,k,l=1}^N d_{ip} d_{jq} d_{kr} d_{ls} \left[\begin{array}{l} 2 \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I}_{ij,kl}^{pq,rs GF}(\alpha_{ip}, \alpha_{js}, \alpha_{kr}, \alpha_{lq}) \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l \\ - \mathbf{c}_k^{\dagger*} \mathbf{c}_l^{\dagger*} \mathbf{I}_{ij,kl}^{e pq,rs GF}(\alpha_{ip}, \alpha_{js}, \alpha_{kr}, \alpha_{lq}) \mathbf{c}_k \mathbf{c}_l \end{array} \right] \end{aligned} \quad (2.10)$$

e

$$\mathcal{E}^{UHF} = \sum_{\alpha,\beta}^{\eta} \left[\begin{array}{l} \sum_k^{n_\eta} \sum_{i,j=1}^N d_{ip} d_{jq} \mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{h}_{ij}^{pq GF}(\alpha_{ip}, \alpha_{jq}) \mathbf{c}_k^\eta + \\ + \frac{1}{2} \sum_{k,l}^{n_\eta} \sum_{i,j,k,l=1}^N d_{ip} d_{jq} d_{kr} d_{ls} \left[\begin{array}{l} \mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{c}_l^{\eta\dagger*} \mathbf{I}_{ij,kl}^{pq,rs GF}(\alpha_{ip}, \alpha_{jq}, \alpha_{kr}, \alpha_{ls}) \mathbf{c}_l^\eta \mathbf{c}_k^\eta \\ - \mathbf{c}_k^{\eta\dagger*} \mathbf{c}_l^{\eta\dagger*} \mathbf{I}_{ij,kl}^{e pq,rs GF}(\alpha_{ip}, \alpha_{js}, \alpha_{kr}, \alpha_{lq}) \mathbf{c}_l^\eta \mathbf{c}_k^\eta \end{array} \right] + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\theta(\neq\eta)} \sum_{l=1}^{n_\theta} \sum_{i,j,k,l=1}^N d_{ip} d_{jq} d_{kr} d_{ls} \mathbf{c}_k^{\theta\dagger*} \mathbf{c}_l^{\eta\dagger*} \mathbf{I}_{ij,kl}^{pq,rs GF}(\alpha_{ip}, \alpha_{js}, \alpha_{kr}, \alpha_{lq}) \mathbf{c}_l^\eta \mathbf{c}_k^\theta \end{array} \right] \quad (2.11)$$

onde as integrais em termos das funções Gaussianas, $\mathbf{S}_{ij}^{pq GF}$, $\mathbf{h}_{ij}^{pq GF}$, $\mathbf{I}_{ij,kl}^{pq,rs GF}$ e $\mathbf{I}_{ij,kl}^{e pq,rs GF}$, são definidas nas equações (2.4), (2.5), (2.7) e (2.9), respectivamente.

As bases *Double-Zeta* (DZ), *Triple-Zeta* (TZ) e DZ com funções de polarização (DZp), que são aqui usadas para cálculos comparativos com alguns dos cálculos realizados com as novas bases mínimas introduzidas neste trabalho, são descritas no Apêndice E.

2.3 O Algoritmo $HF^{\text{Gauss-GSA}}$

2.3.1 Aspectos Estocásticos do Algoritmo $HF^{\text{Gauss-GSA}}$

Métodos estocásticos podem ser descritos como métodos que atribuem valores aleatórios a um conjunto de variáveis independentes, \mathbf{C} , de um dado sistema em simulações estatísticas e consistem basicamente em realizar, a partir da geração aleatória de \mathbf{C}_t

em cada ciclo t do processo e com uma definida estratégia estocástica, a otimização direta de um funcional comumente chamado *função custo*, isto é, sem a resolução de equações de condição necessária para obtenção de extremos de um dado problema. Uma característica dos métodos estocásticos é a dependência dos valores das variáveis independentes, gerados no t -ésimo ciclo, com os valores gerados no ciclo anterior, isto é, $\mathbf{C}_t = \mathbf{C}_{t-1} + \Delta\mathbf{C}_{t-1}$, onde $\Delta\mathbf{C}_{t-1}$ é um incremento gerado aleatoriamente dentro da estratégia estocástica utilizada.

O método Monte Carlo (*MC*) foi um dos primeiros procedimentos estocásticos aplicados em problemas de Física. Este método foi proposto separada e independentemente por J. E. Mayer no estudo de líquidos⁶, e por Metropolis e Ulam [46], que o apresentaram como uma ferramenta de propósitos gerais.

O método *MC* para o cálculo das integrais multidimensionais, oriundas do estudo de propriedades sobre um ensemble, é descrito por Metropolis e colaboradores [47] como segue: sorteia-se aleatoria e equiprovavelmente uma dentre as possíveis configurações do sistema estudado, ou seja, coloca-se as N partículas do sistema em posições aleatórias; calcula-se a energia, E , do sistema e dá-se a essa configuração o peso $e^{-E/k_B T}$. Como observado na referência [47], este método não é eficiente para tratar problemas com partículas próximas (densidades altas), pois em muitos casos o valor de E é alto e $e^{-E/k_B T} \rightarrow 0$, fazendo com que muitas configurações tenham uma ponderação muito baixa. Para contornar essa dificuldade, é proposto na referência [47] um método, conhecido na literatura como o método de Metropolis, que consiste em sortear configurações com energias E e probabilidades de ocorrência ponderadas pela função de distribuição $e^{-E/k_B T}$, dando, em seguida, a cada configuração, o mesmo peso nos cálculos das propriedades, ao invés de sortear configurações de forma equiprovável e atribuir, posteriormente, a cada uma um peso distinto $e^{-E/k_B T}$, como no método *MC*. No cálculo das integrais multidimensionais acima citado, o método de Metropolis apresenta-se da seguinte maneira: sorteia-se uma configuração para o sistema ponderada pela função de distribuição $e^{-E/k_B T}$; calcula-se a diferença entre as energias da configuração atual e da configuração anterior, ΔE . Se $\Delta E < 0$, que implica que a nova configuração tem energia menor, aceita-se a nova configuração. Se $\Delta E > 0$ permite-se a troca para a nova configuração com a probabilidade canônica $P_E = e^{-\Delta E/k_B T}$, ou seja,

⁶Segundo citação no artigo de Metropolis (referência [47])

compara-se P_E com um número aleatório r , $r \in [0, 1]$ e se $r < P_E$ aceita-se esta nova configuração, senão ($r > P_E$) a nova configuração não é aceita e a configuração anterior é repetida, entrando mais de uma vez no cálculo das médias.

O procedimento estocástico *SA* foi proposto por Kirkpatrick e colaboradores [37, 48]. Ele é um método de otimização global baseado em uma busca estocástica e é uma modificação do método de Metropolis [47]. O termo *temperatura* empregado no método *SA* não se refere ao conceito da termodinâmica, sendo apenas um parâmetro de controle [37, 48] ou parâmetro controlador de ruído [38] e tem a mesma dimensão da *função custo*. No método *SA*, assim como no método de Metropolis, o conjunto de variáveis independentes, \mathbf{C} , é gerado aleatoriamente a cada ciclo do processo de acordo com uma função de distribuição de visitação, g . Uma característica comum aos métodos de Metropolis e *SA* é a possibilidade de aceitar \mathbf{C} 's para os quais a *função custo*, $E(\mathbf{C})$, tem valores maiores do que os anteriormente encontrados, evitando assim a retenção do processo de busca em algum mínimo local. No método *SA*, a regra que define a aceitação ou não destes pontos específicos é a mesma regra do procedimento de Metropolis e é chamada função de probabilidade de aceitação, A_{acc} . Porém, distintamente dos métodos Monte Carlo e de Metropolis, no *SA* a *temperatura* T é variável, dependendo de t (onde t enumera os ciclos do processo iterativo) e ambas funções, g e A_{acc} , dependem de t através de $T(t)$.

O algoritmo *SA* é também referido na literatura como *SA* clássico (*CSA*) e sua função de distribuição de visitação é uma função gaussiana, isto é, $g(\Delta\mathbf{C}) \propto e^{-(\Delta\mathbf{C})^2/T(t)}$, onde $\Delta\mathbf{C}$ é o incremento em \mathbf{C} . Geman e Geman [49] mostram que a condição necessária e suficiente para que o algoritmo *CSA* finalize o processo no mínimo global, é que $T(t)$ diminua logarithmicamente com o parâmetro t , isto é, $T(t) = T_0/\log(1+t)$.

Szu e Hartley propuseram uma modificação no algoritmo *CSA* que consiste na utilização de uma função de distribuição de visitação tipo Cauchy-Lorentz⁷, $g(\Delta\mathbf{C}) \propto T(t) / \left[T(t)^2 + |\Delta\mathbf{C}|^2 \right]^{\frac{D+1}{2}}$, em lugar da função de distribuição de visitação gaussiana [38]. Esse outro algoritmo é referido na literatura como *SA* rápido (*FSA*). Na referência [38] mostra-se que, para uma função de distribuição de visitação tipo Cauchy-Lorentz, o processo finalizará em um mínimo global se $T(t)$ diminuir inversamente com t , isto é, $T(t) = \frac{T_0}{1+t}$.

⁷Função de distribuição da forma de uma lorentziana com uma função característica de Cauchy.

Na referência [38], os autores argumentam que a utilização de uma função g do tipo Cauchy-Lorentz permite, em princípio, a geração com maior frequência de pontos \mathbf{C} mais distantes que aqueles gerados pela forma gaussiana de g , evitando assim, com maior eficiência, a retenção do processo de otimização em mínimos locais.

O método estocástico GSA , proposto por Tsallis e Stariolo [39] usando dois parâmetros (independentes) q_a e q_v , generaliza as funções de distribuição de visitação, de probabilidade de aceitação e *temperatura* dos procedimentos CSA e FSA mostradas acima, as quais são casos particulares das novas funções generalizadas. O algoritmo GSA utilizado neste trabalho é uma versão modificada do proposto na referência [39] no qual é introduzido um novo parâmetro independente q_T , no lugar do parâmetro q_v , na definição da função *temperatura* ficando a estocástica caracterizada por três parâmetros independentes q_a , q_v e q_T . O algoritmo GSA utilizando três parâmetros independentes, q_a , q_v e q_T , tem sido usado com resultados, como indicado nas referências [32, 33, 34, 35, 36].

No algoritmo GSA , em lugar de usar uma função de distribuição gaussiana ou tipo Cauchy-Lorentz, define-se a função distribuição de visitação

$$g_{q_v}(\Delta\mathbf{C}) = c \frac{[T_{q_T}(t)]^d}{\left\{ [T_{q_T}(t)]^e + (q_v - 1) b (\Delta\mathbf{C})^2 \right\}^{\frac{a}{q_v - 1}}} \quad (2.12)$$

onde as constantes a , b , c , d e e são escolhidas convenientemente tais que $g_{q_v=1}(\Delta\mathbf{C}) \rightarrow g^{GSA}(\Delta\mathbf{C})$ 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

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

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

que são as distribuições gaussiana e de Cauchy-Lorentz, respectivamente. Como mostrado na referência [39], 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

$$g_{q_v}(\Delta \mathbf{C}) = \left(\frac{q_v - 1}{\pi} \right)^{D/2} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q_v - 1} + \frac{D-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q_v - 1} - \frac{1}{2}\right)} \frac{[T_{q_T}(t)]^{-\frac{D}{3-q_v}}}{\left\{ 1 + (q_v - 1) \frac{(\Delta \mathbf{C})^2}{[T_{q_T}(t)]^{\frac{2}{3-q_v}}} \right\}^{\frac{1}{q_v - 1} + \frac{D-1}{2}}} \quad (2.13)$$

onde D é a dimensão do espaço de visitação. Define-se a função de probabilidade de aceitação como

$$A_{acc} = \left[1 + (q_a - 1) \frac{(E(\mathbf{C}_{t+1}) - E(\mathbf{C}_t))}{T_{q_T}(t)} \right]^{-\frac{1}{q_a - 1}} \quad (2.14)$$

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

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

que é a função probabilidade de aceitação dos algoritmos *CSA* e *FSA* (ver Apêndice B).

Define-se a função *temperatura*

$$T_{q_T}(t) = T_0 \frac{2^{q_T - 1} - 1}{(1 + t)^{q_T - 1} - 1} \quad (2.15)$$

cujos limites

$$\begin{aligned} \lim_{q_T \rightarrow 1} T_{q_T} &= T_0 \frac{\ln 2}{\ln(1 + t)} \\ \lim_{q_T \rightarrow 2} T_{q_T} &= \frac{T_0}{t} \end{aligned}$$

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

Szu e Hartley [38] apresentam uma prova da convergência do *CSA* e *FSA* para o mínimo absoluto e, na referência [39], de forma similar, é estabelecida a prova da convergência do algoritmo *GSA* (com dois parâmetros independentes q_a e q_v) para o mínimo absoluto de $E(\mathbf{C})$, com a função *temperatura* generalizada dada na equação (2.15). Uma discussão sobre a convergência da extensão do algoritmo *GSA* com três parâmetros independentes q_a , q_v e q_T é apresentada no Apêndice D.

A matriz aleatória $\Delta \mathbf{C}$ é obtida a partir da inversa da função g_{q_v} , dada na equação (2.13), sendo dada por

$$\Delta C_{ij}(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n (\omega - \omega_0)^n \quad , \quad i = 1, \dots, m, \quad j = 1, \dots, n \quad (2.16)$$

onde

$$B_n = \frac{1}{nA_1^n} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \dots} (-1)^{\alpha+\beta+\gamma+\dots} \frac{(n)(n+1)\dots(n-1+\alpha+\beta+\gamma+\dots)}{\alpha!\beta!\gamma!\dots} \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^\alpha \left(\frac{A_3}{A_1}\right)^\beta \dots \quad (2.17)$$

Na referência [32] são indicados passos para a obtenção das equações (2.16) e (2.17), o que inclui a determinação dos A_i .

Uma análise dos comportamentos das funções $A_{acc}(T(t))$, $g_{q_v}(\Delta\mathbf{C})$ e $T_{q_T}(t)$, é útil para balizar escolhas adequadas dos parâmetros q_a , q_v e q_T , determinantes do comportamento de convergência do algoritmo.

Enquanto função de $\Delta\mathbf{C}$, $g_{q_v}(\Delta\mathbf{C})$ depende parametricamente de q_v e de $T_{q_T}(t)$ e é uma função par. Na Fig. 2.3.1 é mostrado o comportamento da função $g_{q_v}(\Delta C)$ para alguns valores de q_v (com $q_T = q_v$) e para o valor da *temperatura* fixo, $T_{q_T}(t) = 10$. Para valores de q_v iguais a 1 e 2 têm-se os gráficos das funções de distribuição gaussiana e lorentziana dos métodos *CSA* e *FSA*, respectivamente. Na Fig. 2.1 são mostrados gráficos de $g_{q_v} \times T$ para alguns valores de q_v (com $q_T = q_v$) e para ΔC fixo. Estes gráficos indicam a forma de g_{q_v} em diferentes ciclos do processo, desde que $T = T(t)$.

O comportamento da função probabilidade de aceitação $A_{acc}(T(t))$ para alguns valores de q_a é mostrado na Fig. 2.3.1. Na Fig. 2.3 é apresentado o comportamento de $A_{acc} \times q_a$.

$T_{q_T}(t)$ é uma função estritamente decrescente de t qualquer que seja o valor de q_T . O valor do parâmetro q_T produz um maior ou menor decrescimento da função $T_{q_T}(t)$ com o crescimento de t no processo iterativo. Vê-se na Fig. 2.3.1 o comportamento de $T_{q_T}(t) \times t$ para diversos valores de q_T , onde para os valores de q_T iguais a 1 e 2 tem-se as curvas $T_{q_T}(t)$ dos métodos *CSA* e *FSA*, respectivamente.

2.3.2 Estrutura Iterativa do Algoritmo $HF^{\text{Gauss}}\text{-GSA}$

O algoritmo *GSA* usado no presente trabalho inclui ainda outra modificação em relação à versão original [39, 40], que é a introdução de condições de vínculo, dadas nas equações (1.37) e (1.49), na estrutura do algoritmo⁸ para tratar o problema *HF* que é um

⁸Ver passos 4 e 10 do procedimento iterativo.

problema variacional de extremos com condições subsidiárias.

O procedimento iterativo para obtenção do mínimo global do funcional energia eletrônica, dado na equação (2.11), para o problema UHF (similar para o problema RHF), consiste em comparar a energia eletrônica de dois ciclos consecutivos do algoritmo $HF^{\text{Gauss-GSA}}$, onde as matrizes que representam os coeficientes $LCAO$, $\{\mathbf{C}^\eta = [\mathbf{c}_1^\eta, \mathbf{c}_2^\eta, \dots, \mathbf{c}_{n_\eta}^\eta]; \eta = \alpha, \beta\}$, os coeficientes, \mathbf{d} , e os expoentes, $\boldsymbol{\alpha}$, da base atômica são geradas randomica e simultaneamente em cada ciclo do processo iterativo através de um incremento nas respectivas matrizes obtidas no ciclo anterior, de acordo com a estratégia estocástica descrita no que 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 , $\boldsymbol{\alpha}$ e \mathbf{d} e com um valor (inicial para a) da temperatura, $T_{q_T}(t)$;
3. Calcula-se as integrais $\mathbf{S}_t(\boldsymbol{\alpha}_t, \mathbf{d}_t)$, $\mathbf{H}_t(\boldsymbol{\alpha}_t, \mathbf{d}_t)$, $\mathbf{I}_t(\boldsymbol{\alpha}_t, \mathbf{d}_t)$ e $\mathbf{I}_t^e(\boldsymbol{\alpha}_t, \mathbf{d}_t)$, dadas nas equações (2.4), (2.5), (2.6) e (2.8), 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 (1.49);
5. Calcula-se a energia eletrônica $\mathcal{E}(\mathbf{C}_t^\eta, \boldsymbol{\alpha}_t, \mathbf{d}_t)$ usando a equação (2.11);
6. Calcula-se a nova temperatura usando-se a função $T_{q_T}(t)$ dada na equação (2.15);
7. Gera-se os incrementos $\Delta\mathbf{C}_t^\eta$, $\Delta\boldsymbol{\alpha}_t$ e $\Delta\mathbf{d}_t$, usando as equações (2.16);
8. Monta-se as novas matrizes $\mathbf{C}_{t+1}^\eta = \mathbf{C}_t^\eta + \Delta\mathbf{C}_t^\eta$, $\boldsymbol{\alpha}_{t+1} = \boldsymbol{\alpha}_t + \Delta\boldsymbol{\alpha}_t$ e $\mathbf{d}_{t+1} = \mathbf{d}_t + \Delta\mathbf{d}_t$;
9. Calcula-se as integrais $\mathbf{S}_{t+1}(\boldsymbol{\alpha}_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1})$, $\mathbf{H}_{t+1}(\boldsymbol{\alpha}_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1})$, $\mathbf{I}_{t+1}(\boldsymbol{\alpha}_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1})$ e $\mathbf{I}_{t+1}^e(\boldsymbol{\alpha}_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1})$ usando as equações (2.4), (2.5), (2.6) e (2.8), 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 (1.49);
11. Calcula-se o novo valor da energia eletrônica $\mathcal{E}(\mathbf{C}_{t+1}^\eta, \boldsymbol{\alpha}_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1})$ usando a equação (2.11):
 - se $\mathcal{E}(\mathbf{C}_{t+1}^\eta, \boldsymbol{\alpha}_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1}) \leq \mathcal{E}(\mathbf{C}_t^\eta, \boldsymbol{\alpha}_t, \mathbf{d}_t)$, troca-se $\mathbf{C}_t^\eta, \boldsymbol{\alpha}_t, \mathbf{d}_t$ por $\mathbf{C}_{t+1}^\eta, \boldsymbol{\alpha}_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1}$, respectivamente;
 - se $\mathcal{E}(\mathbf{C}_{t+1}^\eta, \boldsymbol{\alpha}_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1}) > \mathcal{E}(\mathbf{C}_t^\eta, \boldsymbol{\alpha}_t, \mathbf{d}_t)$, gera-se um número randômico $r \in [0, 1]$, se $r < A_{acc}$, a probabilidade de aceitação definida na equação (2.14), troca-se

$\mathbf{C}_t^\eta, \boldsymbol{\alpha}_t, \mathbf{d}_t$ por $\mathbf{C}_{t+1}^\eta, \boldsymbol{\alpha}_{t+1}, \mathbf{d}_{t+1}$, respectivamente, senão mantém-se $\mathbf{C}_t^\eta, \boldsymbol{\alpha}_t, \mathbf{d}_t$ 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 [36, 34, 35]. O algoritmo *HF^{Gauss}-GSA* descrito acima é representado no fluxograma da Fig. 2.6

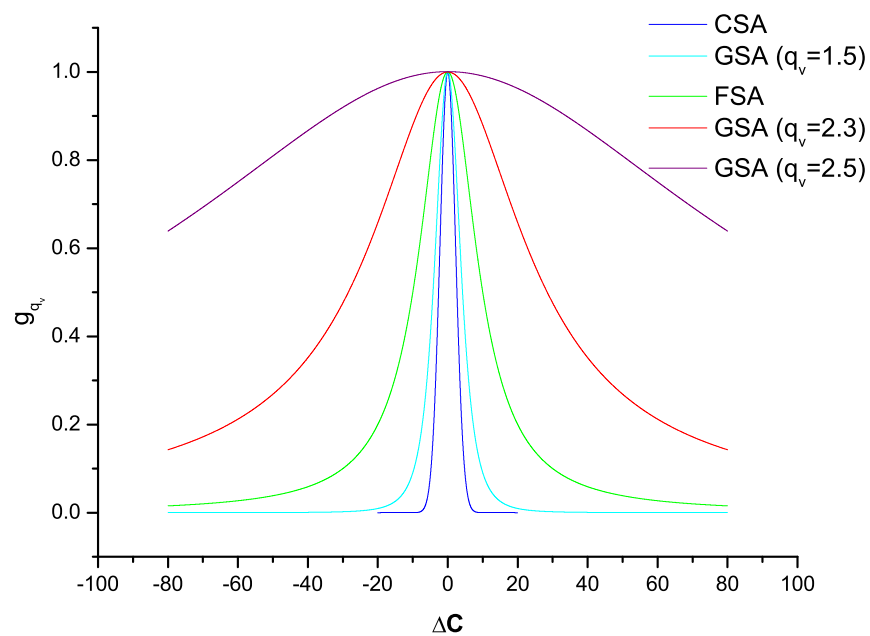


Figura 2.1: Curvas g_{q_v} versus ΔC para diferentes valores de q_v . Cálculos realizados com $T = 10$.

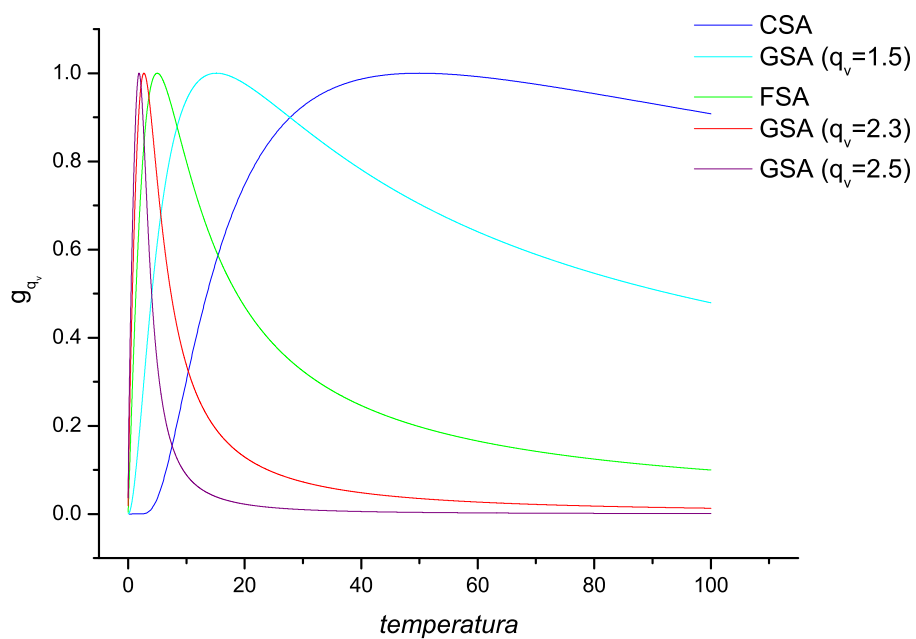


Figura 2.2: Curvas g_{q_v} versus T para diferentes valores de q_v .

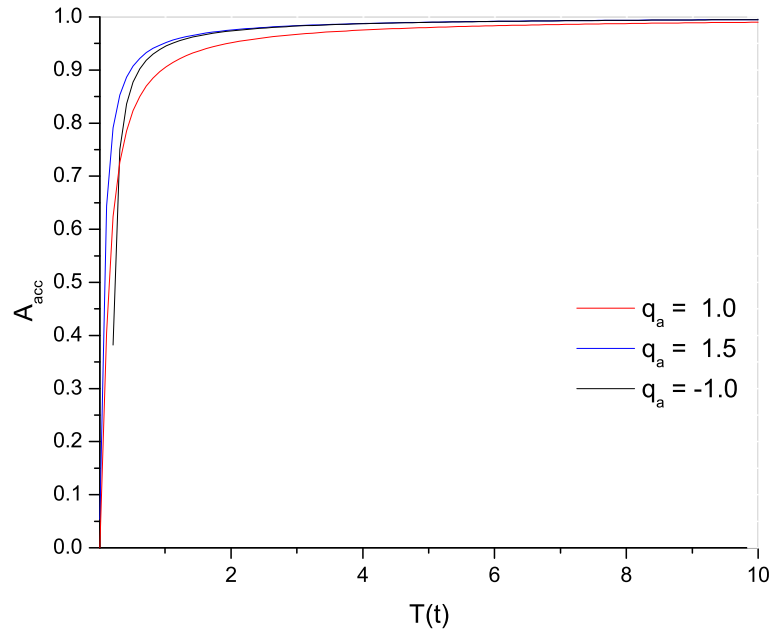


Figura 2.3: Curvas A_{acc} versus T para diferentes valores de q_a . Cálculos realizados com $\Delta E = 0.1$.

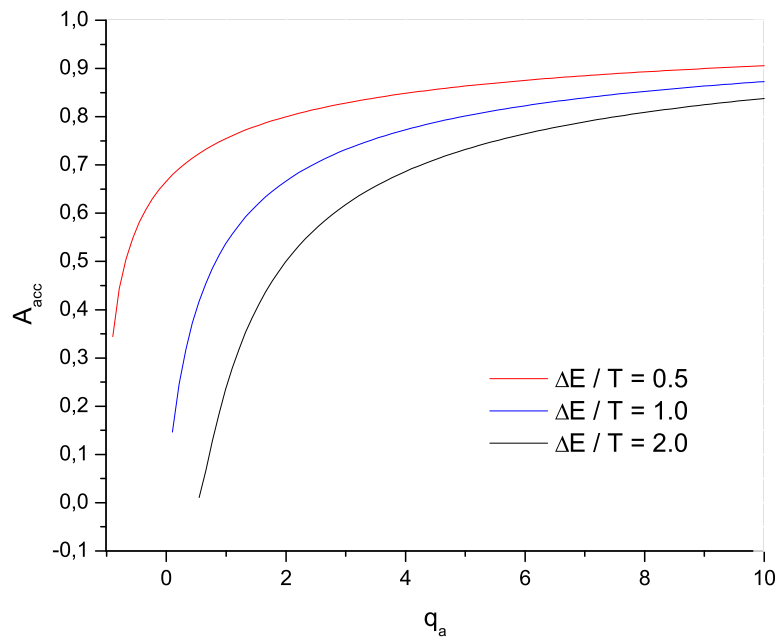


Figura 2.4: Curvas A_{acc} versus q_a para diferentes valores de $\Delta E/T$.

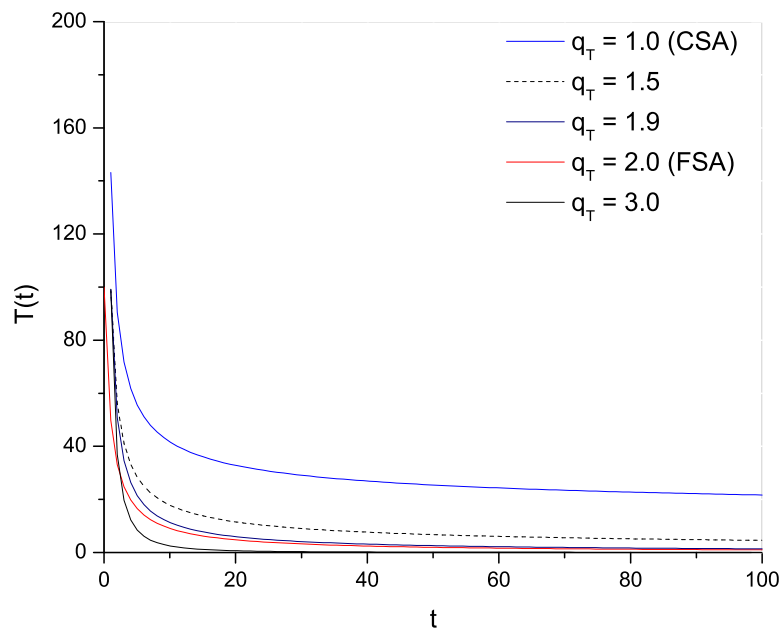


Figura 2.5: Curvas da *Temperatura versus* o número de ciclos para diferentes valores de q_T . Cálculos realizados com $T_0 = 100$.

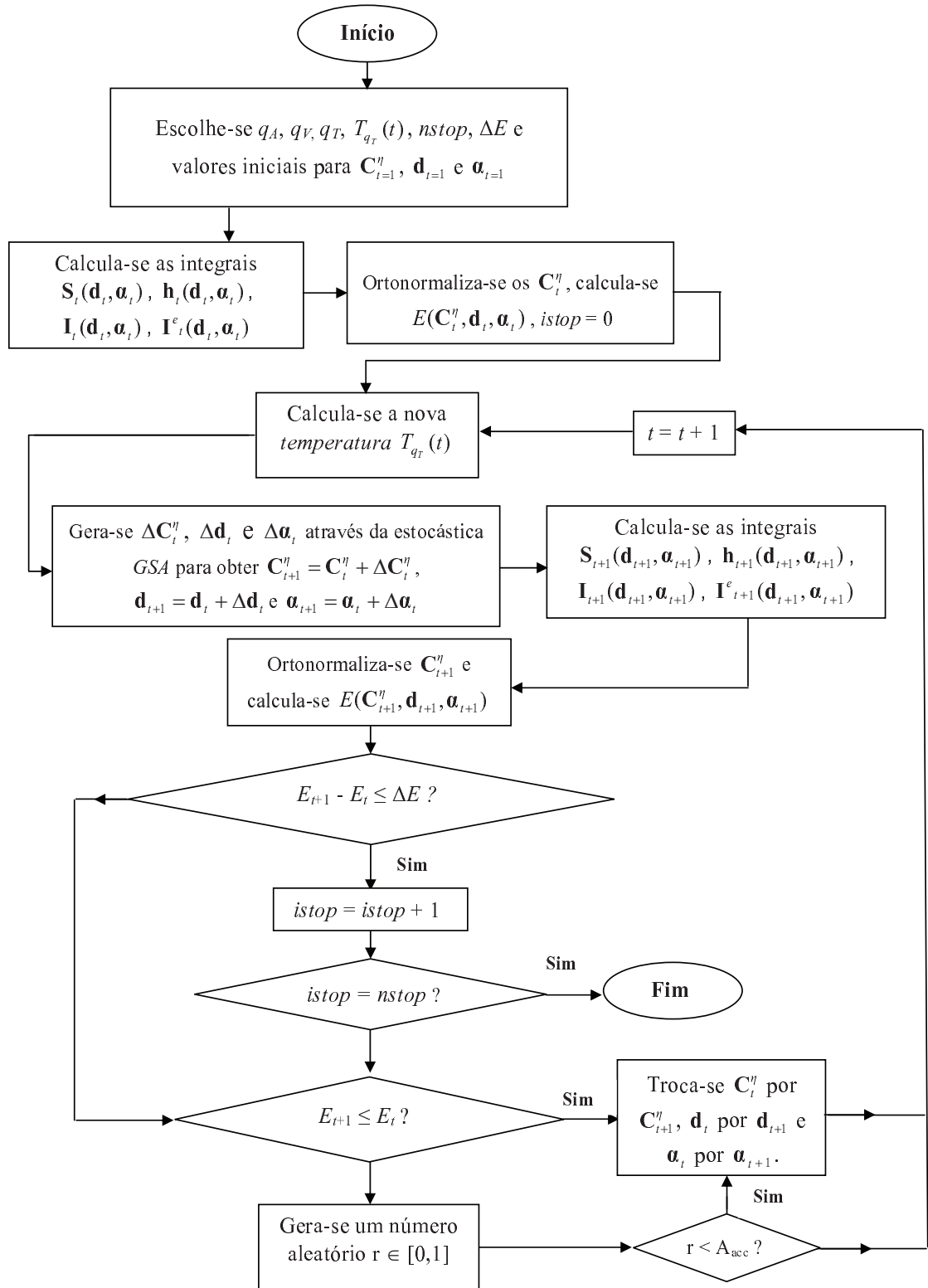


Figura 2.6: Fluxograma do algoritmo $HF^{Gauss-GSA}$.

Capítulo 3

Aplicações e Resultados

3.1 Introdução

Neste capítulo são apresentadas as novas bases mínimas *CFG-3G* e *CFG-6G* geradas com o algoritmo *HF^{Gauss}-GSA* e um conjunto de resultados obtidos com estas novas bases para os sistemas moleculares *H₂*, *LiH*, *BeH*, *BH*, *Li₂*, *CH⁺*, *CH*, *NH*, *OH⁻*, *OH*, *FH*, *C₂*, *N₂*, *CO*, *O₂*, *F₂*, *BeH₂*, *CH₂*, *NH₂*, *H₂O*, *NH₃*, *CH₄* e *HCHO* [50]. É apresentado também um conjunto de resultados, para fins comparativos, obtidos utilizando as bases *STO-3G*, *STO-6G* para os sistemas acima, e as bases *DZ*, *TZ* e *DZp* para o *LiH* [51].

Na Seção 3.2 são apresentadas as novas bases atômicas obtidas com o método *HF^{Gauss}-GSA* e as energias do estado fundamental *HF* para os diferentes sistemas atômicos estudados. Na Seção 3.3 utiliza-se estas novas bases atômicas para calcular as energias do estado fundamental *HF* dos sistemas moleculares citados acima e em cálculos *CI-Completo* mono-referência para os sistemas moleculares *H₂*, *LiH*, *BH*, *Li₂*, *CH⁺*, *OH⁻*, *FH*, *C₂*, *N₂*, *CO*, *F₂*, *BeH₂*, *H₂O*, *NH₃*, *CH₄* e *HCHO* [50]. Na Seção 3.4 são utilizadas as novas bases atômicas para gerar curvas de energia *versus* distância interatômica dos sistemas *LiH*, *BH* e *FH*. Na Seção 3.5 são apresentados os resultados obtidos com as novas bases em cálculos *CI* multi-referência para os sistemas *LiH*, *BH*, *FH*, *CO* e *H₂O* [51]. São mostrados também cálculos *CI* multi-referência utilizando bases *DZ*, *TZ* e *DZp* para o sistema *LiH* [51].

Adotou-se o seguinte critério de parada para o processo iterativo *HF^{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 seja menor do que um valor previamente estabelecido (ΔE) para um certo número de passos consecutivos ($nstop$). Com exceção do momento de dipolo elétrico permanente, que é dado em debye¹, todos os cálculos foram realizados em unidades atômicas. Foram usados, para o $HF^{Gauss-GSA}$, $\Delta E = 10^{-12}$ Hartree e $nstop = 15$. Para determinar as múltiplas soluções HF empregadas nos cálculos $MRHF/CI$ utilizou-se uma precisão de 10^{-10} na matriz densidade.

Para gerar as múltiplas soluções HF usando os métodos SCF e MA , calcular os elementos das matrizes \mathbf{H}^x , \mathbf{S}^x e \mathbf{W}^x e resolver as equações (1.47), (1.53) e (1.54), foram usados códigos FORTRAN próprios² e a rotina computacional DGVCRCG da biblioteca IMSL³. Para resolver o sistema de equações não-lineares (1.55) do método MA utilizou-se o algoritmo de Brown, dado na referência [24]. Todos os cálculos SCF e os cálculos $CI-Completo$ mono-referência foram realizados com os códigos FORTRAN próprios e repetidos com o pacote $GAMESS$ para fins de controle de qualidade.

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

3.2 Bases Atômicas Mínimas $CFG-3G$ e $CFG-6G$

Os coeficientes, \mathbf{d} , e os expoentes, $\boldsymbol{\alpha}$, da expansão 2.3 das novas bases $CFG-3G$ e $CFG-6G$, para os elementos da primeira linha da tabela periódica ($H - F$), são apresentados nas Tabelas 3.1 - 3.3. As correspondentes energias atômicas HF obtidas com o $HF^{Gauss-GSA}$ são mostradas na Tabela 3.4. Para comparação, as energias obtidas com as bases $STO-3G$ e $STO-6G$ são mostrados também na Tabela 3.4.

Vê-se na Tabela 3.4 que os resultados obtidos com as novas bases atômicas $CFG-3G$ e $CFG-6G$ fornecem valores de energia mais baixos que aqueles obtidos utilizando-se as bases atômicas $STO-3G$ e $STO-6G$, respectivamente.

¹1 debye = 0,39343 u.a.

²Códigos FORTRAN não publicados.

³Microsoft FORTRAN Power Station Professional Edition™.

Tabela 3.1: Coeficientes e expoentes das bases $CFG-3G$ para os átomos $H - F$.

Átomo	Expoentes	Coeficientes (s)	Coeficientes (p)	
$H (1s)$	1	$4,500401402D + 00$	$7,047520572D - 02$	
	2	$6,812904747D - 01$	$4,078844278D - 01$	
	3	$1,513764481D - 01$	$6,476766381D - 01$	
$He (1s)$	1	$1,362307312D + 01$	$7,634581771D - 02$	
	2	$1,998940545D + 00$	$3,892175740D - 01$	
	3	$3,829422576D - 01$	$6,251435355D - 01$	
$Li (1s)$	1	$1,738916057D + 01$	$1,105513734D - 01$	
	2	$5,892757594D + 00$	$3,176578122D - 01$	
	3	$4,687354162D - 02$	$1,218221404D + 01$	
$Li (2sp)$	1	$3,447193027D + 01$	$7,008001125D - 02$	$3,616547585D - 03$
	2	$5,176600056D + 00$	$3,746176171D - 01$	$1,156555883D - 02$
	3	$1,052187414D + 00$	$6,254783859D - 01$	$4,647076102D - 02$
$Be (1s)$	1	$6,648983848D + 01$	$3,608541645D - 02$	
	2	$1,009724886D + 01$	$1,692325650D - 01$	
	3	$1,038244900D - 01$	$4,534744755D + 00$	
$Be (2sp)$	1	$6,598380840D + 01$	$9,287051913D - 03$	$3,273321100D - 03$
	2	$9,849540016D + 00$	$5,128914822D - 02$	$6,157447453D - 03$
	3	$2,049922487D + 00$	$8,702509090D - 02$	$4,919592681D - 02$
$B (1s)$	1	$1,064071832D + 02$	$2,272160294D - 02$	
	2	$1,612333143D + 01$	$1,298403681D - 01$	
	3	$3,375663394D + 00$	$2,249558092D - 01$	
$B (2sp)$	1	$2,327104979D + 01$	$1,229830794D - 01$	$1,369710962D - 02$
	2	$8,952856528D - 01$	$2,447276513D - 01$	$5,513011131D - 01$
	3	$1,717661969D - 01$	$3,949815723D + 00$	$1,285472503D + 00$
$C (1s)$	1	$1,548216045D + 02$	$7,756997966D - 03$	
	2	$2,325083745D + 01$	$4,395235449D - 02$	
	3	$4,973579044D + 00$	$7,595391198D - 02$	
$C (2sp)$	1	$2,742371228D + 00$	$2,467294447D - 11$	$1,985730591D - 01$
	2	$5,905774051D - 01$	$9,453688494D - 01$	$5,579290834D - 01$
	3	$1,760881980D - 01$	$1,792849289D + 00$	$5,427604091D - 01$
$N (1s)$	1	$2,337110040D + 02$	$1,636529702D - 02$	
	2	$3,365472056D + 01$	$9,967764637D - 02$	
	3	$7,056867844D + 00$	$1,795072771D - 01$	
$N (2sp)$	1	$5,342727086D + 00$	$4,193747816D - 12$	$3,441015510D - 02$
	2	$1,145424957D + 00$	$4,232266040D - 01$	$1,179926403D - 01$
	3	$2,989848809D - 01$	$1,729422071D + 00$	$1,478050762D - 01$
$O (1s)$	1	$2,784098872D + 02$	$9,331379463D - 03$	
	2	$4,205294610D + 01$	$5,311969002D - 02$	
	3	$9,102322311D + 00$	$9,126870326D - 02$	
$O (2sp)$	1	$7,390335927D + 00$	$1,357152286D - 12$	$2,793177040D - 02$
	2	$1,582881796D + 00$	$4,514714348D - 01$	$9,453693593D - 02$
	3	$3,918937959D - 01$	$1,694600768D + 00$	$1,203551205D - 01$
$F (1s)$	1	$2,690525779D + 02$	$1,203529715D - 02$	
	2	$4,564167264D + 01$	$5,632392479D - 02$	
	3	$1,072535461D + 01$	$8,368111151D - 02$	
$F (2sp)$	1	$9,822868530D + 00$	$6,904261620D - 14$	$3,434534464D - 02$
	2	$2,098729305D + 00$	$9,746487663D - 02$	$1,165531375D - 01$
	3	$5,012903992D - 01$	$3,556823060D - 01$	$1,481929246D - 01$

Tabela 3.2: Coeficientes e expoentes das bases $CFG-6G$ para os átomos $H - B$.

Átomo	Expoentes	Coeficientes (s)	Coeficientes (p)	
$H (1s)$	1	$4,789549350D + 01$	$8,707687831D - 03$	
	2	$8,792178341D + 00$	$5,004256595D - 02$	
	3	$2,277961926D + 00$	$2,147541759D - 01$	
	4	$6,936461875D - 01$	$6,616930362D - 01$	
	5	$2,359416369D - 01$	$1,166004358D + 00$	
	6	$8,519938103D - 02$	$6,291785726D - 01$	
$He (1s)$	1	$8,042412235D + 01$	$8,776738360D - 03$	
	2	$1,568863969D + 01$	$4,283143420D - 02$	
	3	$4,477840921D + 00$	$1,404655606D - 01$	
	4	$1,460460471D + 00$	$3,174322709D - 01$	
	5	$5,010785160D - 01$	$4,405722904D - 01$	
	6	$1,758057678D - 01$	$2,178880864D - 01$	
$Li (1s)$	1	$9,603889571D + 02$	$1,310684358D - 10$	
	2	$7,939245625D + 02$	$4,512414113D - 12$	
	3	$6,126222683D + 02$	$3,176938181D - 04$	
	4	$1,622854615D + 02$	$1,083447778D - 02$	
	5	$1,320291772D + 01$	$1,735677123D - 01$	
	6	$4,567157114D - 02$	$1,040628150D + 01$	
$Li (2sp)$	1	$4,560899100D + 02$	$3,462372143D - 03$	$1,468059586D - 04$
	2	$1,574821839D + 02$	$5,057940007D - 03$	$1,066207324D - 03$
	3	$4,669404759D + 01$	$4,686128765D - 02$	$2,968193273D - 03$
	4	$1,031521195D + 01$	$2,330129967D - 01$	$2,801156671D - 02$
	5	$2,635690122D + 00$	$6,029802434D - 01$	$3,250656337D - 03$
	6	$7,431100810D - 01$	$5,709981153D - 01$	$8,159374529D - 01$
$Be (1s)$	1	$8,708478083D + 02$	$5,592671193D - 04$	
	2	$3,321371822D + 02$	$3,435460136D - 09$	
	3	$3,154852533D + 02$	$9,149084478D - 03$	
	4	$4,501693524D + 01$	$7,062432709D - 02$	
	5	$9,109560318D + 00$	$2,623322452D - 01$	
	6	$1,039606991D - 01$	$7,207634839D + 00$	
$Be (2sp)$	1	$8,741023406D + 02$	$2,098682193D - 03$	$4,950312133D - 05$
	2	$3,463952804D + 02$	$3,435031004D - 11$	$1,768895734D - 04$
	3	$1,474995812D + 02$	$1,727589847D - 02$	$9,587247657D - 04$
	4	$2,669106653D + 01$	$1,107339092D - 01$	$2,219456933D - 03$
	5	$6,161096655D + 00$	$3,557163628D - 01$	$1,429303908D - 02$
	6	$1,625413225D + 00$	$4,057752725D - 01$	$1,556737875D - 02$
$B (1s)$	1	$2,975036857D + 02$	$1,014290169D - 02$	
	2	$1,256803680D + 02$	$4,671730871D - 03$	
	3	$6,300840679D + 01$	$2,901193105D - 02$	
	4	$2,735279099D + 01$	$8,937630936D - 02$	
	5	$8,197162310D + 00$	$2,817289332D - 01$	
	6	$2,379217879D + 00$	$2,719222570D - 01$	
$B (2sp)$	1	$2,095457389D + 02$	$9,290030476D - 03$	$3,716918100D - 04$
	2	$5,666423480D + 01$	$4,112089259D - 02$	$4,682147271D - 04$
	3	$1,137615753D + 01$	$1,563408483D - 01$	$3,334975353D - 02$
	4	$1,445644145D + 00$	$9,785119704D - 09$	$3,497917837D - 01$
	5	$3,403939709D - 01$	$1,221268291D + 00$	$9,077915864D - 01$
	6	$1,028099387D - 01$	$1,390315198D + 00$	$8,592640303D - 01$

Tabela 3.3: Coeficientes e expoentes das bases $CFG-6G$ para os átomos C e F .

Átomo	Expoentes	Coeficientes (s)	Coeficientes (p)	
$C (1s)$	1	$5,617943369D + 02$	$4,881328916D - 03$	
	2	$8,752438162D + 01$	$3,129979577D - 02$	
	3	$2,355631685D + 01$	$9,309287132D - 02$	
	4	$8,977301076D + 00$	$7,659846105D - 02$	
	5	$6,260915793D + 00$	$1,002590569D - 01$	
	6	$2,549130033D + 00$	$8,474201307D - 02$	
$C (2sp)$	1	$3,646924487D + 01$	$7,558387266D - 02$	$7,540693289D - 03$
	2	$9,268212987D + 00$	$2,565776141D - 11$	$4,120604510D - 02$
	3	$3,243978117D + 00$	$1,631326969D - 10$	$1,364896511D - 01$
	4	$1,225710066D + 00$	$1,665242107D - 10$	$3,873741329D - 01$
	5	$4,303153011D - 01$	$1,742872771D + 00$	$7,561699527D - 01$
	6	$1,344029726D - 01$	$1,217342835D + 00$	$6,208030728D - 01$
$N (1s)$	1	$2,996139677D + 02$	$1,404127959D - 02$	
	2	$1,730598292D + 02$	$7,839008278D - 13$	
	3	$1,004426043D + 02$	$1,990444670D - 04$	
	4	$5,993605851D + 01$	$6,088050114D - 02$	
	5	$1,615613761D + 01$	$1,637398140D - 01$	
	6	$4,752386709D + 00$	$1,486138467D - 01$	
$N (2sp)$	1	$1,701409431D + 02$	$7,219348690D - 03$	$4,643370028D - 04$
	2	$1,495696039D + 02$	$1,092674747D - 02$	$8,981126691D - 11$
	3	$2,368620969D + 01$	$6,718489284D - 02$	$1,335625225D - 02$
	4	$3,669680326D + 00$	$1,674772895D - 11$	$1,209744517D - 01$
	5	$8,933563161D - 01$	$4,349039904D - 01$	$3,165959938D - 01$
	6	$2,449341034D - 01$	$6,736643363D - 01$	$3,130110155D - 01$
$O (1s)$	1	$8,197741990D + 02$	$4,645097592D - 03$	
	2	$7,237433659D + 02$	$7,973900726D - 10$	
	3	$1,796234579D + 02$	$1,005947931D - 02$	
	4	$9,671471152D + 01$	$2,874085558D - 02$	
	5	$2,638557826D + 01$	$1,164277980D - 01$	
	6	$7,149800981D + 00$	$1,328411378D - 01$	
$O (2sp)$	1	$5,762153218D + 02$	$3,518657936D - 03$	$6,993022289D - 05$
	2	$3,308432414D + 02$	$8,407555678D - 03$	$3,924574439D - 12$
	3	$5,213261481D + 01$	$7,127106520D - 02$	$4,971092362D - 03$
	4	$5,992837830D + 00$	$1,073339368D - 11$	$6,754619770D - 02$
	5	$1,366433191D + 00$	$6,086506701D - 01$	$1,945282194D - 01$
	6	$3,475728857D - 01$	$1,189748562D + 00$	$2,170953659D - 01$
$F (1s)$	1	$1,701259509D + 03$	$2,088509248D - 03$	
	2	$9,850367246D + 02$	$2,018418079D - 14$	
	3	$3,599393841D + 02$	$1,044196963D - 02$	
	4	$9,261389814D + 01$	$4,599772915D - 02$	
	5	$2,659577281D + 01$	$1,142950848D - 01$	
	6	$8,131165558D + 00$	$1,073458406D - 01$	
$F (2sp)$	1	$1,376985342D + 02$	$1,877816429D - 02$	$3,338127982D - 14$
	2	$7,635912038D + 01$	$4,320504580D - 13$	$8,904990528D - 15$
	3	$4,847252003D + 01$	$2,111746278D - 02$	$5,477914379D - 03$
	4	$6,881144893D + 00$	$1,369356811D - 13$	$5,617360780D - 02$
	5	$1,628365488D + 00$	$3,969530509D - 01$	$1,441302556D - 01$
	6	$4,161017202D - 01$	$6,318754954D - 01$	$1,490184369D - 01$

Tabela 3.4: Energias atômicas, em Hartree, obtidas com as bases *CFG-3G*, *STO-3G*, *CFG-6G* e *STO-6G*.

Átomo	<i>STO-3G</i>	<i>CFG-3G</i>	<i>STO-6G</i>	<i>CFG-6G</i>
<i>H</i>	-0,466582	-0,496979	-0,471039	-0,499931
<i>He</i>	-2,807784	-2,835680	-2,846292	-2,860486
<i>Li</i>	-7,315526	-7,376022	-7,399931	-7,426732
<i>Be</i>	-14,351880	-14,467908	-14,503361	-14,551913
<i>B</i>	-24,148989	-24,334665	-24,394295	-24,498767
<i>C</i>	-37,198393	-37,406499	-37,572364	-37,649999
<i>N</i>	-53,719010	-53,992810	-54,249112	-54,262930
<i>O</i>	-73,804150	-74,243618	-74,516816	-74,661032
<i>F</i>	-97,986505	-98,605185	-98,913253	-99,264015

3.3 Cálculos Moleculares *HF* e *CI-Completo* Mono-Referência com Átomos da Primeira Linha

Nesta seção são apresentadas, nas Tabelas 3.6 - 3.9, as energias do estado fundamental de cálculos *HF* obtidas com as bases atômicas *CFG-3G*, *CFG-6G*, *STO-3G*, *STO-6G* e misturas destas para os sistemas moleculares H_2 , LiH , BeH , BH , Li_2 , CH^+ , CH , NH , OH^- , OH , FH , C_2 , N_2 , CO , O_2 , F_2 , BeH_2 , CH_2 , NH_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 e $HCHO$.

São apresentados também, nas Tabelas 3.10 - 3.13, os resultados dos cálculos *CI-Completo* mono-referência da energia para os sistemas moleculares H_2 , LiH , BH , Li_2 , CH^+ , OH^- , FH , C_2 , N_2 , CO , F_2 , BeH_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 e $HCHO$ usando as bases *CFG-3G*, *CFG-6G*, *STO-3G*, *STO-6G*, e misturas destas.

Nas Tabelas 3.6 - 3.13, a seguinte nomenclatura é usada: **C** indica bases *CFG-NG* e **S** indica bases *STO-NG*. A ordem em que as abreviaturas **C** e **S** aparecem nestas tabelas é a mesma ordem dos átomos na fórmula da molécula. Estes cálculos foram realizados nas geometrias experimentais de equilíbrio e simetrias de ponto e spin [52, 53, 54, 55, 56, 57] dadas na Tabela 3.5.

Vê-se nas Tabelas 3.6 - 3.13, que os resultados obtidos com as bases *CFG-NG* ou combinações destas com as bases *STO-NG*, são, em geral, melhores que os respectivos resultados obtidos com as bases *STO-NG*. Exceções foram os sistemas CH^+ e N_2 nas bases *6G* e H_2 nas duas bases. Para moléculas contendo átomos de hidrogênio, os melhores resultados, tanto em cálculos *HF* quanto *CI*, foram obtidos a partir de combinações das bases *CFG-NG* (**C**) e *STO-NG* (**S**), tais combinações dependendo da natureza dos átomos envolvidos. Em geral, os melhores resultados foram obtidos usando a base *STO-NG* para o átomo de hidrogênio e a base *CFG-NG* para os outros átomos. Exceções a esta regra foram encontradas para as moléculas LiH , BeH e BeH_2 . Para as duas últimas, independente do tipo de base (*3G* ou *6G*) e do nível do cálculo (*HF* ou *CI*), os melhores resultados foram obtidos com as seguintes combinações de bases atômicas: BeH [$Be(\mathbf{C})$ e $H(\mathbf{C})$] ; BeH_2 [$Be(\mathbf{S})$ e $H(\mathbf{C})$]. Para a molécula LiH os melhores resultados, em qualquer nível de cálculo, foram obtidos com a combinação [$Li(\mathbf{C})$ e $H(\mathbf{C})$] para bases do tipo *3G* e [$Li(\mathbf{S})$ e $H(\mathbf{C})$] para bases do tipo *6G*.

Tabela 3.5: Geometrias de equilíbrio e simetrias de ponto e spin das moléculas tratadas neste trabalho.

Sistema	Simetria	Dist. Interatômica (u. a.)	Ângulo HAH ($^{\circ}$)
H_2	$1\Sigma_g^+$	1,400	—
LiH	$1\Sigma^+$	3,015	—
BeH	$2\Sigma^+$	2,537	—
BH	$1\Sigma^+$	2,329	—
Li_2	$1\Sigma_g^+$	5,051	—
CH^+	$1\Sigma^+$	2,137	—
CH	2Π	2,116	—
NH	$3\Sigma^-$	1,958	—
OH^-	$1\Sigma^+$	1,833	—
OH	2Π	1,832	—
FH	$1\Sigma^+$	1,732	—
C_2	$1\Sigma_g^+$	2,331	—
N_2	$1\Sigma_g^+$	2,074	—
CO	$1\Sigma^+$	2,132	—
O_2	$3\Sigma_g^-$	2,281	—
F_2	$1\Sigma_g^+$	1,440	—
BeH_2	$1\Sigma_g^+$	2,500 ($H - Be$)	<i>linear</i>
CH_2	$3B_1$	2,048 ($H - C$)	133,20 (HCH)
NH_2	$2A_1$	1,93441	103,36 (HNH)
H_2O	$1A_1$	1,80900 ($H - O$)	104,52 (HOH)
NH_3	$1A_1$	1,91300 ($H - N$)	106,67 (HNH)
CH_4	$1A_1$	2,05000 ($H - C$)	109,47 (HCH)
$HCHO$	$1A_1$	2,28250 ($C - O$) / 2,10902 ($H - C$)	116,52 (HCH) <i>planar</i>

Tabela 3.6: Energias Hartree-Fock, em Hartree, obtidas com as bases *CFG-3G* (**C**), *STO-3G* (**S**) e com misturas **C** e **S**. A ordem de designação das funções básicas em cada centro é a mesma ordem dos átomos na fórmula da molécula.

Molécula	S - S	C - C	C - S	S - C
<i>H₂</i>	-1,11671432	-1,08550664	—	—
<i>LiH</i>	-7,86200929	-7,90559852	-7,85948542	-7,87512169
<i>BeH</i>	-14,81932197	-14,92323702	-14,86366282	-14,82791062
<i>BH</i>	-24,46227937	-24,89080340	-24,90683649	-24,76200046
<i>Li₂</i>	-14,63872499	-14,74831096	—	—
<i>CH⁺</i>	-37,45432861	-37,51863062	-37,55683625	-37,42393995
<i>CH</i>	-37,76988473	-37,93832974	-37,96421071	-37,76179031
<i>NH</i>	-54,26275265	-54,51525525	-54,54051191	-54,24407672
<i>OH⁻</i>	-74,05739837	-74,63463044	-74,63688841	-74,07220485
<i>OH</i>	-74,36487825	-74,78973321	-74,81462909	-74,34250678
<i>FH</i>	-98,57081072	-99,17662169	-99,20849104	-98,53427169
<i>C₂</i>	-74,42220089	-74,74906812	—	—
<i>N₂</i>	-107,49584218	-107,97548325	—	—
<i>CO</i>	-111,22457993	-111,77081166	-111,38460359	-111,63842057
<i>O₂</i>	-147,63392537	-148,44254840	—	—
<i>F₂</i>	-193,98583641	-195,00117007	—	—
<i>BeH₂</i>	-15,56049807	-15,54192632	-15,41713812	-15,57116441
<i>CH₂</i>	-38,43500577	-38,56371408	-38,61779838	-38,41443786
<i>NH₂</i>	-54,73956373	-55,07510622	-55,11998265	-54,71458358
<i>H₂O</i>	-74,96205399	-75,37451303	-74,92243691	-75,42032530
<i>NH₃</i>	-55,45407950	-55,68672813	-55,74413789	-55,41661111
<i>CH₄</i>	-39,72685270	-39,78110520	-39,87582775	-39,69523872

Tabela 3.7: Energias Hartree-Fock, em Hartree, obtidas para a molécula *HCHO* com as bases *CFG-3G* (**C**), *STO-3G* (**S**) e com misturas **C** e **S**. A ordem de designação das funções básicas em cada centro é a mesma ordem dos átomos na fórmula da molécula.

<i>HCHO</i>	Energia
S-S-S-S	-112,35367356
C-C-C-C	-112,85656405
S-C-S-C	-112,90866187
C-S-C-S	-112,33338558
S-C-S-S	-112,48955868
C-S-C-C	-112,76811606
C-C-C-S	-112,44309017
S-S-S-C	-112,79510270

Tabela 3.8: Energias Hartree-Fock, em Hartree, obtidas com as bases *CFG-6G* (**C**), *STO-6G* (**S**) e com misturas **C** e **S**. A ordem de designação das funções básicas em cada centro é a mesma ordem dos átomos na fórmula da molécula.

Molécula	S - S	C - C	C - S	S - C
<i>H₂</i>	-1,12532437	-1,09079231	—	—
<i>LiH</i>	-7,95195625	-7,95545347	-7,91133257	-7,96511748
<i>BeH</i>	-14,98032486	-15,00584706	-14,95018135	-14,98952439
<i>BH</i>	-25,00148719	-25,04970651	-25,07173886	-25,00763411
<i>Li₂</i>	-14,80887171	-14,85004917	—	—
<i>CH⁺</i>	-37,82513966	-37,75016247	-37,79217581	-37,79341218
<i>CH</i>	-38,14970866	-38,18513634	-38,21508038	-38,13947817
<i>NH</i>	-54,79382237	-54,77616045	-54,80683834	-54,77308573
<i>OH⁻</i>	-74,77899148	-75,05756363	-75,06609956	-74,79176006
<i>OH</i>	-75,07684581	-75,19161035	-75,22514658	-75,04772564
<i>FH</i>	-99,49988734	-99,82743758	-99,86323501	-99,46298933
<i>C₂</i>	-75,16271971	-75,22047256	—	—
<i>N₂</i>	-108,54177463	-108,48228024	—	—
<i>CO</i>	-112,30332226	-112,40465153	-112,33277125	-112,40988803
<i>O₂</i>	-149,05193381	-149,24968258	—	—
<i>F₂</i>	-195,84802019	-196,26721310	—	—
<i>BeH₂</i>	-15,72479442	-15,62391124	-15,50309025	-15,73450317
<i>CH₂</i>	-38,81555996	-38,80513091	-38,86623856	-38,79171233
<i>NH₂</i>	-55,27279686	-55,32811966	-55,38264032	-55,24470105
<i>H₂O</i>	-75,67788270	-75,77593706	-75,63642683	-75,82921181
<i>NH₃</i>	-55,98839389	-55,93219920	-56,00364546	-55,94723825
<i>CH₄</i>	-40,11054270	-40,02004104	-40,12764149	-40,07275752

Tabela 3.9: Energias Hartree-Fock, em Hartree, obtidas para a molécula *HCHO* com as bases *CFG-6G* (**C**), *STO-6G* (**S**) e com misturas **C** e **S**. A ordem de designação das funções básicas em cada centro é a mesma ordem dos átomos na fórmula da molécula.

<i>HCHO</i>	Energia
S-S-S-S	-113,44000393
C-C-C-C	-113,49219419
S-C-S-C	-113,55008120
C-S-C-S	-113,41747260
S-C-S-S	-113,44108310
C-S-C-C	-113,54656488
C-C-C-S	-113,38868444
S-S-S-C	-113,57544699

Tabela 3.10: Energias, em Hartree, de cálculos *CI-Completo* obtidas com as bases *CFG-3G* (**C**), *STO-3G* (**S**) e com misturas **C** e **S**. A ordem de designação das funções básicas em cada centro é a mesma ordem dos átomos na fórmula da molécula.

Molécula	S - S	C - C	C - S	S - C
H_2	-1,13727594	-1,10100036	—	—
LiH	-7,88239497	-7,93783559	-7,91416637	-7,88986484
BH	-24,80994591	-24,93467384	-24,95245601	-24,81687371
Li_2	-14,66734000	-14,78993987	—	—
CH^+	-37,51408472	-37,56869530	-37,60716878	-37,48277426
OH^-	-74,08172229	-74,65581796	-74,66008041	-74,09447769
FH	-98,59667590	-99,19562694	-99,23016392	-98,55887056
C_2	-74,68951297	-74,98548068	—	—
N_2	-107,65272205	-108,12060989	—	—
CO	-111,36338597	-111,89051586	-111,51638577	-111,76326706
F_2	-193,99642518	-195,01126599	—	—
BeH_2	-15,59521663	-15,56862254	-15,46164280	-15,59792709
H_2O	-75,01087041	-75,41625613	-74,96977744	-75,46466317
NH_3	-55,51920051	-55,74600714	-55,80523801	-55,47970502
CH_4	-39,80538644	-39,84738468	-39,94214322	-39,77114780

Tabela 3.11: Energias, em Hartree, de cálculos *CI-Completo* obtidas para a molécula $HCHO$ com as bases *CFG-3G* (**C**), *STO-3G* (**S**) e com misturas **C** e **S**. A ordem de designação das funções básicas em cada centro é a mesma ordem dos átomos na fórmula da molécula.

$HCHO$	Energia
S-S-S-S	-112,49893074
C-C-C-C	-112,98294890
S-C-S-C	-113,03301628
C-S-C-S	-112,47936269
S-C-S-S	-112,62053644
C-S-C-C	-112,90317879
C-C-C-S	-112,57648171
S-S-S-C	-112,92921030

Tabela 3.12: Energias, em Hartree, de cálculos *CI-Completo* obtidas com as bases *CFG-6G* (**C**), *STO-6G* (**S**) e com misturas **C** e **S**. A ordem de designação das funções básicas em cada centro é a mesma ordem dos átomos na fórmula da molécula.

Molécula	S - S	C - C	C - S	S - C
H_2	-1,14592925	-1,10640459	—	—
LiH	-7,97232784	-7,99179525	-7,96943211	-7,98018840
BH	-25,05931675	-25,09315657	-25,11646985	-25,06314297
Li_2	-14,83762695	-14,87222251	—	—
CH^+	-37,88533181	-37,80066945	-37,84274092	-37,85262491
OH^-	-74,80359923	-75,07865411	-75,08922498	-74,81427626
FH	-99,52587588	-99,84701245	-99,88539367	-99,48768745
N_2	-108,70042375	-108,62721475	—	—
CO	-112,44292880	-112,52598292	-112,46626394	-112,53530880
C_2	-75,43377254	-75,46114626	—	—
F_2	-195,85893263	-196,27745393	—	—
BeH_2	-15,75965993	-15,65725563	-15,55415558	-15,76145845
H_2O	-75,72723153	-75,81898907	-75,68426438	-75,87456616
NH_3	-56,05450341	-55,99397610	-56,06620461	-56,01114055
CH_4	-40,19035617	-40,08844339	-40,19519407	-40,14985737

Tabela 3.13: Energias, em Hartree, de cálculos *CI-Completo* obtidas para a molécula $HCHO$ com as bases *CFG-6G* (**C**), *STO-6G* (**S**) e com misturas **C** e **S**. A ordem de designação das funções básicas em cada centro é a mesma ordem dos átomos na fórmula da molécula.

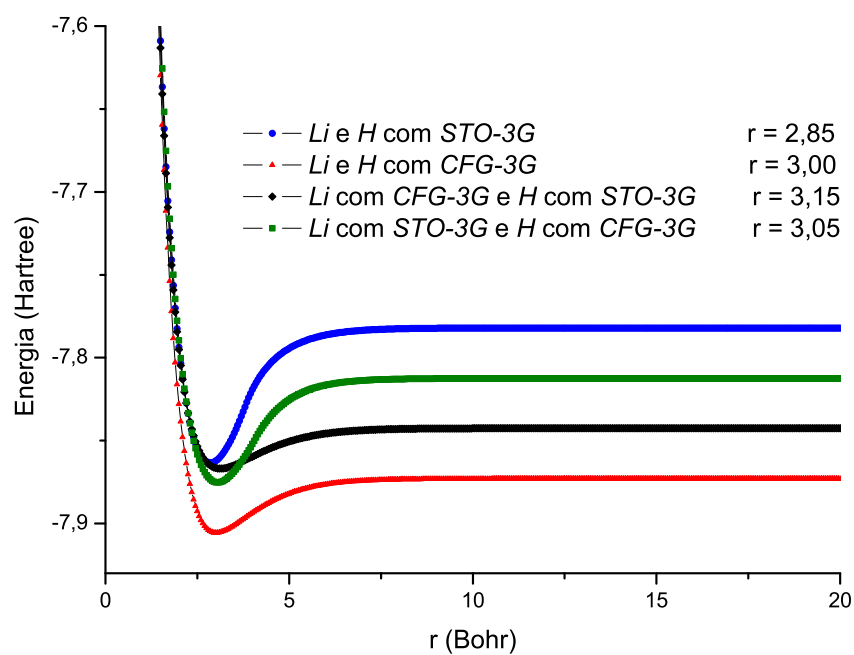
$HCHO$	Energia
S-S-S-S	-113,58682516
C-C-C-C	-113,62035223
S-C-S-C	-113,67574061
C-S-C-S	-113,56500831
S-C-S-S	-113,57363920
C-S-C-C	-113,68249102
C-C-C-S	-113,52403937
S-S-S-C	-113,71049675

3.4 Curvas de energia *HF* versus distância interatômica

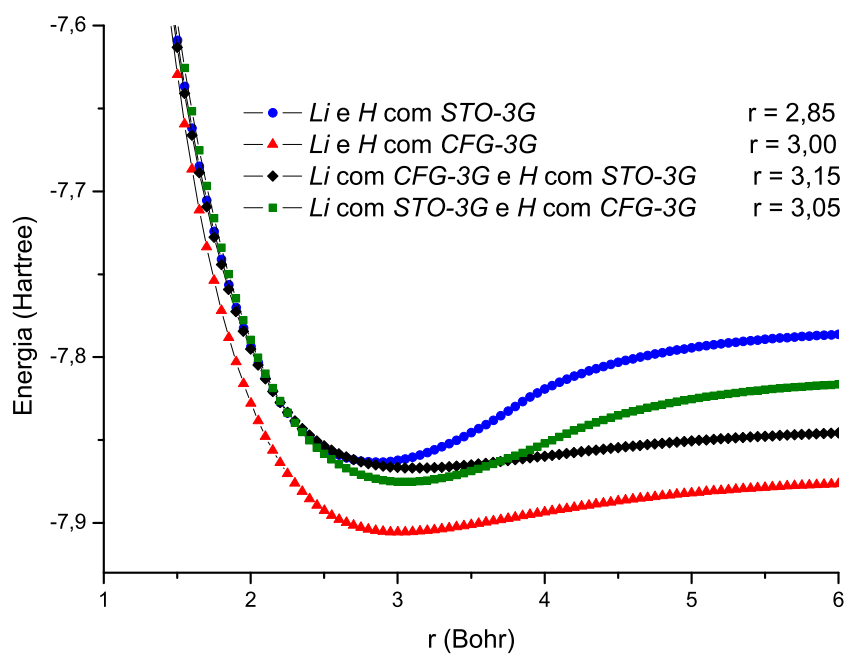
Nesta seção é apresentado, nas Figuras 3.1 - 3.6, um conjunto de curvas de energia *HF* versus a distância interatômica para os sistemas moleculares *LiH*, *BH* e *FH* calculadas com as bases *CFG-3G*, *CFG-6G*, *STO-3G*, *STO-6G* e misturas destas usando o algoritmo *UHF-GSA*⁴ [36, 34, 35].

Observando essas figuras, fica claro que as novas bases ou *misturas* de **C** e **S** fornecem ao longo de toda a curva energias *HF* menores que as energias calculadas com as correspondentes bases *STO-NG*.

⁴O algoritmo *UHF-GSA* converge sempre para a energia mais baixa, inclusive para as geometrias onde o cálculo *UHF-SCF* tem dificuldades de convergência. Ver as referências indicadas.

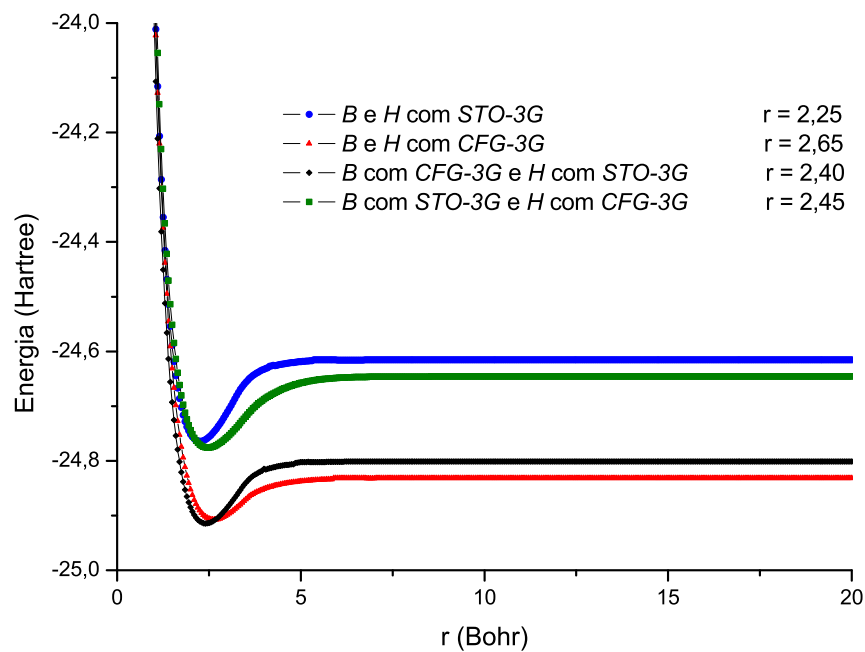


(a)

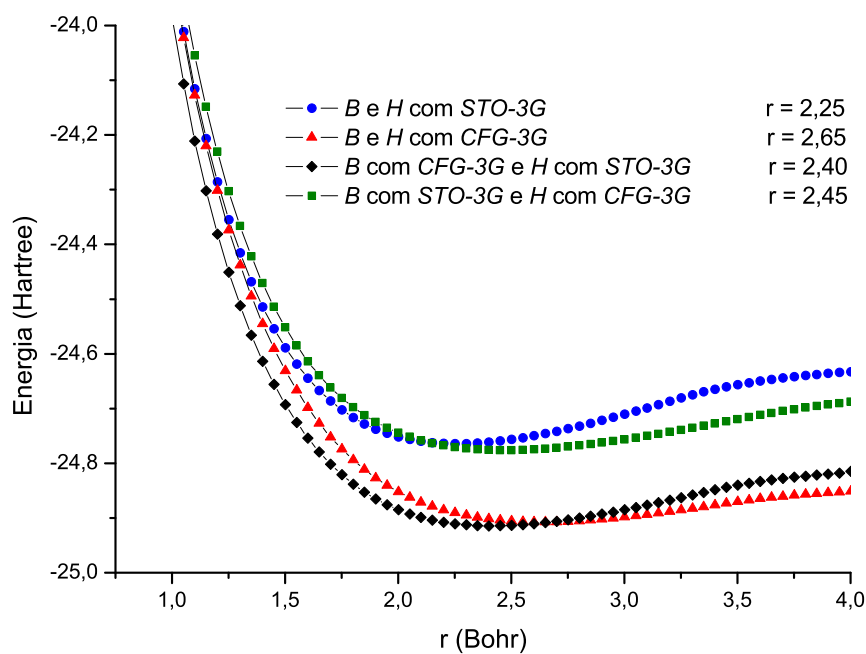


(b)

Figura 3.1: (a) Energia *UHF* total *versus* distância interatômica para o sistema *LiH* nas bases *CFG-3G* e *STO-3G* e misturas destas. (b) Peça ampliada de (a). Distância experimental de equilíbrio $r_{exp} = 3,015$ Bohr.

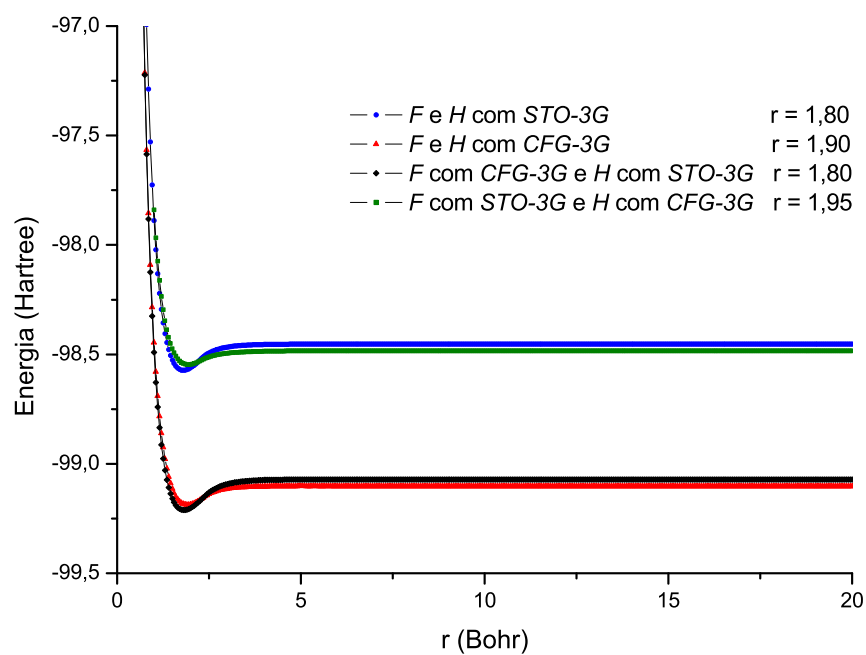


(a)

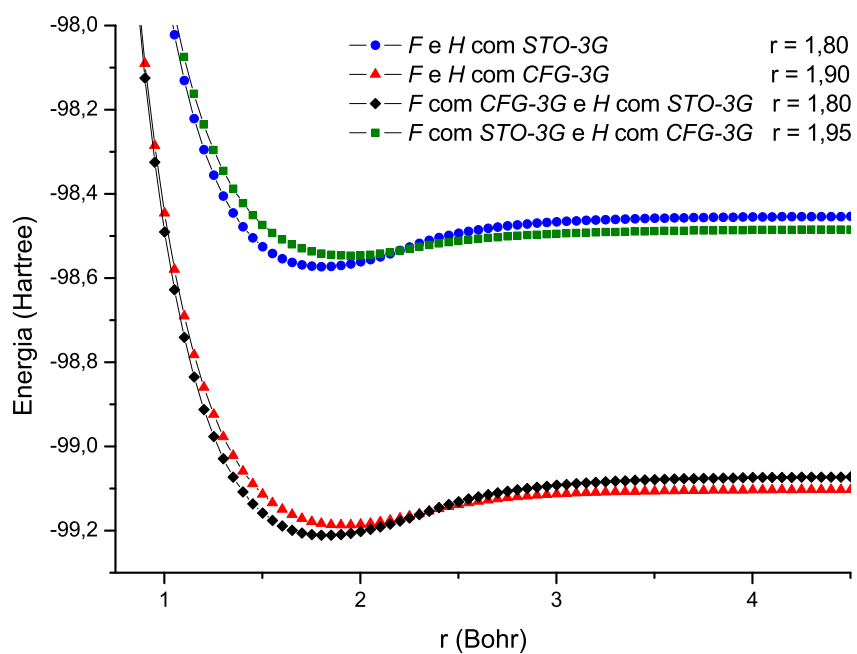


(b)

Figura 3.2: (a) Energia *UHF* total *versus* distância interatômica para o sistema *BH* nas bases *CFG-3G* e *STO-3G* e misturas destas. (b) Peça ampliada de (a). Distância experimental de equilíbrio $r_{exp} = 2,329 \text{ Bohr}$.

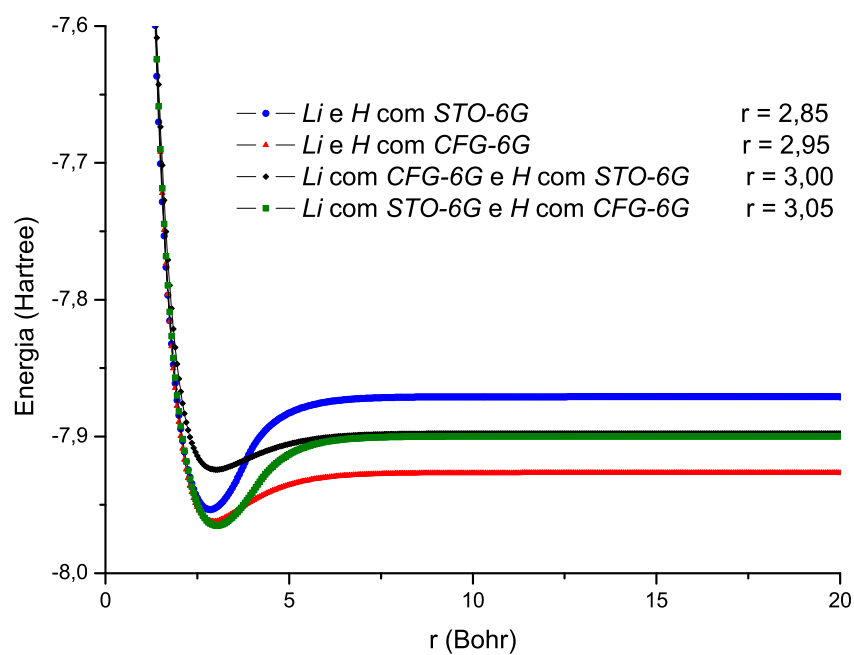


(a)

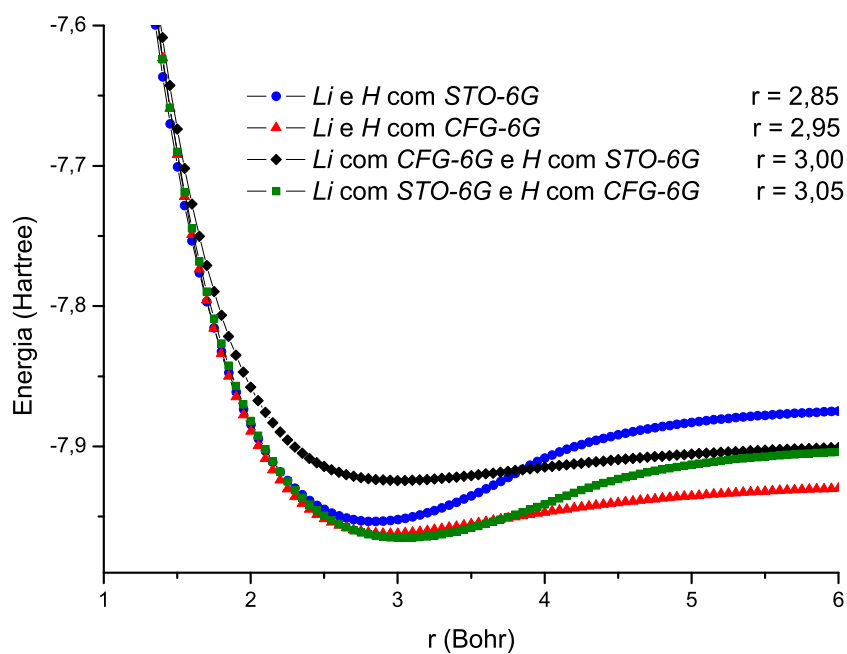


(b)

Figura 3.3: (a) Energia *UHF* total *versus* distância interatômica para o sistema *FH* nas bases *CFG-3G* e *STO-3G* e misturas destas. (b) Peça ampliada de (a). Distância experimental de equilíbrio $r_{exp} = 1,7334 \text{ Bohr}$.



(a)



(b)

Figura 3.4: (a) Energia *UHF* total *versus* distância interatômica para o sistema *LiH* nas bases *CFG-6G* e *STO-6G* e misturas destas. (b) Peça ampliada de (a). Distância experimental de equilíbrio $r_{exp} = 3,015$ Bohr.

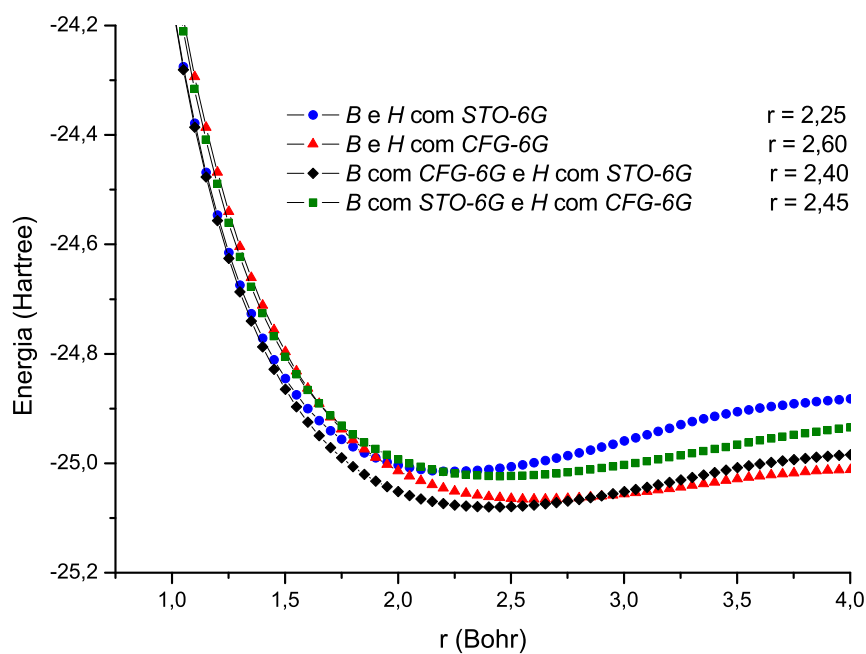
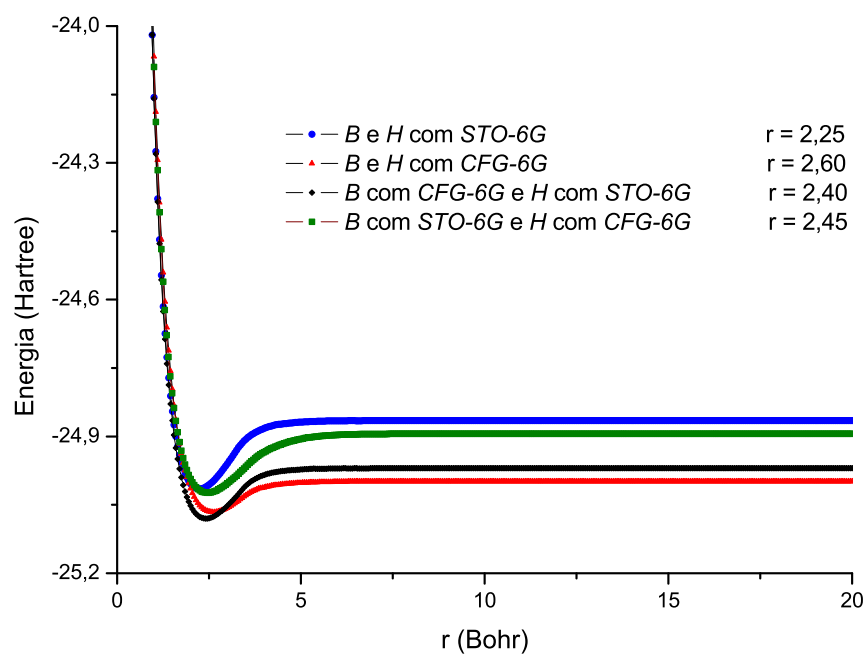


Figura 3.5: (a) Energia *UHF* total *versus* distância interatômica para o sistema *BH* nas bases *CFG-6G* e *STO-6G* e misturas destas. (b) Peça ampliada de (a). Distância experimental de equilíbrio $r_{exp} = 2,329$ Bohr.

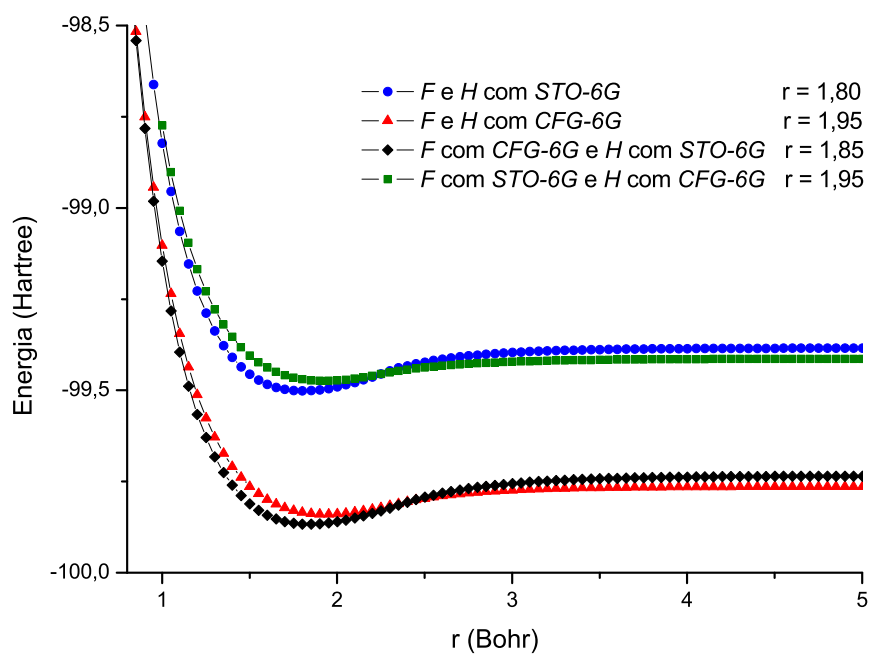
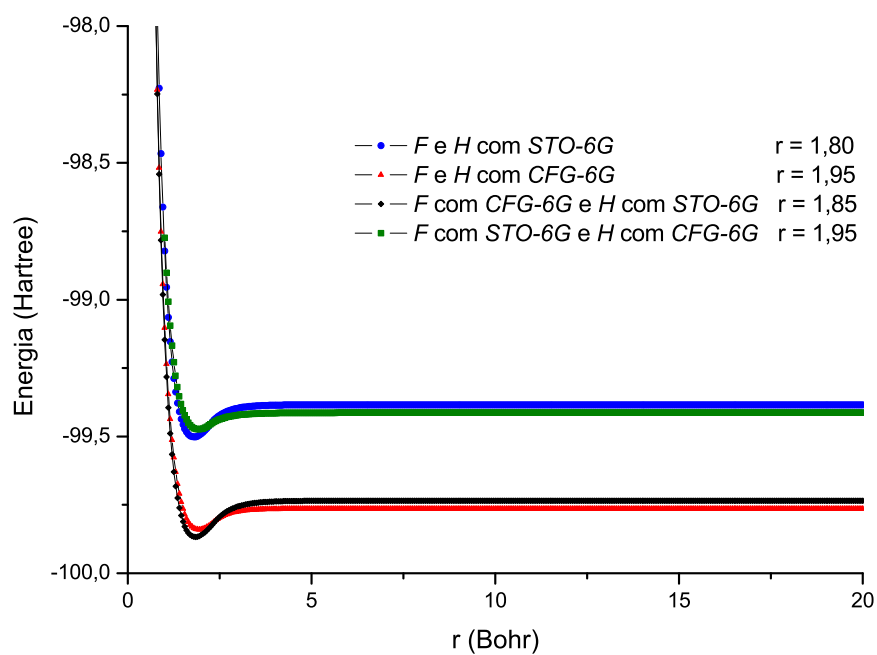


Figura 3.6: (a) Energia *UHF* total *versus* distância interatômica para o sistema *FH* nas bases *CFG-6G* e *STO-6G* e misturas destas. (b) Peça ampliada de (a). Distância experimental de equilíbrio $r_{exp} = 1,7334 \text{ Bohr}$.

3.5 Cálculos *CI* Multi-referência

Os resultados dos cálculos *CI* multi-referência da energia e do momento de dipolo elétrico permanente para os sistemas moleculares *LiH*, *BH*, *FH*, *CO* e *H₂O* usando a base *CFG-6G* e combinações destas com as bases *STO-6G* são apresentados nas Tabelas 3.14 - 3.18 [51]. As Tabelas 3.19 - 3.21 mostram, para fins comparativos, cálculos *CI* multi-referência da energia e do momento de dipolo elétrico permanente para o sistema molecular *LiH* usando as bases atômicas *DZ*⁵, *TZ* e *DZp*.

Distintamente dos sistemas *FH* e *H₂O*, os cálculos para os sistemas *LiH*, *BH* e *CO*, apresentados nas Tabelas 3.14, 3.15 e 3.17, foram realizados utilizando somente as bases *CFG-6G*, embora as combinações **S-C**, **C-S** e **S-C** para os três sistemas, respectivamente, forneçam energias *HF* melhores. Vê-se, nestes três casos, o efeito sem mistura das novas bases *CFG-6G* em cálculos *MRHFCI*. Evidentemente espera-se ainda melhores resultados se forem utilizadas as combinações que fornecem melhores energias *HF*.

As Tabelas 3.14 - 3.21 são organizadas da seguinte forma: a primeira coluna enumera os diferentes cálculos *MRHFCI* para a molécula; as segunda e terceira colunas indicam o número total de configurações e as referências *HF* (rotuladas pelas letras A, B, C, D, E e F) usadas naquele cálculo *MRHFCI*⁶, respectivamente; as quarta e quinta colunas mostram os valores da energia e do momento de dipolo obtidos com cálculos *MRHFCI*, respectivamente. A última linha de cada tabela contém o resultado do cálculo mono-referência *CI-Completo* da molécula na base indicada. A legenda de cada tabela contém os valores das energias *HF* das referências empregadas nos cálculos *MRHFCI*, os valores experimentais do momento de dipolo [17, 58, 59] e as geometrias experimentais. As múltiplas referências *HF* para as diversas classes de simetria de ponto e spin (Tabela 3.5) aqui utilizadas, foram determinadas usando uma combinação dos métodos *SCF* e *MA* de resolução das equações *HF*-Roothaan, equações (1.47) e (1.55).

Os resultados obtidos com as bases *CFG-6G* e combinações destas com as bases *STO-6G* para o momento de dipolo elétrico permanente dos sistemas *LiH*, *BH*, *FH*, *CO*

⁵Os resultados para esta base foram previamente apresentados na referência [20]

⁶As múltiplas soluções *HF* e as *CSF*'s aqui utilizadas podem ser obtidas com o autor através de correspondência eletrônica: mical@ufba.br

e H_2O , mostrados nas Tabelas 3.14 - 3.18, são próximos dos valores experimentais. Para os sistemas LiH , BH , FH e H_2O , as energias em qualquer dos cálculos *MRHF**CI-Truncado*, mostradas nas Tabelas 3.14, 3.15, 3.16 e 3.18, são melhores que aquelas obtidas nos cálculos *CI-Completo* usando as bases *STO-6G* mostrados na Tabela 3.22. Para o sistema molecular CO , os cálculos *MRHF**CI-Truncado* 10, 13 e 15 mostrados na Tabela 3.17, forneceram valores de energia mais baixas que a energia do cálculo *CI-Completo* com a base *STO-6G*.

A utilização das novas bases para obter novas múltiplas referências *HF* e construir as bases *MRHF* serve para reafirmar a capacidade do método *MRHF**CI* de melhor extrair o *Conteúdo Quanto-Mecânico de Informação* das diversas bases \mathbf{B}^ω , como já mostrado com a base *STO-6G* na referência [20]. Em geral, esses resultados não são alcançáveis por meio de cálculos *CI* mono-referência utilizando bases mínimas. Um aspecto a salientar é que esses resultados foram obtidos usando bases mínimas, que são consideradas bases *pobres* na literatura, e com números reduzidos de *CSF*'s nas bases *MRHF*. Observe-se também nos cálculos *MRHF**CI* para o LiH , apresentados nas Tabelas 3.14, 3.19, 3.20 e 3.21, a relativa redução do tamanho da base *MRHF* com o crescimento da dimensão do espaço *CI-Completo*. Além disso, os cálculos *MRHF**CI* 1 e 14 da Tabela 3.14, com a base *CFG-6G*, não só forneceram valores para o momento de dipolo próximos dos valores experimentais, como também energias próximas daquelas obtidas com os cálculos *CI-Completo* usando as bases *DZ*, *TZ* e *DZp*.

Tabela 3.14: Cálculos *MRHF*CI para o *LiH* com a base *CFG-6G*. Energias das referências *HF* usadas: $A = -7,95545380 h$; $B = -7,40411572 h$; $C = -2,15907072 h$; $D = -1,38586088 h$; Valores experimentais do dipolo: $\mu_1 = 5,828 Debye$; $\mu_2 = 5,882 Debye$; Geometria: $R = 3,015 Bohr$.

Cálculo	<i>CSF</i> 's	Referências <i>HF</i>	Energia <i>MRHF</i> CI	μ
01	35	A, B, C, D	-7,99178698	5,8696
02	24	A, B, C, D	-7,98381578	5,8255
03	25	A, B, C, D	-7,98645892	5,8545
04	12	A, B, C, D	-7,98568984	5,8464
05	31	A, B, C, D	-7,98565164	5,8649
06	22	A, B, C, D	-7,98189435	5,8670
07	33	A, B, C, D	-7,98819726	5,8273
08	22	A, B, C, D	-7,98244754	5,8599
09	29	A, B, C, D	-7,99072567	5,8424
10	17	A, B, C, D	-7,98518110	5,8325
11	14	A, B, C, D	-7,98425077	5,8243
12	16	A, B, C, D	-7,98224853	5,8789
13	17	A, B, C, D	-7,98267062	5,8197
14	30	A, B, C, D	-7,99151448	5,8278
15	21	A, B, C, D	-7,98206442	5,8703
16	25	A, B, C, D	-7,98220088	5,8323
17	24	A, B, C, D	-7,98333450	5,8713
<i>CI-Completo</i>	41		-7,99179525	3,7143

Tabela 3.15: Cálculos *MRHF*CI para o *BH* com a base *CFG-6G*. Energias das referências *HF* usadas: $A = -25,04970651 h$; $B = -23,94862805 h$; $C = -7,54900709 h$; Valor experimental do dipolo: $1,270 Debye$; Geometria: $R = 2,329 Bohr$.

Cálculo	<i>CSF</i> 's	Referências <i>HF</i>	Energia <i>MRHF</i> CI	μ
01	20	A, B, C	-25,07285812	1,2731
02	18	A, B, C	-25,07017316	1,2680
03	16	A, B, C	-25,07130554	1,2696
04	16	A, B, C	-25,07145072	1,2770
05	11	A, B, C	-25,07286722	1,2793
06	25	A, B, C	-25,07050274	1,2617
07	18	A, B, C	-25,07281439	1,2676
08	19	A, B, C	-25,07542404	1,2704
09	13	A, B, C	-25,07055957	1,2661
10	20	A, B, C	-25,07214717	1,2635
11	10	A, B, C	-25,07166013	1,2734
12	17	A, B, C	-25,07144918	1,2775
13	20	A, B, C	-25,07536139	1,2608
14	19	A, B, C	-25,07146886	1,2786
15	23	A, B, C	-25,07342098	1,2792
16	17	A, B, C	-25,07326478	1,2710
17	30	A, B, C	-25,07188573	1,2642
18	14	A, B, C	-25,07144535	1,2771
19	10	A, B, C	-25,07148031	1,2786
20	11	A, B, C	-25,08139968	1,2806
21	30	A, B, C	-25,08318820	1,2889
22	24	A, B, C	-25,08867357	1,3185
<i>CI-Completo</i>	60		-25,09315681	0,8004

Tabela 3.16: Cálculos *MRHF*CI para o *FH* (com as bases *CFG-6G* para *F* e *STO-6G* para *H*). Energias das referências *HF* usadas: $A = -99,86323501 h$; $B = -98,34661382 h$; $C = -96,57316891 h$; $D = -43,85752993 h$; Valor experimental do dipolo: $\mu_1 = 1,7965$ Debye; $\mu_2 = 1,8260$ Debye; Geometria: $1,7334$ Bohr.

Cálculo	<i>CSF</i> 's	Referências <i>HF</i>	Energia <i>MRHF</i> CI	μ
01	8	A, B, C	-99,88506884	1,8225
02	7	A, B, C, D	-99,88477184	1,7962
03	9	A, B, C, D	-99,88477999	1,8032
04	7	A, C, D	-99,88478254	1,8109
05	6	A, B, C	-99,88504720	1,8232
06	8	A, B	-99,88414690	1,7997
07	9	A, C	-99,88520744	1,8016
08	6	A, C	-99,88488590	1,8032
<i>CI-Completo</i>	12		-99,88539367	1,8682

Tabela 3.17: Cálculos *MRHF*CI para o *CO* na base *CFG-6G*. Energias das referências *HF* usadas: $A = -112,40465153 h$; $B = -109,75992922 h$; $C = -105,52117426 h$; $D = -84,71462220 h$; $E = -61,05942010 h$; Valor experimental do dipolo: $\mu_1 = 0,110$ Debye; $\mu_2 = 0,123$ Debye; Geometria: $2,132$ Bohr.

Cálculo	<i>CSF</i> 's	Referências <i>HF</i>	Energia <i>MRHF</i> CI	μ
01	175	A, C, D	-112,43099765	0,1200
02	251	A, B	-112,43083440	0,1161
03	253	A, C	-112,43819944	0,1159
04	211	A, D, E	-112,43819420	0,1117
05	465	A, B, C, D	-112,44245390	0,1243
06	141	A, B	-112,43707750	0,1168
07	325	A, C	-112,43744082	0,1092
08	193	A, C	-112,43074651	0,1103
09	213	A, B	-112,43857679	0,1157
10	155	A, D	-112,45571688	0,1291
11	252	A, B, C, D	-112,43443147	0,1107
12	144	A, C	-112,43907852	0,1228
13	190	A, D	-112,44320680	0,1221
14	237	A, D	-112,43780119	0,1222
15	251	A, B, C	-112,44449818	0,1247
<i>CI-Completo</i>	1378		-112, 52598292	0,4426

Tabela 3.18: Cálculos *MRHF*CI para o H_2O (com as bases *CFG-6G* para o O e *STO-6G* para o H). Energias das referências *HF* usadas: $A = -75,82921181 h$; $B = -74,57308263 h$; $C = -72,66179583 h$; $D = -32,21279649 h$; $E = -29,55850480 h$; Valor experimental do dipolo: $\mu_1 = 1,847 Debye$; $\mu_2 = 1,854 Debye$; Geometria: $1,809 Bohr$; Ângulo H-O-H: $104,52^\circ$.

Cálculo	<i>CSF</i> 's	Referências <i>HF</i>	Energia <i>MRHF</i> CI	μ
01	19	A, C	-75,84439135	1,8214
02	33	A, C, D, E	-75,85718195	1,8349
03	28	A, D, E	-75,84794821	1,8612
04	22	A, B	-75,86363188	1,8412
05	25	A, D	-75,84740668	1,8540
06	23	A, D	-75,84531171	1,8279
07	12	A, D	-75,85261297	1,8348
08	41	A, B, D, E	-75,86108526	1,8228
09	18	A, C	-75,84227116	1,8579
10	33	A, B, C, D	-75,86230002	1,8599
11	34	A, B, C, D	-75,86444426	1,8613
12	25	A, D	-75,85203555	1,8540
13	29	A, D	-75,84573270	1,8251
14	23	A, B, C, D, E	-75,86043451	1,8483
15	25	A, B, C, D, E	-75,86069980	1,8588
16	39	A, B, C, D, E	-75,86266216	1,8551
17	26	A, B, C, D, E	-75,85093380	1,8647
18	36	A, B, C, D, E	-75,85818235	1,8594
19	17	A, B, C, D, E	-75,85058145	1,8297
20	32	A, B, C, D, E	-75,86133705	1,8372
<i>CI-Completo</i>	70		-75,87456619	2,1894

Tabela 3.19: Cálculos *MRHF*CI para o *LiH* com a base *DZ*. Energias das referências *HF* usadas: $A = -7,98074685 h$; $B = -7,42168249 h$; $C = -5,45897557 h$; $D = -2,42531676 h$; Valores experimentais do dipolo: $\mu_1 = 5,828 \text{ Debye}$; $\mu_2 = 5,882 \text{ Debye}$; Geometria: $R = 3,015 \text{ Bohr}$.

Cálculo	<i>CSF</i> 's	Referências <i>HF</i>	Energia <i>MRHF</i> CI	μ
01	98	A, B	-7,99260479	5,8960
02	114	A, B, C	-7,99445233	5,8970
03	105	A, B, C, D	-7,99577654	5,8470
04	95	A, B, C, D	-7,99831993	5,8720
05	124	A, B, C, D	-7,99239455	5,8390
06	58	A, B, C	-7,99183886	5,8980
07	107	A, B, C	-7,99521260	5,8670
08	234	A, B, C, D	-7,99241644	5,8680
09	92	A, B	-7,99475518	5,8440
10	181	A, B, C	-7,99404445	5,8460
11	29	A, B, C	-7,99429248	5,8920
12	66	A, B	-7,99276653	5,8950
<i>CI-Completo</i>	418		-7,99929857	5,6169

Tabela 3.20: Cálculos *MRHF*CI para o *LiH* com a base *TZ*. Energias das referências *HF* usadas: $A = -7,98498998 h$; $B = -7,42793794 h$; $C = -6,55031747 h$; $D = -3,09034461 h$; $E = -2,82195233 h$; $F = -2,69995112 h$; Valores experimentais do dipolo: $\mu_1 = 5,828 \text{ Debye}$; $\mu_2 = 5,882 \text{ Debye}$; Geometria: $R = 3,015 \text{ Bohr}$.

Cálculo	<i>CSF</i> 's	Referências <i>HF</i>	Energia <i>MRHF</i> CI	μ
01	103	A, B, C, D	-8,01258147	5,8750
02	243	A, F	-8,00046701	5,8870
03	173	A, F	-8,01390615	5,8410
04	209	A, F	-8,01411020	5,8260
05	131	A, F	-8,00933566	5,8050
06	216	A, F	-8,01046536	5,8680
07	198	A, F	-8,00072245	5,8050
08	280	A, F	-8,00771762	5,8770
09	161	A, F	-8,00719260	5,8410
10	239	A, F	-8,00858012	5,8610
11	223	A, F	-8,00114731	5,8750
12	160	A, F	-8,01396297	5,8370
13	195	A, F	-8,00439647	5,8570
14	213	A, F	-8,00423879	5,8480
15	85	A, F	-8,00062512	5,8430
16	361	A, B, C, D	-8,00707304	5,8550
17	140	A, B	-8,00534362	5,8890
<i>CI-Completo</i>	1812		-8,02686506	5,5249

Tabela 3.21: Cálculos *MRHF*CI para o *LiH* com a base *DZp*. Energias das referências *HF* usadas: $A = -7,98253859 h$; $B = -7,42192852 h$; $C = -6,44385978 h$; $D = -5,39993423 h$; $E = -2,45425751 h$; Valores experimentais do dipolo: $\mu_1 = 5,828 Debye$; $\mu_2 = 5,882 Debye$; Geometria: $R = 3,015 Bohr$.

Cálculo	<i>CSF</i> 's	Referências <i>HF</i>	Energia <i>MRHF</i> CI	μ
01	288	A, D	-7,99471413	5,8956
02	119	A, D, E	-7,99154657	5,8571
03	249	A, D	-7,99243808	5,9086
04	222	A, D	-7,99163693	5,8943
05	222	A, D	-7,99434154	5,8933
06	227	A, D	-7,99642477	5,8991
07	244	A, D	-7,99330306	5,9059
08	276	A, D	-7,99193080	5,9030
09	267	A, D	-7,99904468	5,8170
10	288	A, D	-7,99150573	5,8517
11	113	A, D	-7,99241006	5,8963
12	225	A, D	-7,99044521	5,8862
13	139	A, D	-7,99191623	5,9050
14	173	A, D	-7,99338329	5,9068
15	101	A, D	-7,99310654	5,8963
16	189	A, D	-7,99059138	5,8957
17	159	A, D	-7,99490126	5,9047
18	191	A, D	-7,99332677	5,9052
19	256	A, D	-7,99101550	5,9081
20	204	A, D	-7,99466585	5,8876
21	202	A, D	-7,99043723	5,9089
22	278	A, D	-7,99017306	5,8990
23	76	A, D	-7,99488964	5,9029
<i>CI-Completo</i>	3804		-8,01035023	5,6848

Tabela 3.22: Energias, em Hartree, obtidas com cálculos *HF* e *CI-Completo* usando bases *STO-6G* e *CFG-6G*.

Molécula	<i>HF</i>		<i>CI-Completo</i>	
	<i>STO-6G</i>	<i>CFG-6G</i>	<i>STO-6G</i>	<i>CFG-6G</i>
<i>LiH</i>	-7.95195625	-7.95545347	-7.97232784	-7.99179525
<i>BH</i>	-25.00148719	-25.04970651	-25.05931675	-25.09315657
<i>FH</i>	-99.49988734	-99.86323501	-99.52587588	-99.88539367
<i>H₂O</i>	-75.67788270	-75.82921181	-75.72723153	-75.87456619
<i>CO</i>	-112.30332226	-112.40465153	-112.44292880	-112.52598292

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foi apresentado um procedimento geral para a obtenção de bases atômicas, o método $HF^{\text{Gauss}}\text{-GSA}$. O procedimento consiste na otimização direta do funcional HF do átomo, considerando como argumentos deste funcional os coeficientes da expansão $LCAO$'s e os coeficientes e expoentes das funções Gaussianas que definem as funções da base atômica.

Para ilustrar a abordagem proposta, novas bases atômicas mínimas, $CFG\text{-}3G$ e $CFG\text{-}6G$, foram obtidas para os elementos da primeira linha da tabela periódica. Estas novas bases foram testadas com cálculos da energia do estado fundamental a nível HF para os sistemas moleculares H_2 , LiH , BeH , BH , Li_2 , CH^+ , CH , NH , OH^- , OH , FH , C_2 , N_2 , CO , O_2 , F_2 , BeH_2 , CH_2 , NH_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 e $HCHO$, da energia do estado fundamental a nível $CI\text{-Completo}$ mono-referência para os sistemas moleculares H_2 , LiH , BH , Li_2 , CH^+ , OH^- , FH , C_2 , N_2 , CO , F_2 , BeH_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 e $HCHO$ e da energia do estado fundamental e do momento de dipolo elétrico permanente em diversos cálculos $MRHF\text{CI}\text{-Truncado}$ para os sistemas moleculares LiH , BH , FH , CO e H_2O . Também foram geradas com as novas bases, curvas de energia UHF versus distância interatômica para os sistemas moleculares LiH , BH e FH .

Para os cálculos HF e $CI\text{-Completo}$ da energia do estado fundamental viu-se, nas Tabelas 3.6 - 3.13, que os resultados obtidos com as bases $CFG\text{-}NG$ ou combinações destas com as bases $STO\text{-}NG$, são, em geral, melhores que os respectivos resultados obtidos com

as bases *STO-NG*. Para moléculas contendo átomos de hidrogênio, os melhores resultados, tanto em cálculos *HF* quanto *CI*, foram obtidos a partir de combinações das bases *CFG-NG* (**C**) e *STO-NG* (**S**), tais combinações dependendo da natureza dos átomos envolvidos.

As novas bases atômicas foram também avaliadas para geometrias moleculares diferentes da posição de equilíbrio através da construção de curvas de energia *HF*, com cálculos *UHF-GSA* [36, 34, 35], para os sistemas moleculares *LiH*, *BH* e *FH*, que foram mostradas nas Figuras 3.1 - 3.6. Observando estas figuras, ficou claro que as novas bases ou *misturas* de **C** e **S** fornecem, ao longo de toda a curva, energias *HF* menores que as energias calculadas com as correspondentes bases *STO-NG*.

A performance das novas bases atômicas foi também testada calculando o momento de dipolo elétrico permanente para os sistemas moleculares *LiH*, *BH*, *FH*, *CO* e *H₂O* usando o método *MRHF_{CI}*. Os resultados obtidos foram apresentados nas Tabelas 3.14 - 3.18 e vimos que seus valores foram próximos dos valores experimentais. Para os sistemas *LiH*, *BH*, *FH* e *H₂O*, as energias em qualquer dos cálculos *MRHF_{CI}-Truncado*, mostradas nas Tabelas 3.14, 3.15, 3.16 e 3.18, foram melhores que aquelas obtidas nos cálculos *CI-Completo* usando as bases *STO-6G* mostrados na Tabela 3.22. Para o sistema molecular *CO*, os cálculos *MRHF_{CI}-Truncado* 10, 13 e 15 mostrados na Tabela 3.17, forneceram valores de energia mais baixas que a energia do cálculo *CI-Completo* com a base *STO-6G*.

Deve-se observar também que os cálculos *MRHF_{CI}* para o *LiH*, apresentados nas Tabelas 3.14, 3.19, 3.20 e 3.21, mostram a relativa redução do tamanho da base *MRHF* com o crescimento da dimensão do espaço *CI-Completo*. Além disso, os cálculos *MRHF_{CI}* 1 e 14 da Tabela 3.14, com a base *CFG-6G*, não só forneceram valores para o momento de dipolo próximos dos valores experimentais, como também energias próximas daquelas obtidas com os cálculos *CI-Completo* usando as bases *DZ*, *TZ* e *DZp*.

Observe-se que o conjunto de resultados apresentados para todos os sistemas aqui estudados com o *MRHF_{CI}* não exaure todas as possibilidades, isto é, em princípio, melhores resultados para as energias e momentos de dipolo elétrico podem ser obtidos com as bases *CFG-6G*.

Como possíveis continuações deste trabalho, pode-se sugerir o seguinte: extensão dos cálculos *MRHF_{CI}* com as bases *CFG-6G* para os outros sistemas com estado funda-

mental singleto estudados neste trabalho; cálculos *MRHF* utilizando as misturas **C-S** que fornecem energias *HF* mais baixas; extensão dos cálculos *MRHF* com as bases *CFG-6G* para estados fundamentais não-singlete; utilização destas novas bases em outros esquemas aproximativos além *HF* e *CI*; aplicação desta metodologia para obtenção de bases mínimas para elementos além da primeira linha da tabela periódica; geração de outras bases atômicas além das bases mínimas *CFG-3G* e *CFG-6G* com o *HF^{Gauss}-GSA* e subsequente aplicação destas aos sistemas aqui tratados e outros, em cálculos *HF*, *MRHF* e outros esquemas aproximativos; geração de bases atômicas com o *HF^{Gauss}-GSA* a partir de otimizações moleculares (o funcional a ser minimizado é o funcional *HF* da molécula), em particular, sistemas moleculares envolvendo o hidrogênio, verificando a portabilidade destas bases. É também importante, para todas as direções aqui sugeridas, acrescentar o estudo de outras propriedades não-variacionais para verificar se estas também podem ser calculadas com o mesmo grau de acurácia obtido para o momento de dipolo elétrico permanente.

Apêndice A

Prova da linearidade e hermiticidade dos operadores \widehat{J}_k^μ e \widehat{K}_k^μ ¹

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

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

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

Logo, os operadores \widehat{J}_k^μ e \widehat{K}_k^μ , definidos na equação (1.26), devem satisfazer a equação (A.1).

Da definição do operador \widehat{J}_k^μ , dada na equação (1.26) tem-se que

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

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

Da definição do operador \widehat{K}_k^μ , dada na equação (1.26) tem-se que

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

¹Apêndice originalmente publicado na referência [36] e reproduzido aqui para facilitar a consulta.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Apêndice B

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

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

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

obtêm-se que o limite da função probabilidade de aceitação dada na equação (2.14) para $q_a \rightarrow 1$, é dado por

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

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

¹Apêndice originalmente publicado na referência [36] e reproduzido aqui para facilitar a consulta.

Apêndice C

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

Neste apêndice são calculados os limites da função *temperatura*, definida na equação (2.15), para os valores de q_v que simulam os algoritmos *CSA* e *FSA*, a saber $q_v \rightarrow 1$ e $q_v \rightarrow 2$.

Calculando-se o limite da expressão dada na equação (2.15) para $q_v \rightarrow 1$, utilizando a regra de L'Hospital para o cálculo do limite de indeterminações, tem-se

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

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

Calculando-se, por substituição, o limite da expressão dada na equação (2.15) para $q_v \rightarrow 2$, tem-se

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

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

¹Apêndice originalmente publicado na referência [36] e reproduzido aqui para facilitar a consulta.

Apêndice D

Prova da Convergência do Algoritmo *GSA* para Três Variáveis Distintas

Apesar de largamente usado na literatura, não existe ainda uma prova da convergência do algoritmo *GSA* usando três parâmetros independentes q_a , q_v e q_T e com a função de distribuição de visitação na forma definida na equação (2.13). Neste apêndice é apresentada uma prova de convergência do algoritmo *GSA* com três parâmetros independentes q_a , q_v e q_T usando uma forma modificada da função distribuição de visitação. Esta prova de convergência é obtida usando argumento análogos àqueles apresentados por Szu Hartley [38] e Tsallis e Stariolo [39] conforme mostrado a seguir [60]. Considere a função distribuição de visitação

$$g_{q_v, q_T}(x) = c \frac{[T_{q_T}(t)]^d}{\{[T_{q_T}(t)]^e + (q_V - 1)bx^2\}^{\frac{a}{q_v - 1}}} \quad (\text{D.1})$$

a qual deve satisfazer a condição de normalização

$$\frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma\left(\frac{D}{2}\right)} \int_0^\infty dx x^{D-1} g_{q_v, q_T}(x) = 1 \quad (\text{D.2})$$

onde D é a dimensão do problema e Γ é a *função gama* de Euler definida por $\Gamma(x) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^{x-1}$. A condição de convergência do algoritmo *GSA* para o mínimo absoluto é estabelecida como segue: se no ciclo t , g_{q_v, q_T} é a probabilidade de uma determinada vizinhança

do ponto x ser selecionada, quando $t \rightarrow \infty$ a probabilidade de qualquer vizinhança do ponto x não ter sido selecionada é nula, isto é

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

$$\sum_{t=t_0}^{\infty} \log (1 - g_{q_v, q_T}) \rightarrow -\infty$$

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

$$\sum_{t=t_0}^{\infty} \log (1 - g_{q_v, q_T}) = \sum_{t=t_0}^{\infty} (\log 1 - g_{q_v, q_T} - g_{q_v, q_T}^2 + \dots) \approx \sum_{t=t_0}^{\infty} (-g_{q_v, q_T})$$

logo

$$\sum_{t=t_0}^{\infty} g_{q_v, q_T} \rightarrow \infty \quad (\text{D.3})$$

Quando $t \rightarrow \infty$ a função temperatura generalizada dada na equação (2.15) torna-se

$$\lim_{t \rightarrow \infty} T_{q_T}(t) = T_0 \frac{2^{q_T-1} - 1}{t^{q_T-1}} \quad (\text{D.4})$$

Substituindo-se as equações (D.1) e (D.4) na equação (D.3), obtêm-se

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

onde $E = [T_0 (2^{q_v-1} - 1)^e]$ e $F = (q_v - 1) b x^2$. Para valores elevados de t , $E/t^{(q_T-1)e} \ll F$ então

$$\sum_{t=t_0}^{\infty} \frac{1}{t^{(q_T-1)d}} \rightarrow \infty \quad (\text{D.5})$$

Para validar a expressão dada na equação (D.5) deve-se ter

$$d = (q_T - 1)^{-1} , \quad (\text{D.6})$$

visto que desta forma ter-se-á uma série harmônica, a qual é divergente, satisfazendo-se assim a condição de convergência para o mínimo absoluto. Substituindo-se a expressão de g_{q_v, q_T} dada na equação (D.1) na condição de normalização dada na equação (D.2), obtêm-se

$$\frac{2\pi^{D/2} c [T_{q_T}(t)]^d}{\Gamma\left(\frac{D}{2}\right) [(q_v - 1) b]^v} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{D-1}}{(m + x^2)^v} = 1 ,$$

onde $m \equiv \frac{[T_{q_T}(t)]^e}{(q_V-1)b}$ e $v \equiv \frac{a}{q_V-1}$. Como

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{D-1}}{(m+x^2)^v} = \frac{m^{D/2} m^{-v} \Gamma\left(\frac{D}{2}\right) \Gamma\left(v - \frac{D}{2}\right)}{2\Gamma(v)}, \text{ se } v - \frac{D}{2} > 0,$$

tem-se

$$\begin{aligned} \frac{2\pi^{D/2} c [T_{q_T}(t)]^d [T_{q_T}(t)]^{-ev}}{\Gamma\left(\frac{D}{2}\right) [(q_V-1)b]^v [T_{q_T}(t)]^{-ev}} \cdot \frac{m^{D/2} m^{-v} \Gamma\left(\frac{D}{2}\right) \Gamma\left(v - \frac{D}{2}\right)}{2\Gamma(v)} &= 1 \\ \Rightarrow \frac{2\pi^{D/2} c [T_{q_T}(t)]^{d-ev}}{\left[\frac{(q_V-1)b}{[T_{q_T}(t)]^e}\right]^v} \cdot \frac{m^{D/2} m^{-v} \Gamma\left(v - \frac{D}{2}\right)}{2\Gamma(v)} &= 1, \end{aligned}$$

usando a expressão para m dada acima

$$\begin{aligned} \frac{2\pi^{D/2} c [T_{q_T}(t)]^{d-ev}}{\left[\frac{1}{m}\right]^v} \cdot \frac{m^{D/2} m^{-v} \Gamma\left(v - \frac{D}{2}\right)}{2\Gamma(v)} &= 1 \\ \Rightarrow \pi^{D/2} c [T_{q_T}(t)]^{d-ev} \cdot \frac{m^{D/2} \Gamma\left(v - \frac{D}{2}\right)}{\Gamma(v)} &= 1 \\ \Rightarrow c [T_{q_T}(t)]^{d-ev} &= \frac{\Gamma(v)}{\pi^{D/2} \Gamma\left(v - \frac{D}{2}\right)} m^{-D/2}, \end{aligned}$$

isto é,

$$\begin{aligned} c [T_{q_T}(t)]^{d - \frac{ea}{q_V-1}} &= \frac{\Gamma\left(\frac{a}{q_V-1}\right)}{\pi^{D/2} \Gamma\left(\frac{a}{q_V-1} - \frac{D}{2}\right)} \cdot \left[\frac{[T_{q_T}(t)]^e}{(q_V-1)b}\right]^{-D/2} \\ \Rightarrow c [T_{q_T}(t)]^{d - \frac{ea}{q_V-1}} &= \frac{\Gamma\left(\frac{a}{q_V-1}\right)}{\pi^{D/2} \Gamma\left(\frac{a}{q_V-1} - \frac{D}{2}\right)} \cdot [(q_V-1)b]^{D/2} \cdot [T_{q_T}(t)]^{e-D/2}, \end{aligned}$$

com a condição $\frac{a}{q_V-1} - \frac{D}{2} > 0$ e os parâmetros c e d assumindo os valores

$$c = \left[\frac{(q_V-1)b}{\pi}\right]^{D/2} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{a}{q_V-1}\right)}{\Gamma\left(\frac{a}{q_V-1} - \frac{D}{2}\right)}, \quad (\text{D.7})$$

$$d = e \frac{2a - D(q_V-1)}{2(q_V-1)} \quad (\text{D.8})$$

Substituindo a condição $d = (q_T-1)^{-1}$ dada na equação (D.6) na equação (D.8) encontra-se

$$e = \frac{2}{2a - D(q_V-1)} \cdot \frac{q_V-1}{q_T-1} \quad (\text{D.9})$$

substituindo-se o valor de e , dado na equação (D.9), na equação (D.10) obtêm-se

$$g_{q_v, q_T}(x) = c \frac{[T_{q_T}(t)]^{-\frac{D}{2a-D(q_v-1)} \frac{q_v-1}{q_T-1}}}{\left\{ 1 + (q_v - 1) b \frac{x^2}{[T_{q_T}(t)]^{\frac{D}{2a-D(q_v-1)} \frac{q_v-1}{q_T-1}}} \right\}^{\frac{a}{q_v-1}}} \quad (\text{D.10})$$

que é a nova forma da função distribuição de visitação. Agora é possível encontrar os valores dos parâmetros a , b e c , os quais permitem que a nova função distribuição de visitação dada na equação (D.10) contenha as funções distribuição de visitação dos algoritmos *CSA* e *FSA* como casos particulares. No caso do método *CSA* o limite

$$\lim_{\substack{q_v \rightarrow 1 \\ q_T \rightarrow 1}} g_{q_v, q_T} = g^{CSA} = \frac{e^{-\Delta \mathbf{C}^2 / T_{q_v}(t)}}{[\pi T_{q_v}(t)]^{D/2}} \quad (\text{D.11})$$

é encontrado se

$$a = 1, b = 1 \text{ e } c = \pi^{-D/2} \quad (\text{D.12})$$

No caso do método *FSA* o limite

$$\lim_{\substack{q_v \rightarrow 2 \\ q_T \rightarrow 2}} g_{q_v, q_T} = g^{FSA} \frac{\Gamma((D+1)/2)}{\pi^{(D+1)/2}} \frac{T_{q_v}(t)}{[T_{q_v}(t)^2 + \Delta \mathbf{C}^2]^{(D+1)/2}} \quad (\text{D.13})$$

é encontrado se

$$a = \frac{D+1}{2}, b = 1 \text{ e } c = \Gamma\left(\frac{D+1}{2}\right) / \pi^{D+1/2} \quad (\text{D.14})$$

Os resultados para a , b e c dados na equação (D.12) foram obtidos utilizando o limite

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{\lambda}{k}\right)^{-k} = e^{-\lambda}$$

no cálculo do limite definido na equação (D.11). Os resultados para a , b e c dados na equação (D.14) foram obtidos realizando o cálculo direto do limite definido na equação (D.13).

Uma expressão para a que satisfaz os limites acima é

$$a = 1 + \frac{D-1}{4} (q_v - q_T - 2) \quad (\text{D.15})$$

O valor de b deve ser 1. Mostra-se também que a expressão generalizada de c , dada na equação (D.7) reduz às expressões de c dadas nas equações (D.12) e (D.14) quando $(q_v, q_T) = (1, 1)$ e $(q_v, q_T) = (2, 2)$, respectivamente.

Desta forma, a nova função distribuição de visitação para o algoritmo GSA com três parâmetros independentes é dada por

$$g_{q_v, q_T}(x) = \left[\frac{(q_V - 1) b}{\pi} \right]^{D/2} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{a}{q_v - 1}\right)}{\Gamma\left(\frac{a}{q_v - 1} - \frac{D}{2}\right)} \cdot \frac{[T_{q_T}(t)]^{-\frac{D}{2a - D(q_v - 1)} \frac{q_v - 1}{q_T - 1}}}{\left\{ 1 + (q_V - 1) b \frac{x^2}{[T_{q_T}(t)]^{\frac{D}{2a - D(q_v - 1)} \frac{q_v - 1}{q_T - 1}}} \right\}^{\frac{a}{q_v - 1}}}$$

onde a é dado como na equação (D.15).

Apêndice E

Descrição das Bases Atômicas *DZ*, *TZ* e *DZp*

Uma das formas de obter-se uma descrição mais precisa dos átomos e moléculas é através da melhoria da qualidade das bases atômicas empregadas nos cálculos. Para alcançar este intento, um dos caminhos seguidos é, ao contrário das bases mínimas que utilizam uma única função para descrever um orbital atômico ocupado, utilizar-se várias funções para descrever tais orbitais. Bases que seguem esta metodologia são referidas na literatura como *Double-Zeta (DZ)*, *Triple-Zeta (TZ)*, *Quadruple-Zeta (QZ)*,... conforme usem duas, três, quatro, etc funções para descrever cada orbital atômico [61].

Nas bases do tipo *DZ*, para efeito de cálculo, apenas os orbitais de valência são duplicados. Desta forma os átomos *H* e *He* têm duas funções na base atômica ($1s'$ e $1s''$) e os átomos *Li - F* têm nove funções ($1s$, $2s'$, $2s''$, $2p_x'$, $2p_y'$, $2p_z'$, $2p_x''$, $2p_y''$, $2p_z''$). De forma similar, nas bases do tipo *TZ* os átomos *H* e *He* têm três funções na base atômica ($1s'$, $1s''$ e $1s'''$) e os átomos *Li - F* têm treze funções ($1s'$, $1s''$, $2s'$, $2s''$, $2s'''$, $2p_x'$, $2p_y'$, $2p_z'$, $2p_x''$, $2p_y''$, $2p_z''$, $2p_x'''$, $2p_y'''$, $2p_z'''$).

Um passo além que pode ser dado na tentativa de melhorar as bases atômicas é a inclusão de funções de polarização nas bases descritas acima, assim, a base *DZ* passa a ter, além das funções anteriormente descritas, mais três funções do tipo *p* ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) para *H* e *He* e seis funções do tipo *d* ($3d_{xx}$, $3d_{yy}$, $3d_{zz}$, $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ e $3d_{zx}$) para *Li - Ne*, tal base

é comumente chamada de *DZ polarizada* (*DZp*). Nos cálculos apresentados neste trabalho, foram utilizados os tipos de bases atômicas *DZ*, *TZ* e *DZp* dados na Tabela E.1.

Como no processo de construção das base *STO-NG*, na construção de bases atômicas *DZ*, *TZ* e *DZp* também expande-se as funções atômicas em combinações lineares (contrações) de funções Gaussianas. No entanto, nestes casos a contração se dá somente para os orbitais internos e para a função mais interna do orbital de valência. Nas Tabelas E.2 - E.4 são apresentados os expoentes e coeficientes da contração de Gaussianas empregados nas bases utilizadas nos cálculos *MRHF-CI* para o sistema molecular *LiH*. A primeira coluna destas tabelas indica o átomo, as segunda e terceira colunas indicam, respectivamente, o número do orbital no átomo e o tipo de Gaussianas usada na expansão. As quarta, quinta e sexta colunas indicam, respectivamente, o número da Gaussianas no cálculo e os valores dos expoentes e coeficientes de contração destas Gaussianas.

Tabela E.1: Tipos de bases *DZ*, *TZ* e *DZp* utilizadas nos cálculos.

Função Atômica	<i>DZ</i>		<i>TZ</i>		<i>DZp</i>	
	<i>H - He</i>	<i>Li - F</i>	<i>H - He</i>	<i>Li - F</i>	<i>H - He</i>	<i>Li - F</i>
1 <i>s</i>	2	1	2	2	1	1
2 <i>s</i>	-	2	1	3	1	2
2 <i>p</i>	-	2	-	3	1	2
3 <i>d</i>	-	-	-	-	-	1

Tabela E.2: Expoentes e coeficientes de contração das funções Gaussianas das bases DZ usadas nos cálculos $MRHFCI$ para o LiH .

	Orbital	Tipo	Gaussiana	Expoente	Coeficiente de Contração
<i>Li</i>	1	S	1	921,300000	0,001367
	1	S	2	138,700000	0,010425
	1	S	3	31,940000	0,049859
	1	S	4	9,353000	0,160701
	1	S	5	3,158000	0,344604
	1	S	6	1,157000	0,425197
	1	S	7	0,444600	0,169468
	2	S	8	0,444600	-0,222311
	2	S	9	0,076660	1,116477
	3	S	10	0,028640	1,000000
	4	P	11	1,488000	0,038770
	4	P	12	0,266700	0,236257
	4	P	13	0,072010	0,830448
	5	P	14	0,023700	1,000000
<i>H</i>	1	S	15	19,238400	0,032828
	1	S	16	2,898720	0,231204
	1	S	17	0,653472	0,817226
	2	S	18	0,163064	1,000000

Tabela E.3: Expoentes e coeficientes de contração das funções Gaussianas das bases TZ usadas nos cálculos $MRHFCI$ para o LiH .

	Orbital	Tipo	Gaussiana	Expoente	Coeficiente de Contração
<i>Li</i>	1	S	1	1783,000000	0,000824
	1	S	2	267,100000	0,006403
	1	S	3	60,070000	0,033239
	1	S	4	16,780000	0,126621
	1	S	5	5,403000	0,337749
	1	S	6	1,906000	0,575669
	1	S	7	0,263400	0,062311
	2	S	8	0,717900	1,000000
	3	S	9	0,077160	1,000000
	4	S	10	0,028540	1,000000
	5	P	11	1,025400	1,000000
	6	P	12	0,263700	1,000000
	7	P	13	0,067800	1,000000
<i>H</i>	1	S	14	33,640000	0,025374
	1	S	15	5,058000	0,189684
	1	S	16	1,147000	0,852933
	2	S	17	0,321100	1,000000
	3	S	18	0,101300	1,000000

Tabela E.4: Expoentes e coeficientes de contração das funções Gaussianas das bases DZp usadas nos cálculos $MRHFCI$ para o LiH .

	Orbital	Tipo	Gaussiana	Expoente	Coeficiente de Contração
<i>Li</i>	1	S	1	921,300000	0,001367
	1	S	2	138,700000	0,010425
	1	S	3	31,940000	0,049859
	1	S	4	9,353000	0,160701
	1	S	5	3,158000	0,344604
	1	S	6	1,157000	0,425197
	1	S	7	0,444600	0,169468
	2	S	8	0,444600	-0,222311
	2	S	9	0,076660	1,116477
	3	S	10	0,028640	1,000000
	4	P	11	1,488000	0,038770
	4	P	12	0,266700	0,236257
	4	P	13	0,072010	0,830448
	5	P	14	0,023700	1,000000
	6	D	15	0,200000	1,000000
<i>H</i>	1	S	16	19,238400	0,032828
	1	S	17	2,898720	0,231204
	1	S	18	0,653472	0,817226
	2	S	19	0,163064	1,000000
	3	P	20	1,000000	1,000000

Bibliografia

- [1] DIRAC, P. A. M. *The Principles of Quantum Mechanics (4^a edição revista)*. Oxford: Clarendon Press, 1976. Cap. 1, p. 16;
- [2] BORN, M. e HUANG, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford: Clarendon Press, 1968. Cap. 4, p. 161;
- [3] WEISSBLUTH, M. *Atoms and Molecules*. New York: Academic Press, 1978. Cap. 25, p. 551;
- [4] ibidem. [1] Cap. 3, p. 81;
- [5] HAMERMESH, M. *Group Theory*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., 1962. Cap. 4, p. 127;
- [6] ibidem. [1]. Cap. 9, p. 211;
- [7] MCWEENY, R. *Methods of Molecular Quantum Mechanics (2^a edição)*. London: Academic Press, 1978. Cap. 3, p. 57;
- [8] MESSIAH, A. *Quantum Mechanics - Vol II*. Amsterdam: North Holland Publising Co., 1970. Cap. XVIII, p. 763;
- [9] ELSGOLC, L. E. *Calculus of Variations*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., 1962. Cap. 4, p. 127;
- [10] ROOTHAAN, C. C. J. *New Developments in Molecular Orbital Theory*. Reviews of Modern Physics, v. 23, n. 2, p. 69-89. 1951;

- [11] POPLE, J. A. e NESBET, R. K. *Self-Consistent Orbitals for Radicals*. J. Chem. Phys., v. 22, p. 571-572. 1954;
- [12] PULAY, P. *Convergence Acceleration of Iterative Sequences*. The Case of SCF Iteration. Chem. Phys. Lett., v. 73, n. 2, p. 393-398. 1980;
- [13] PULAY, P. *Improved SCF Convergence Acceleration*. J. Comput. Chem., v. 3, p. 556-560. 1982;
- [14] KUDIN, K. N., SCUSERIA, G. E. e CANCÈS, E. *A black-box self-consistent field convergence algorithm: One step closer*. J. Chem. Phys, v. 116, n. 19, p.8255-8261. 2002;
- [15] SCHMIDT, M. W., BALDRIDGE, K. K., BOATZ, J. A., ELBERT, S. T., GORDON, M. S., JENSEN, J. H., KOSEKI, S., MATSUNAGA, N., NGUYEN, K. A., SU, S. J., WINDUS, T. L., DUPUIS, M., MONTGOMERY, J. A. *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*. J. Comput. Chem., v. 14, p. 1347-1363. 1993;
- [16] BARBOSA, A. G. H., NASCIMENTO, M. A. C. In: COOPER, D. L. (Ed.). *Valence Bond Theory*. Amsterdam: Elsevier Science BV, 2002. p. 117-143;
- [17] BÜNDGEN, P., GREIN, G., THAKKAR, A. J. *Dipole and quadrupole moments of small molecules. An ab initio study using perturbatively corrected, multi-reference, configuration interaction wave functions*. J. Mol. Strut. Theochem, v. 334, p. 7-13. 1995;
- [18] PALMIERE, P., TARRONE, R., MITRUSHENKOV, A. O., RETTRUP, S. *Efficient truncation strategies for multi-reference configuration interaction molecular energies and properties*. J. Chem. Phys., v. 109, p. 7085-7092 .1998;
- [19] AYALA, P. Y., SCHLEGEL, H. B. *A nonorthogonal CI treatment of symmetry breaking in sigma formyloxyl radical*. J. Chem. Phys., v. 108, p.7560-7567. 1998;
- [20] 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., v. 106, p. 2772-2778. 2006;

- [21] ADAMS, W. H. *Stability of Hartree-Fock States*. Physical Rev., v. 127, n. 5, p. 1650-1658. 1962;
- [22] MALBOUISSON, L. A. C. e VIANNA, J. D. M. J. Chim. Phys., v. 87, p. 2017-. 1990;
- [23] TEIXEIRA FILHO, R. M., MALBOUISSON, L. A. C. e VIANNA, J. D. M. J. Chim. Phys., v. 90, p. 1999-. 1993;
- [24] BROWN, K. M. *A Quadratically Convergent Newton-Like Method Based Upon Gaussian Elimination*. SIAM J. Numer. Anal., v. 6, n. 4, p. 560-569. 1969;
- [25] Ibidem [7], Cap. 3, p. 61;
- [26] WEBB, S. P., IORDANOV, T. e HAMMES-SCHIFFER, S. *Multiconfigurational nuclear-electronic orbital approach: Incorporation of nuclear quantum effects in electronic structure calculations*. J. Chem. Phys., v. 117, n. 9, p. 4106-4118. 2002;
- [27] PAK, M. V., SWALINA, C., WEBB, S. P. e HAMMES-SCHIFFER, S. *Application of the nuclear-electronic orbital method to hydrogen transfer systems: multiple centers and multiconfigurational wavefunctions*. Chem. Phys., v. 304, p. 227-236. 2004;
- [28] SWALINA, C., PAK, M. V. e HAMMES-SCHIFFER, S. *Analysis of the nuclear-electronic orbital method for model hydrogen transfer systems*. J. of Chem. Phys., v. 123, p. 14303. 2005;
- [29] SWALINA, C., PAK, M. V., CHAKRABORTY, A. e HAMMES-SCHIFFER, S. *Explicit Dynamical Electron-Proton Correlation in the Nuclear-Electronic Orbital Framework*. J. of Phys. Chem. A Letters, v. 110, p. 9983-9983. 2006;
- [30] REYES, A., PAK, M. V. e HAMMES-SCHIFFER, S. *Investigation of isotope effects with the nuclear-electronic orbital approach*. J. of Chem. Phys., v. 123, p. 64104. 2005;
- [31] SKONE, J. H., PAK, M. V. e HAMMES-SCHIFFER, S. *Nuclear-electronic orbital nonorthogonal configuration interaction approach*. J. of Chem. Phys., v. 123, p. 134108. 2005;

- [32] 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;
- [33] 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;
- [34] 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;
- [35] 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;
- [36] DE ANDRADE, M. D. *Procedimentos Estocásticos Aplicados a Problemas em Estrutura Eletrônica. O Método Hartree-Fock Generalized Simulated Annealing*. 2006.132f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2006;
- [37] KIRKPATRICK S., GELATT Jr., C. D. e VECCHI, M. P. *Optimization by Simulated Annealing*. Science, v. 220, n. 8, p. 671-680. 1983;
- [38] SZU, H. e HARTLEY, R. *Fast Simulated Annealing*. Physics Letters A, v. 122, n. 3-4, p. 157-162. 1987;
- [39] TSALLIS, C. e STARIOLO, D. A. *Generalized Simulated Annealing*. Physica A, v. 233, p. 395-406. 1996;
- [40] MUNDIM, K. C. e TSALLIS, C. *Geometry Optimization and Conformational Analysis through Generalized Simulated Annealing*. Int. J. Quantum Chem., v. 58, n. 4, p. 373-381. 1996;
- [41] Ibidem [7], Apêndice 1, p. 525;
- [42] Ibidem [7], Apêndice 1, p. 526;

- [43] HUZINAGA, S. *Gaussian-Type Functions for Polyatomic Systems. I.* J. Chem. Phys, v. 42, p. 1293-1302. 1964;
- [44] DUNNING Jr., T. H. *Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. I. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for the First-Row Elements.* J. Chem. Phys, v. 53, p. 2823-2833. 1970;
- [45] STEWART, R. F. *Small Gaussian Expansions of Slater-type Orbitals.* J. Chem. Phys, v. 52, p. 431-438. 1970;
- [46] METROPOLIS, N. e ULAM, S. *The Monte Carlo Method.* J. American Stat. Association, v. 44, n. 247, p. 335-341. 1949;
- [47] 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;
- [48] KIRKPATRICK, S. *Optimization by Simulated Annealing: Quantitative Studies.* J. Stat. Phys., v. 34, n. 5-6, p. 975-986. 1984;
- [49] GEMAN, S. e GEMAN, D. *Stochastic Relaxation, Gibbs Distributions, and the Bayesian Restoration of Images.* IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell. PAMI-6, v. 6, p.721-741. 1984;
- [50] DE ANDRADE, M. D., NASCIMENTO, M. A. C., MUNDIM, K. C., SOBRINHO, A. M. C., MALBOUISSON, L. A. C. *Atomic Basis Sets Optimization Using the Generalized Simulated Annealing Approach: New Basis Sets for the First Row Elements.* Int. J. Quantum Chem., v. 108, p. 2486-2498. 2008;
- [51] SOBRINHO, A. M. C., NASCIMENTO, M. A. C., DE ANDRADE, M. D. e MALBOUISSON, L. A. C. *Molecular One-Electron Properties Using the Multireference Hartree-Fock CI Method.* Int. J. Quantum Chem., v. 108, p. 2595-2602. 2008;
- [52] HUBER, K. P. e HEIZBERG, G. *Constants of Diatomic Molecules.* New York: Van Nostrand, 1979;

- [53] HERZBERG, G., JOHNS, J. W. C. *The Spectrum and Structure of Singlet CH₂*. Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A, v. 295, p. 107-128. 1966;
- [54] COOK, R. L., DELUCIA, F. H. e HELMINGER, P. *Molecular force field and structure of water: Recent microwave results*. J. Mol. Spectry., v. 53, p. 62-76. 1974;
- [55] BENEDICT, W. S. e PLYLER, E. K. *Vibrational-Rotation Bands of Ammonia: II. The Molecular Dimensions and Harmonic Frequencies of Ammonia and Deuterated Ammonia*. Can. J. Phys., v. 35, p. 1235-1241. 1957;
- [56] TAKAGI, K. e OKA, T. *Millimeter Wave Spectrum of Formaldehyde*. J. Phys. Soc. Japan, v. 18, p. 1174-1180. 1963;
- [57] DRESSLER, K. e RAMSAY, D. A. *The Electronic Absorption Spectra of NH₂ and ND₂*. Phil. Trans. Roy. Soc. (London) Ser. A, v. 251, p. 553-602. 1959;
- [58] DE PROFT, F., MARTIN, J. M. L., GEERLING, P. *On the performance of density functional methods for describing atomic populations, dipole moments and infrared intensities*. Chem. Phys. Lett., v. 250, p. 393-401. 1996;
- [59] PIECUCH, P.; SPIRKO, V.; KONDO, A. E.; PALDUS, J. *Vibrational dependence of the dipole moment and radiative transition probabilities in the X¹Σ⁺ state of HF: a linear-response coupled-cluster study*. Mol. Phys., v. 94, n. 1, p. 55-64. 1998;
- [60] DE ANDRADE, M. D., MUNDIM, K. C., MALBOUISSON, L. A. C. *Convergence of the Generalized Simulated Annealing Method With Independent Parameters for the Acceptance Probability, Visitation Distribution, and Temperature Functions*. Int. J. Quantum Chem., v. 108, p. 2392-2397. 2008;
- [61] SZABO, A. OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: Dover Publications, 1996. cap. 3, p. 127;