

2001/06

C-397

**TESE DE DOUTORADO**

**GERAÇÃO DE BASES GAUSSIANAS PARA  
CÁLCULOS NÃO RELATIVÍSTICOS DE  
SISTEMAS ATÔMICOS E MOLECULARES**

**Reinaldo Centoducatte**

**CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS**

Rio de Janeiro, Outubro de 2001

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho ao Felipe, à Luana e à Rosangela

# Agradecimentos

- Ao meu orientador, professor Francisco Elias Jorge, pela atenção, incentivo, presteza e dedicação para o bom desempenho dos trabalhos.
- Aos professores Eustáquio e Luciano pela participação e colaboração em alguns dos trabalhos realizados.
- Aos professores Klinger e Santinho pelo companheirismo, amizade e leitura atenciosa deste trabalho.
- Ao professor Helayel pela atenção, incentivo e carinho que dispensa à todos que o procuram.
- Ao coordenador da pós-graduação, professor Caride, pela atenção dispensada.
- Aos colegas do Departamento de Física e do Centro de Ciências Exatas que têm apoiado minha vida acadêmica e administrativa na UFES.
- Ao CBPF pela oportunidade de cumprir mais um estágio em minha vida acadêmica.
- À UFES que sempre me proporcionou um bom ambiente de trabalho.
- Ao Antônio Canal pela colaboração e participação nos trabalhos em andamento.
- Aos professores Gilvan e Reginaldo pelo companheirismo e convivência fraterna nesses anos de trabalho e colaboração na administração do CCE..
- À Celinha e demais servidores da secretaria do CCE pela boa convivência no trabalho.
- À Mirian e demais servidores da secretaria da pós-graduação do CBPF pela atenção dispensada.
- À minha família pelo incentivo, compreensão e carinho.

# Sumário

<b>Lista de Tabelas</b> .....	vii
<b>Lista de Abreviaturas</b> .....	x
<b>Resumo</b> .....	xi
<b>Abstract</b> .....	xiii
<b>Capítulo 1 Introdução</b> .....	1
<b>Capítulo 2 Funções de Base e Bases</b> .....	7
2.1 Introdução .....	8
2.2 Orbitais Hidrogenóides .....	8
2.3 Funções tipo Slater .....	9
2.4 Funções tipo Gaussianas .....	10
2.5 Bases Mínima ( <i>Single-Zeta</i> ), <i>Double-Zeta</i> e Estendida .....	12
2.6 Bases de Valência .....	14
2.7 Bases de Valência Separada .....	14
2.8 Funções de Polarização .....	15
2.9 Funções Difusas .....	16
2.10 Bases Igualmente Temperada ( <i>Even-Tempered</i> ) e Bem Temperada ( <i>Well-Tempered</i> ) .....	17
2.10.1 Bases Igualmente Temperadas ( <i>Even-Tempered</i> ) .....	17

2.10.2 Bases Bem Temperadas ( <i>Well-Tempered</i> ) .....	19
<b>Capítulo 3 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Atômico</b>	
<b>Melhorado</b> .....	21
3.1 Introdução .....	22
3.2 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock .....	23
3.2.1 Equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock .....	23
3.2.2 Discretização Integral .....	27
3.3 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Atômico Melhorado .....	30
<b>Capítulo 4 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Molecular</b>	
<b>Melhorado</b> .....	32
4.1 Introdução .....	33
4.2 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Molecular	
Melhorado.....	33
<b>Capítulo 5 Resultados e Discussões de Sistemas Atômicos</b> .....	38
5.1 Introdução .....	39
5.2 Resultados e Discussões dos Íons Positivos e Negativos .....	39
5.2.1 Aplicações do Método Coordenada Geradora Hartree-Fock .....	39
5.2.2 Aplicações do Método Coordenada Geradora Hartree-Fock	
Melhorado .....	49
5.3 Resultados e Discussões dos Átomos Neutros .....	55
<b>Capítulo 6 Resultados e Discussões das Moléculas de H<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub> e LiH</b> .....	58

6.1	Introdução .....	59
6.2	Bases de Funções Gaussianas Centradas em Átomos .....	59
6.3	Resultados e Discussões .....	60
<b>Capítulo 7</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>71</b>
	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>75</b>

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 5.1</b>	Parâmetros de discretização otimizados dos SOGBSs dos íons positivos de $\text{He}^+$ até $\text{Xe}^+$ . .....	43
<b>Tabela 5.2</b>	Parâmetros de discretização otimizados dos SOGBSs dos íons negativos de $\text{H}^-$ até $\text{I}^-$ . .....	45
<b>Tabela 5.3</b>	Desvios ( $\Delta E$ - em milihartree) das energias totais do estado fundamental obtidos com os SOGBSs e o UGBS relativas aos valores numéricos HF (em hartree) dos íons positivos de $\text{He}^+$ até	46
<b>Tabela 5.4</b>	Desvios ( $\Delta E$ - em milihartree) das energias totais do estado fundamental obtidos com os SOGBSs e o UGBS relativas aos valores numéricos HF (em hartree) dos íons negativos de $\text{H}^-$ até $\text{I}^-$ .	48
<b>Tabela 5.5</b>	Desvios ( $\Delta E$ - em milihartree) das energias totais do estado fundamental obtidos com os SOGBS e os TOGBS relativas aos valores numéricos HF (em hartree) dos íons positivos de $\text{He}^+$ até $\text{Xe}^+$ . .....	52

<b>Tabela 5.6</b>	Desvios ( $\Delta E$ – milihartree) das energias totais do estado fundamental obtidos com os SOGBS e TOGBS relativas aos valores numéricos HF (em hartree) dos íons negativos de H <sup>-</sup> até I <sup>-</sup> .....	54
<b>Tabela 5.7</b>	Energias totais HF dos estados fundamentais (sinal trocado - em hartree) dos átomos de K (Z=19) até Xe (Z=54). .....	57
<b>Tabela 6.1</b>	Parâmetros de discretização otimizados para a molécula de H <sub>2</sub> . ....	66
<b>Tabela 6.2</b>	Parâmetros de discretização otimizados para a molécula de Li <sub>2</sub> . ....	66
<b>Tabela 6.3</b>	Parâmetros de discretização otimizados para a molécula de LiH. ...	67
<b>Tabela 6.4</b>	Energia totais HF ( $E_0$ – em hartree) do estado fundamental da molécula H <sub>2</sub> . .....	68
<b>Tabela 6.5</b>	Energia totais HF ( $E_0$ – em hartree) do estado fundamental da molécula Li <sub>2</sub> . .....	68



<b>Tabela 6.6</b>	Energia totais HF ( $E_0$ – em hartree) do estado fundamental da molécula LiH. ....	69
<b>Tabela 6.7</b>	Momentos de dipolo ( $\mu$ ), quadrupolo ( $Q_{zz}$ ), e octopolo ( $O_{zzz}$ ) elétrico, campo elétrico ( $E$ ), gradiente de campo elétrico ( $q_{zz}$ ), potencial ( $1/r$ ) e densidade de elétron ( $\rho$ ) das moléculas de $H_2$ , $Li_2$ , e LiH. ....	70

## Lista de Abreviaturas

<b>a.u.</b>	<i>Atomic units</i>
<b>GBSs</b>	<i>Gaussian basis sets</i>
<b>GC</b>	<i>Generator coordinate</i>
<b>GCHF</b>	<i>Generator coordinate Hartree-Fock</i>
<b>GTFs</b>	<i>Gaussian-type functions</i>
<b>GWHF</b>	<i>Griffin-Wheeler-Hartree-Fock</i>
<b>HF</b>	<i>Hartree-Fock</i>
<b>HFR</b>	<i>Hartree-Fock-Roothaan</i>
<b>ID</b>	<i>Integral discretization</i>
<b>IGCHF</b>	<i>Improved generator coordinate Hartree-Fock</i>
<b>MIGCHF</b>	<i>Molecular improved generator coordinate Hartree-Fock</i>
<b>MGCHF</b>	<i>Molecular generator coordinate Hartree-Fock</i>
<b>NHF</b>	<i>Numerical Hartree-Fock</i>
<b>SCF</b>	<i>Self-consistent field</i>
<b>SOGBSs</b>	<i>Single-optimized Gaussian basis sets</i>
<b>STFs</b>	<i>Slater-type functions</i>
<b>TOGBSs</b>	<i>Triple-optimized Gaussian basis sets</i>
<b>UGBS</b>	<i>Universal Gaussian basis set</i>

## RESUMO

Neste trabalho obtém-se um conjunto de bases Gaussianas adaptadas aos cátions  $\text{He}^+$  ( $Z=2$ ) até  $\text{Xe}^+$  ( $Z=54$ ) e ânions  $\text{H}^-$  ( $Z=1$ ) até  $\text{I}^-$  ( $Z=53$ ) através do método coordenada geradora Hartree-Fock (GCHF). Para todos os íons estudados, as funções de onda aqui obtidas são mais precisas que as de da Silva e Trsic (1996) que usam um conjunto de base universal. Além disso, nossos valores de energia total para os estados fundamentais de todos os cátions e ânions não diferem dos correspondentes valores obtidos por um método numérico HF por mais que 4,562 milihartree.

Utiliza-se também o método coordenada geradora Hartree-Fock atômico melhorado (IGCHF) para gerar um conjunto de bases Gaussianas otimizadas para os cátions de  $\text{He}^+$  até  $\text{Xe}^+$ , e para ânions de  $\text{H}^-$  até  $\text{I}^-$ . As equações de Griffin-Wheeler-HF são integradas usando-se a técnica de discretização integral. Para todos os íons estudados, nossas energias totais HF dos estados fundamentais são melhores que as calculadas com o método GCHF, usando bases Gaussianas de mesmo tamanho. A maior diferença entre nossos valores de energia total e os resultados correspondentes obtidos com um método numérico HF é igual a 3,434 milihartree para o  $\text{Te}^+$  ( $Z=52$ ).

O método IGCHF é também usado para gerar um conjunto de bases Gaussianas para os átomos neutros de  $\text{K}$  ( $Z=19$ ) até  $\text{Xe}$  ( $Z=54$ ). Comparam-se nossas energias totais HF dos estados fundamentais com as calculadas com o método GCHF e com outras aproximações encontradas na literatura. A maior diferença entre nossos valores de energia

e os resultados correspondentes obtidos com um método numérico HF é igual a 6,003 milihartree para o Kr.

O método IGCHF é estendido para sistemas moleculares. Novamente, as equações de Griffin-Hill-Wheeler-HF são resolvidas pela técnica de discretização integral. O método é implementado com o uso do programa GAMESS e aplicado às moléculas de H<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub> e LiH. Para estas moléculas emprega-se uma seqüência de conjuntos de bases Gaussianas centradas nos átomos para testar a precisão que nossa aproximação pode alcançar. Para todos os sistemas estudados nossas energias totais HF dos estados fundamentais são melhores que as obtidas com conjuntos de bases maiores, gerados com o método GCHF molecular e conjuntos de bases igualmente temperados. Para as moléculas de H<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub> e LiH, a diferença entre nossos melhores valores de energia e os correspondentes resultados numérico HF são aproximadamente iguais a  $2 \times 10^{-2}$ , 1, e  $4 \times 10^{-1}$   $\mu$ hartree, respectivamente. Os momentos de dipolo, quadrupolo e octopolo elétrico, o campo elétrico, gradiente de campo elétrico, potencial eletrostático e densidade eletrônica foram calculados e comparados com resultados encontrados na literatura.

## ABSTRACT

The generator coordinate Hartree-Fock (GCHF) method is used to generate adapted Gaussian basis sets for the cations from  $\text{He}^+$  ( $Z=2$ ) through  $\text{Xe}^+$  ( $Z=54$ ) and for the anions from  $\text{H}^-$  ( $Z=1$ ) through  $\text{I}^-$  ( $Z=53$ ). For all ions studied, our wave functions are more accurate than those generated by da Silva and Trsic (1996), which used a universal Gaussian basis set. Besides this, for all cations and anions, the differences between our ground state total energies and the corresponding values obtained with a numerical HF method are always smaller than or equal to 4.562 mhartree.

The improved generator coordinate Hartree-Fock (IGCHF) method is used to generate accurate triple-optimized Gaussian basis sets for the cations from  $\text{He}^+$  through  $\text{Xe}^+$ , and for the anions from  $\text{H}^-$  through  $\text{I}^-$ . The Griffin-Wheeler-HF equations are integrated using the integral discretization technique. For all ions here studied, our ground state HF total energies are better than those calculated with the generator GCHF method, using optimized Gaussian basis sets of the same size. For all ions studied, the largest difference between our total energy values and the corresponding results obtained with a numerical HF method is equal to 3.434 mhartree for  $\text{Te}^+$  ( $Z=52$ ).

The IGCHF method is used to generate Gaussian basis sets for the atoms from K ( $Z=19$ ) through Xe ( $Z=54$ ). The ground state HF total energies obtained by us are compared with those calculated with the original GCHF method and with other approaches reported in the literature. The largest difference between our energy values and the

corresponding ones computed with a numerical HF method is equal to 6.003 mhartree for Kr ( $Z=36$ ).

The IGCHF method is extended to molecular systems. The Griffin-Hill-Wheeler-HF equations were solved by integral discretization technique. The method is then implemented with the use of the GAMESS program and applied to the  $H_2$ ,  $Li_2$  and  $LiH$  molecules. For these molecules, sequences of basis sets of atom-centred Gaussian-type functions are employed to explore the accuracy achieved with our approach. For all system studied, our ground state HF total energies are better than those obtained with basis sets generated with the original GCHF method for molecules and larger even-tempered basis sets. For  $H_2$ ,  $Li_2$ , and  $LiH$  molecules, the differences between our best energies and the corresponding numerical HF results are  $\sim 2 \times 10^{-2}$ ,  $\sim 1$ , and  $\sim 4 \times 10^{-1}$   $\mu$ hartree, respectively. The dipole, quadrupole, and octupole moments at the center mass and electric field, electric field gradient, electrostatic potential, and electron density at the nuclei were evaluated and compared with results reported in the literature.

# **Capítulo 1**

## **Introdução**

Nos cálculos de propriedades atômicas e moleculares faz-se necessário usar Mecânica Quântica, e neste trabalho utilizou-se métodos de Química Quântica para estudar algumas propriedades físicas e químicas de átomos e moléculas.

A Mecânica Quântica possibilita a solução exata de poucos problemas, dentre os quais o problema de uma partícula em um campo de força central, que é o caso de átomos hidrogenóides. Átomos com dois ou mais elétrons não têm solução exata devido ao aparecimento de termos associados à interação coulombiana entre dois elétrons quaisquer no Hamiltoniano. Em decorrência desta limitação, deve-se procurar soluções aproximadas para átomos com dois ou mais elétrons, assim como para sistemas moleculares. Observáveis físicos calculados através da Mecânica Quântica dependem da função de onda total do sistema e podem ser obtidos através de seus correspondentes operadores. Para átomos multieletrônicos e moléculas não se consegue resolver a equação de Schrödinger radial através da separação de variáveis, uma vez que o Hamiltoniano desses sistemas possui termos de interação que não podem ser separados por esta técnica. Com a finalidade de encontrar soluções da equação de Schrödinger para estes sistemas, desenvolveram-se métodos aproximados e dentre estes métodos, destacam-se os variacionais e os perturbativos. Métodos variacionais restringem-se a cálculos de estados fundamentais de átomos e moléculas a até, possivelmente, aos primeiros estados excitados, enquanto que métodos perturbativos aplicam-se a todos estados atômicos e moleculares (Levine 1990). As funções de onda total de átomos multieletrônicos e de moléculas obtidas através destes métodos são aproximadas, fato este que tem motivado a busca de funções de onda cada vez mais precisas.

O método de campo autoconsistente (*self-consistent field* – SCF) proposto por Hartree (1928), consiste em aproximar a função de onda total de um sistema eletrônico por



um produto de funções espaciais de um elétron. Através de um cálculo iterativo melhoram-se as funções de onda de um elétron até não mais existir diferença (dentro de um limite de precisão previamente estabelecido) entre funções de onda correspondentes calculadas nas duas últimas iterações. Então, diz-se que a autoconsistência do campo elétrico foi atingida. O produto dessas funções otimizadas fornece a função de onda total SCF de Hartree. No final de um cálculo de Hartree, tem-se o campo elétrico médio percebido por um elétron devido a interação deste com o núcleo e com os demais  $n - 1$  elétrons.

Fock (1930) e Slater (1930) incluíram explicitamente na função de onda espacial de Hartree o spin eletrônico e obrigaram a função de onda total do sistema ser anti-simétrica em relação a troca de quaisquer dois elétrons. Cálculos SCF, que utilizam spin-orbitais e funções de onda totais anti-simétricas, são conhecidos como método Hartree-Fock (HF).

Uma aproximação ao método HF foi proposta por Roothaan (1951), que consiste em expandir as funções de onda monoelétrônicas como combinações lineares de funções de base conhecidas. Esse método ficou conhecido como método HF-Roothaan (HFR). Esta aproximação simplifica significativamente os cálculos HF, uma vez que estes reduzem-se a álgebra de matrizes. O método HFR é muito utilizado na geração de funções de onda moleculares.

Conjunto de bases de funções tipo Slater (*Slater-type functions* – STFs) foram extensivamente usados em cálculos HFR dando resultados satisfatórios de propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos, porém não são apropriados para cálculos moleculares devido às dificuldades de se calcular integrais multicêntricas envolvendo STFs. A proposta de se usar funções tipo Gaussianas (*Gaussian-type functions* – GTFs) (Boys 1950) como funções de base permitiu a simplificação da solução das integrais multicêntricas que aparecem em cálculos moleculares, visto que estas integrais se reduzem

a integrais de um único centro cujas soluções são relativamente simples. Pode-se também construir STFs a partir da combinação linear de qualquer tipo de funções, inclusive de GTFs, o que possibilitou o uso intensivo de GTFs em cálculos moleculares.

A partir do desenvolvimento do método HFR intensificou-se a procura de conjunto de bases preciso. Vale a pena ressaltar que além do método de cálculo, a escolha da base é fundamental para se obter resultados próximos a valores numéricos HF (NHF).

Hill e Wheeler (1953) introduziram o método coordenada geradora (*generator coordinate* – GC) para realizar cálculos nucleares que relacionavam o movimento coletivo dos núcleos com o movimento de partículas independentes. Griffin e Wheeler (1957) apresentaram uma formulação variacional do método GC proposto, que não teve sucesso no estudo de aspectos coletivos de núcleos. Wong (1970) fez uma correspondência do método com a equação de Schrödinger num espaço truncado, tornando o método de aplicação geral.

Uma versão integral das equações HF foi apresentada por Mohallem e colaboradores (1986). Esse método ficou conhecido como método coordenada geradora Hartree-Fock (*generator coordinate Hartree-Fock* – GCHF) que se fundamenta nas equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock (GWHF). Na integração das equações de GWHF, Mohallen (1986) utilizou uma técnica conhecida como discretização integral (*integral discretization* – ID). Tem-se usado com sucesso o método GCHF na geração de conjuntos de bases de GTFs e de STFs, e a partir destas bases calcularam-se inúmeras propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos e moleculares. Mohallem e Trisic (1987) apresentaram uma base universal de GTFs para os átomos de Li até Ne; da Costa e colaboradores (1987) geraram bases universais de STFs e GTFs para os átomos de He até Ar; da Silva e colaboradores (1989) geraram bases universais de STFs e GTFs para os

átomos de He até Xe. Custódio e colaboradores (1992 a, b) foram os primeiros a utilizarem o método GCHF na geração de bases adaptadas (uma base específica para cada sistema atômico), e a partir destas bases calcularam energias totais HF para os átomos de He até Ar. Nos últimos anos, este método tem sido testado com sucesso na geração de conjuntos de bases Gaussianas universais (*universal Gaussian basis sets* - UGBSs) e adaptados para vários sistemas atômicos (Jorge e colaboradores 1997a, Jorge e colaboradores 1997b, Jorge e colaboradores 1998, Jorge e Martins 1998, de Castro e Jorge 1998, Jorge e Muniz 1999, Jorge e Fantin 1999, Jorge e Franco 2000, Librelon e Jorge 2001 e Jorge e Hosn 2001).

Jorge e de Castro (1999) desenvolveram o método coordenada geradora Hartree-Fock melhorado (*improved generator coordinate Hartree-Fock* – IGCHF) e geraram GBSs para átomos da primeira linha da Tabela Periódica. Além disso, de Castro e colaboradores (1999) utilizaram esse método para gerar GBSs para átomos neutros e alguns íons atômicos da segunda linha da Tabela Periódica.

Nesse trabalho utilizamos o método GCHF para gerar GBSs adaptadas aos cátions  $\text{He}^+ - \text{Xe}^+$  e aos ânions  $\text{H}^- - \text{I}^-$  (Centoducatte e colaboradores 2001a). Através do método IGCHF geramos GBSs para os cátions  $\text{Ne}^+ - \text{Xe}^+$  e ânions  $\text{H}^- - \text{I}^-$  (Centoducatte e colaboradores 2001b) e para os átomos neutros de K até Xe (Centoducatte e colaboradores 2001c). A partir desses GBSs (Centoducatte e colaboradores 2001a,b,c) as energias totais destes sistemas atômicos foram calculadas e comparadas com os resultados obtidos com outros métodos. O método GCHF para moléculas foi estendido e utilizado com sucesso no cálculo de várias propriedades físicas e químicas de  $\text{H}_2$ ,  $\text{Li}_2$ , e  $\text{LiH}$  (Jorge e colaboradores 2000). Chamamos este novo método de IGCHF molecular (*molecular improved generator coordinate Hartree-Fock* – MIGCHF).

No capítulo 2 apresenta-se uma descrição de funções de base e de bases mais usadas em cálculos HF de sistemas atômicos e moleculares. Nos capítulos 3 e 4 apresentam-se os métodos IGCHF para átomos e para moléculas, respectivamente. No capítulo 5 apresentam-se nossos resultados dos sistemas atômicos e faz-se uma extensiva discussão dos mesmos. No capítulo 6 apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos com o método MIGCHF de várias propriedades das moléculas  $H_2$ ,  $Li_2$  e  $LiH$ . Finalmente, no capítulo 7 apresentam-se as conclusões de nossos resultados.

## **Capítulo 2**

### **Funções de Base e Bases**

## 2.1 Introdução

Muitos métodos de cálculos atômicos e moleculares, como SCF, interação de configurações, teoria de perturbação e acoplamento de *cluster*, necessitam da escolha de uma base adequada para iniciar seus cálculos e de funções que constituirão essa base. A precisão dos resultados está associada a uma escolha criteriosa das funções de base, de modo que essas funções sejam adequadas às aplicações desejadas. Com o desenvolvimento do método HFR e com o crescente número de aplicações deste método, a procura por funções de base que melhor descrevam as propriedades de átomos e moléculas tornou-se intensa. A técnica convencional empregada em cálculos de estruturas eletrônicas de átomos e moléculas envolve a expansão das funções de onda de um elétron em termos de um número finito de funções de base, que contém um conjunto de parâmetros que são otimizados para o sistema em questão.

As bases são denominadas segundo os tipos de funções de base usadas, o número de funções existentes na expansão e as características dessas funções. As características das funções estão associadas aos parâmetros a serem otimizados. As funções de base mais encontradas na literatura são os orbitais hidrogenóides, STFs e GTFs.

## 2.2 Orbitais Hidrogenóides

Os orbitais hidrogenóides surgem da solução da equação de Schrödinger não relativística para os átomos hidrogenóides. Sua forma geral é

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N_{l,m} \rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho) e^{-2\rho} Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (2.1)$$

onde,  $\rho = \frac{2Zr}{n}$ ,  $N_{l,m}$  é o fator de normalização,  $L_{n+1}^{2l+1}(\rho)$  são os polinômios de Laguerre associados,  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  são os harmônicos esféricos e  $n$ ,  $l$  e  $m$  são os números quânticos principal, azimutal e magnético, respectivamente.

Os orbitais hidrogenóides são ortogonais, mas, devido ao corte, não formam um conjunto completo de funções contínuas. Ressalta-se que cálculos com orbitais hidrogenóides são dificultados por causa da complexidade desses orbitais.

## 2.3 Funções tipo Slater

Slater (1930) propôs uma forma analítica mais simples para a função radial dos orbitais hidrogenóides, denominada função de Slater. A forma geral de STFs é

$$\mu_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} (2\alpha)^{n+\frac{1}{2}} r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (2.2)$$

onde  $n$ ,  $l$  e  $m$  são os números quânticos já definidos na seção anterior, e  $\alpha$  é um parâmetro variacional. Os expoentes  $\alpha$  determinam as características dos orbitais, que podem ser contraídos ou difusos. Para valores de  $\alpha$  menores que 1 tem-se orbitais mais difusos e para valores de  $\alpha$  maiores que 1 tem-se orbitais contraídos.

Cálculos atômicos e moleculares não relativísticos consideram o núcleo puntiforme, por conseguinte a função de onda atômica tem a forma de um “bico” (*cusp*) na região do núcleo, uma vez que a energia potencial se torna infinita na origem. Como as STFs formam também um “bico” na origem e como a maior contribuição para a energia total dos átomos provém dos elétrons mais próximos ao núcleo, verifica-se que STFs dão excelentes resultados de propriedades físicas e químicas, e portanto são freqüentemente usadas em cálculos atômicos SCF. Em cálculos moleculares SCF, o uso de STFs faz com que as integrais multicêntricas, que surgem nos cálculos, se tornem de difícil solução numérica.

Aqui, deve-se ressaltar que nossos resultados de energia total de vários sistemas atômicos foram comparados com os correspondentes valores obtidos a partir de bases de STFs (ver capítulo 5).

## 2.4 Funções tipo Gaussianas

Em cálculos moleculares o número de integrais multicêntricas é, em geral, muito grande, o que leva à escolha de funções de base diferentes das STFs, porque cálculos de integrais multicêntricas envolvendo STFs consomem muito tempo computacional. Para simplificar os cálculos destas integrais, Boys (1950) propôs o uso de GTFs ao invés de STFs na expansão linear das funções de um elétron. Verifica-se que o produto de duas GTFs de centros diferentes é equivalente a uma GTF centrada em um único ponto, o que reduz o problema de se calcular integrais multicêntricas a cálculos de integrais de um único centro. Verifica-se também que o número de GTFs é significativamente reduzido se consideram-se núcleos finitos ao invés de núcleo puntiforme (Ishikawa e Quiney 1987).



A forma geral de uma GTF é

$$g_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = \left[ \frac{2^{2n+\frac{3}{2}}}{(2n-1)!\sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \alpha^{\frac{2n+1}{4}} r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{l,m}(\theta,\varphi), \quad (2.3)$$

onde  $n$  é o número quântico principal e  $\alpha$  é um parâmetro variacional.

Sabe-se que GTFs são pobres na representação das regiões próximas a um núcleo puntiforme. Deve-se compensar essa deficiência com o aumento do número de GTFs em relação ao número de STFs usado na representação das funções de onda de um elétron. Apesar de serem necessárias mais GTFs que STFs para se alcançar a mesma precisão em cálculos atômicos e moleculares, a maior rapidez nos cálculos de integrais multicêntricas envolvendo GTFs compensa o maior número de integrais a serem calculadas em relação a STFs. Num processo SCF o número de coeficientes da expansão a serem otimizados e o de funções de base contribuem significativamente na velocidade dos cálculos, pois o tempo computacional é proporcional a quarta potência do número de funções de base. Para se reduzir o número de coeficientes da expansão e de funções de base, pode-se usar funções Gaussianas contraídas, que se originam de combinações lineares de funções Gaussianas primitivas. Pode-se ainda, escolher funções Gaussianas contraídas de modo a se assemelharem com qualquer conjunto de funções de base desejado, inclusive com STFs ou com orbitais HF.

Um conjunto de GTFs contraídas geralmente é escolhido de modo a se aproximar de STFs, onde os coeficientes das GTFs na contração são calculados visando a obtenção do menor desvio em relação as STFs que o conjunto de base de Gaussianas contraídas irá se assemelhar. Pode-se construir bases de funções Gaussianas contraídas a partir de conjuntos

estendidos de GTFs gerados em cálculos atômicos SCF e, então, usá-las posteriormente em cálculos moleculares. Como exemplo de bases de Gaussianas contraídas, pode-se citar o conjunto 9s5p contraído por Dunning (1970) para os átomos de Li até Ne. Conjuntos de bases de valência separada também contêm funções Gaussianas contraídas. A nomenclatura usada para denominar conjuntos de GTFs contraídas está associada com o número de GTFs usadas e com o tipo de função que se pretende descrever com a combinação linear de GTFs. Assim, um conjunto de GTFs contraídas que descreve uma STF e que usa  $N$  funções Gaussianas primitivas na contração, chama-se STO-NG. Os resultados obtidos com bases STO-NG são satisfatórios somente para átomos da primeira e segunda filas da Tabela Periódica. Chamamos a atenção para o fato de que conjuntos de funções Gaussianas contraídas, que se aproximam de STFs, não dão resultado tão bons quanto os conjuntos originais de STFs, porém a vantagem de se usar esses conjuntos de funções contraídas é devida à redução do tempo computacional em cálculos moleculares.

Chamamos a atenção para o fato que neste trabalho geramos conjuntos de bases de GTFs para estudar estruturas eletrônicas de vários sistemas atômicos e moleculares (ver capítulos 5 e 6).

## 2.5 Bases Mínima (*Single-Zeta*), *Double-Zeta* e Estendida

O conjunto de base mínima, também conhecido como *single-zeta*, usa uma única função para representar cada orbital atômico ocupado de números quânticos  $n$  e  $l$  distintos. Como o tempo computacional é bastante reduzido quando se utiliza esse conjunto de base, pode-se aplicá-lo à sistemas moleculares grandes. Porém, devido ao tamanho reduzido da

base, os resultados obtidos com esse conjunto de base são somente qualitativos. Usou-se um conjunto de base mínima para realizar inúmeros cálculos de estruturas eletrônicas moleculares até 1960. Os métodos semi-empíricos mais conhecidos (Hoffman 1963; Dewar 1969; Pople 1970) basearam-se inicialmente em um conjunto de base mínima. Como os resultados de inúmeras propriedades físicas e químicas obtidas com estas bases não eram satisfatórios, bases maiores foram propostas. Um conjunto de base bem difundido foi o *double-zeta*, que usa duas funções de base para representar cada orbital atômico ocupado de números quânticos  $n$  e  $l$  distintos. O conjunto *double-zeta* tem, portanto, o dobro de funções de base que o conjunto *single-zeta*. Qualquer conjunto de base maior que o *double-zeta* chama-se base estendida.

Para uma comparação dos resultados obtidos de algumas propriedades físicas com as bases *single-zeta*, *double-zeta* e estendida, pode-se consultar o trabalho de Clementi e Roetti (1974), onde essas bases são extensivamente usadas para descrever o estado fundamental e certos estados excitados dos átomos de H até Xe e de alguns íons.

Paralelamente aos métodos de cálculos atômicos e moleculares, enormes avanços computacionais foram conquistados. Como se deseja maior precisão nos cálculos atômicos e moleculares, atualmente tem-se utilizado bases cada vez mais extensas em cálculos HFR. Estas bases descrevem precisamente os orbitais, porque impõem menos restrições à localização dos elétrons no espaço, de modo que o aumento de tempo computacional dos cálculos é compensado através da precisão dos resultados obtidos.

## 2.6 Bases de Valência

Bases de valência são aquelas formadas somente pelos orbitais da camada de valência de cada átomo que participa da formação de uma molécula. Os resultados obtidos com estas bases são aproximados e o tempo computacional necessário para obtenção é relativamente pequeno. As bases de valência, apesar de bastante simples, podem ser empregadas de forma conveniente para cálculos moleculares, uma vez que as camadas mais internas dos átomos são pouco afetadas na formação de moléculas. Os orbitais de valência são os maiores responsáveis pelas mudanças ocorridas nas funções moleculares em relação às funções atômicas. Bases de valência são comumente usadas em cálculos semi-empíricos de moléculas grandes.

## 2.7 Bases de Valência Separada

As bases de valência separada são extensões das bases de valência, visto que utilizam funções Gaussianas contraídas para as camadas internas e funções extras para as camadas de valência. Os conjuntos de bases de valência mais conhecidos (4-31G, 6-21G, 6-31G e 6-311G) são formados por uma função Gaussiana contraída para cada orbital das camadas internas enquanto a camada de valência é representada por mais funções. Como exemplo considere o conjunto 6-21G, que é formado por uma Gaussiana contraída a partir de 6 Gaussianas primitivas, para descrever cada orbital interno, mais duas funções de base para a camada de valência, sendo uma delas uma Gaussiana primitiva difusa e uma outra Gaussiana contraída formada a partir de duas Gaussianas primitivas. Assim, os demais

conjuntos são interpretados de maneira análoga, sendo que na base 6-31G a camada de valência interna é representada por uma Gaussiana contraída a partir de três primitivas. Na base 6-311G uma Gaussiana primitiva foi acrescentada ao conjunto 6-31G para descrever a camada de valência externa. Os expoentes das funções de base e os coeficientes de contração destes conjuntos são obtidos a partir de cálculos SCF, que minimizam a energia total atômica.

## 2.8 Funções de Polarização

O orbital atômico ou molecular é a região do espaço de maior densidade de probabilidade de se encontrar elétrons, porém sabe-se que existe uma certa densidade de probabilidade eletrônica em cada ponto do espaço, sendo que para regiões distantes dos orbitais convencionais, a densidade de probabilidade eletrônica torna-se desprezível. Assim, mesmo para átomos no estado fundamental, orbitais considerados desocupados possuem certa densidade de probabilidade eletrônica e conseqüentemente certa densidade de carga efetiva. Portanto, a densidade de probabilidade, mesmo sendo pequena, pode se tornar apreciável principalmente nos orbitais desocupados de mais baixa energia, os primeiros estados excitados. Com o objetivo de aumentar a precisão dos resultados obtidos em cálculos moleculares, deve-se adicionar funções que representam alguns desses orbitais desocupados. Estes orbitais de estados excitados são chamados de funções de polarização. Além disso, na formação de moléculas os orbitais atômicos sofrem mudanças e são deformados, o que torna o uso de funções de polarização aconselhável para descrever as deformações sofridas pelos orbitais atômicos. Quando se pretende realizar cálculos

moleculares, recomenda-se o uso de funções de polarização principalmente em bases atômicas previamente otimizadas. Em geral, consegue-se bons resultados de propriedades físicas e químicas de sistemas moleculares quando se inclui funções de polarização na base.

Existem muitas bases para cálculos moleculares que usam funções de polarização, a saber 6-31G\* e 6-31G\*\*, formadas pela adição de funções de polarização ao conjunto de base de valência separada 6-31G. A presença de um asterisco (\*) indica que funções de polarização de simetria d foram adicionadas aos átomos pesados, e a presença de dois asteriscos (\*\*) indica que além de se adicionar funções de polarização de simetria d aos átomos pesados, adicionou-se funções de polarização de simetria p aos átomos de hidrogênio. As bases mais conhecidas, que usam funções de polarização, são as seguintes bases: STO-3G\*, 3-21G\*, 6-31G\*, 6-31G\*\*, 6-311G\* e 6-311G\*\*.

## 2.9 Funções Difusas

As funções difusas permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados. Utiliza-se estas funções para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas à longas distâncias. As funções difusas são mais usadas para átomos metálicos em seu estado neutro, com o propósito de se descrever satisfatoriamente os complexos metálicos, porque átomos metálicos possuem orbitais de simetria d, que têm característica difusa, ou seja, possuem regiões de densidades eletrônicas significativas afastadas do núcleo.

Os conjuntos 3-21+G; 6-31+G\*; 3-21++G e 6-31++G\* são formados a partir dos conjuntos originalmente descritos sem os símbolos (+) ou (++) . Cada símbolo (+) representa o acréscimo de uma função difusa ao conjunto original.

## 2.10 Bases Igualmente Temperada (*Even-Tempered*) e Bem Temperada (*Well-Tempered*)

Embora o método numérico HF dê melhores resultados, por exemplo, para as energias atômicas, seu uso é quase proibitivo em cálculos moleculares. Portanto, torna-se praticamente obrigatório o uso da expansão das funções de um elétron em termos de funções de base conhecidas para se realizar cálculos moleculares.

O trabalho de Cade e Huo (1967) mostrou que é preferível adicionar funções de base, ao invés de otimizar os expoentes das funções de base (de otimização não linear), a fim de que o conjunto de base se torne mais preciso. A partir desta data, pode-se encontrar na literatura inúmeros trabalhos que usam bases extensas.

### 2.10.1 Bases Igualmente Temperadas (*Even-Tempered*)

A introdução de orbitais igualmente temperados possibilitou a determinação de funções SCF de átomos pesados com um tempo computacional relativamente pequeno. Para se realizar cálculos precisos, faz-se necessário bases com um número relativamente grande de funções de base. Pode-se gerar tais bases através da fórmula igualmente

temperada. Na prática, bases igualmente temperadas permitiram que se trabalhasse com bases maiores do que as geradas até então e, também, permitiram que se gerassem bases universais.

Uma base igualmente temperada consiste de uma função exponencial pura, multiplicada por uma função harmônica esférica sólida [ $r^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ]. Portanto, a base igualmente temperada é definida como

$$I_{l,m}(r, \theta, \varphi) = N_l(\alpha_k) e^{-\alpha_k r^x} r^l Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad k = 1, 2, \dots, M, \quad (2.4)$$

onde  $N_l$  é o fator de normalização,  $x = 1$  no caso de STFs e  $x = 2$  no caso de GTFs.

Obtém-se os expoentes  $\alpha_k$  das funções de base igualmente temperadas a partir da série geométrica

$$\alpha_k = ab^{k-1}, \quad k = 1, 2, \dots, M, \quad (2.5)$$

onde  $M$  é o número de funções de base de cada simetria. Os parâmetros variacionais devem satisfazer às seguintes condições:  $a, b > 0$  e  $b \neq 1$ . O uso desta série deve-se ao fato que, em cálculos SCF que minimizam a energia, a otimização independente de cada expoente produz um gráfico quase linear de  $\ln(\alpha_k)$  x  $k$ . O emprego de expoentes que formam uma série geométrica foi originalmente proposto por Reeves (1963), posteriormente esta idéia foi utilizada extensivamente por Ruedenberg e colaboradores (Ruedenberg e colaboradores 1973; Raffenetti e Ruedenberg 1973; Raffenetti 1973a,b; Bardo e Ruedenberg 1973 e 1974).



Algumas vantagens do uso de bases igualmente temperadas são (Diercksen e Wilson 1983):

- Deve-se determinar apenas dois parâmetros não lineares (a e b) para cada simetria atômica.
- O conjunto igualmente temperado se aproxima de um conjunto completo no limite de  $a \rightarrow 0$ ,  $b \rightarrow 1$  e  $M \rightarrow \infty$ .
- Fazendo  $b > 1$  pode-se assegurar que as funções de base são linearmente independentes.

Posteriormente surgiram esquemas empíricos sistematizando a construção de bases igualmente temperadas, como por exemplo a sistemática de Schmidt e Ruedenberg (1979). Silver e Nieuwpoort (1978) propuseram a construção de bases universais igualmente temperadas com o objetivo de transferir integrais de um cálculo molecular para outro.

### 2.10.2 Bases Bem Temperadas (*Well-Tempered*)

As bases bem temperadas foram introduzidas por Huzinaga e Klobukowski (1985). A fórmula bem temperada utiliza mais parâmetros não lineares por simetria que a igualmente temperada e é uma generalização desta última. Geram-se os expoentes das funções de base bem temperada através da relação

$$\alpha_k = ab^{k-1} \left[ 1 + y \left( \frac{k}{M} \right)^\delta \right], \quad k = 1, 2, \dots, M, \quad (2.6)$$

onde,  $a$ ,  $b$ ,  $y$  e  $\delta > 0$  e  $b \neq 1$ . Os parâmetros adicionais  $y$  e  $\delta$  servem para controlar os desvios dos  $\alpha_k$  da série geométrica da equação igualmente temperada [ver eq. (2.5)], principalmente para os maiores termos da série. Neste último caso, a energia total depende da otimização de quatro parâmetros variacionais ( $a$ ,  $b$ ,  $y$  e  $\delta$ ), com a restrição de serem compartilhados por funções de diferentes simetrias (Huzinaga e Klobukowski 1985).

Geraram-se bases de funções Gaussianas bem temperadas com o objetivo de se obter bases de alta qualidade, que são capazes de produzir resultados próximos ao limite HF em cálculos atômicos. Inicialmente, obteve-se bases Gaussianas bem temperadas para os átomos de Li até Ar (Huzinaga e colaboradores 1985), cujos resultados de energia total diferiam em menos de 1,6 milihartree dos respectivos valores NHF. Posteriormente, Huzinaga e Klobukowski (1985) estenderam os cálculos para os átomos de K até Kr, com erros entre 1,6 e 4,8 milihartree, e para átomos de Rb até Xe com erros entre 3,2 e 6,4 milihartree, quando comparados com os respectivos resultados NHF.

# **Capítulo 3**

**Método Coordenada Geradora**

**Hartree-Fock Atômico Melhorado**

### 3.1 Introdução

Funções de onda HF para átomos e íons atômicos podem ser construídas numericamente (Froese-Fischer 1977). Entretanto, é comum em cálculos moleculares utilizar funções de onda HFR (Roothaan 1951 e 1960), onde a parte radial destes orbitais atômicos é aproximada algebricamente por uma combinação linear de funções de base tais como STFs ou GTFs. A maioria dos cálculos contemporâneos de química quântica molecular usa conjunto de bases composto de GTFs. Existem boas revisões e compêndios (Ahlrichs e Taylor 1981, Huzinaga 1985, Davidson e Feller 1986 e Wilson 1987) de conjuntos de bases de GTFs, tanto na forma não contraída como na contraída.

Como foi mencionado no capítulo 1, Mohallem e colaboradores (1986) desenvolveram o método GCHF. Este método tem sido usado na geração de conjuntos de bases de STFs e GTFs para várias espécies atômicas e para alguns sistemas moleculares.

Jorge e de Castro (1999) apresentaram o método IGCHF, que tem sido utilizado com sucesso na geração de GBSs acurados para átomos (Jorge e de Castro 1999 e de Castro e colaboradores 1999) e moléculas (Pinheiro e colaboradores 1999 e 2000).

Nas seções 3.2 e 3.3 apresentam-se os formalismos dos métodos GCHF e IGCHF, respectivamente.

## 3.2 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock

### 3.2.1 Equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock

Uma aproximação para selecionar um conjunto de bases surge do método GCHF (Mohallem e colaboradores 1986). Neste método, as funções de um elétron são escolhidas como superposição contínuas, a saber,

$$\psi_i(1) = \int \phi_i(1, \alpha) f_i(\alpha) d\alpha, \quad i = 1, \dots, n, \quad (3.1)$$

onde  $\phi_i(1, \alpha)$  são as funções geradoras,  $f_i(\alpha)$  são as funções peso e  $\alpha$  é a coordenada geradora.

Escreve-se a função de onda total de um sistema de camada fechada de  $2n$  elétrons,  $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$ , como um determinante de Slater

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \left| \psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \psi_2(3) \dots \bar{\psi}_n(2n) \right|, \quad (3.2)$$

que é usada para construir o funcional da energia

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (3.3)$$

onde este funcional é minimizado em relação às  $f_i(\alpha)$ , que são funções a princípio desconhecidas. A partir dessa minimização, obtém-se as equações de GWHF (Mohallem e colaboradores 1986)

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (3.4)$$

onde os  $\varepsilon_i$  são autovalores de HF. Os núcleos de Fock e de recobrimento têm as respectivas formas

$$F(\alpha, \beta) = h(\alpha, \beta) + \sum_j^N [2J_j(\alpha, \beta) - K_j(\alpha, \beta)] \quad (3.5)$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \langle \phi_i(1, \alpha) | \phi_i(1, \beta) \rangle, \quad (3.6)$$

onde

$$h(\alpha, \beta) = \langle \phi_i(1, \alpha) | h(1) | \phi_i(1, \beta) \rangle, \quad (3.7)$$

$$J_j(\alpha, \beta) = \langle \phi_i(1, \alpha) | J_j(1) | \phi_i(1, \beta) \rangle, \quad (3.8)$$

$$K_j(\alpha, \beta) = \langle \phi_i(1, \alpha) | K_j(1) | \phi_i(1, \beta) \rangle. \quad (3.9)$$

Os operadores  $h(1)$ ,  $J_j(1)$  e  $K_j(1)$  são definidos como

$$h(1) = \frac{-\nabla_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1} \quad (3.10)$$

$$J_j(1)\phi_i(1) = \left\langle \phi_j(2, \beta) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(2, \alpha) \right\rangle \phi_i(1, \alpha), \quad (3.11)$$

$$K_j(1)\phi_i(1) = \left\langle \phi_j(2, \beta) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(2, \alpha) \right\rangle \phi_j(1, \alpha). \quad (3.12)$$

Escrevendo explicitamente os núcleos de um elétron, de Coulomb e de troca, tem-se

$$h(\alpha, \beta) = \left\langle \phi_i(1, \alpha) \left| \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) \right| \phi_i(1, \beta) \right\rangle, \quad (3.13)$$

$$J_j(\alpha, \beta) = \iint f_j(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta) d\alpha' d\beta', \quad (3.14)$$

$$K_j(\alpha, \beta) = \iint f_j(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') d\alpha' d\beta', \quad (3.15)$$

respectivamente, onde

$$V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) = \left\langle \phi_i(1, \alpha) \phi_j(2, \alpha') \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(2, \beta') \phi_i(1, \beta) \right\rangle \quad (3.16)$$

e

$$V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') = \left\langle \phi_i(1, \alpha) \phi_j(2, \alpha') \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(2, \beta) \phi_j(1, \beta') \right\rangle. \quad (3.17)$$

Ao se resolver as eqs. (3.4), obtém-se as energias orbitais  $\epsilon_i$  e as funções peso  $f_i(\alpha)$ . Obtém-se as soluções das eqs (3.4), para cada  $i$ , através de um processo iterativo, onde escolhe-se uma função  $f_i(\alpha)$  inicial e um critério numérico de convergência para que os cálculos sejam executados. Em cada iteração as integrais são avaliadas por discretização, mantendo a representação contínua das equações de GWHF, ao contrário da discretização usual (de Rayleigh-Ritz) que conduz às equações de Roothaan. Com a representação contínua das eqs. (3.4) mantida, obtém-se integrações numéricas precisas, o que dá maior refinamento ao método GCHF, além de se evitar otimização de parâmetros não lineares. Na discretização integral, os  $N$  pontos de discretização são igualmente espaçados dentro do intervalo de integração, o que permite uma boa descrição de todos orbitais, tanto os mais próximos do núcleo como os mais afastados deste, enquanto que no método de Roothaan (quando os expoentes são obtidos em função da minimização da energia) os orbitais que mais contribuem para a energia total são melhores descritos, em detrimento dos orbitais mais afastados do núcleo, que têm menos importância no processo de cálculo da energia total.



### 3.2.2 Discretização Integral

Mohallem (1986) mostrou que uma alternativa eficiente para a discretização das eqs. (3.4) é uma integração numérica cuidadosa, que preserve o caráter contínuo desta equação. Este procedimento é conhecido como ID e não se deve confundir com a discretização variacional, que avalia os pontos de discretização variacionalmente de forma que a energia seja minimizada (Mohallem 1986). Na técnica de ID, o procedimento para se obter a solução das equações de autovalores está acoplado à escolha de parâmetros lineares através da função peso  $f(\alpha)$ . Por outro lado, se se usasse a discretização variacional, o método GC se reduziria ao método variacional de Rayleigh-Ritz, onde a escolha dos parâmetros não lineares é independente do processo de solução das equações de autovalores, e onde consideram-se parâmetros lineares e não lineares como parâmetros independentes.

Quando comparam-se a discretização integral com a discretização variacional, nota-se que a discretização variacional tem apenas uma vantagem em relação à discretização integral, que é a convergência mais rápida para um único estado escolhido (por exemplo o estado fundamental). Porém, este procedimento de discretização deve ser repetido a cada novo estado desejado. A ID, por sua vez, possui muitas vantagens, a saber:

- economia de tempo computacional, uma vez que evita a otimização de parâmetros não lineares (valores discretos da coordenada geradora);
- representação adequada de vários estados excitados em uma única diagonalização (quando estes existem com a mesma simetria que a função geradora);

- gera uma função de onda total mais precisa, uma vez que preenche de forma adequada o intervalo de integração (a ID evita a otimização de um único operador escolhido em detrimento dos demais operadores na obtenção de seus valores médios).

Maiores detalhes sobre estas duas técnicas de discretização são dadas no artigo de Mohallem (1986).

O procedimento de se escolher pontos de discretização igualmente espaçados (na técnica de ID), quando se usa STFs como funções geradoras, faz com que o intervalo de integração seja totalmente coberto, porém quando se usam GTFs, o intervalo de integração torna-se muito largo, porque GTFs decaem lentamente quando  $\alpha$  cresce, impossibilitando que os pontos de discretização igualmente espaçados, que correspondem ao número de funções geradoras ( $N$ ) usado na base, cubram de maneira adequada a região de integração. No sentido de melhorar a distribuição dos pontos de discretização, tornando o processo de discretização integral mais eficiente quando se usam GTFs, Mohallem e colaboradores (1986) acrescentaram à ID uma troca de rótulos para o espaço da coordenada geradora  $\alpha$ , da forma

$$\Omega = \frac{\ln \alpha}{A}, \quad A > 1, \quad (3.18)$$

onde  $A$  é um fator de escala, que é determinado numericamente. Apesar do intervalo de integração ser  $(-\infty, +\infty)$ , as funções peso para GTFs tornam-se estreitas e suaves no espaço  $\Omega$ , sendo portanto discretizadas com pontos igualmente espaçados nesse espaço. O comportamento de STFs não é alterado pela mudança de rótulos, mas apesar de ser desnecessária, esta troca de rótulos é também usada quando se trabalha com STFs.

A técnica de ID das equações de GWHF gera simultaneamente um conjunto  $\{\Omega_k\}$  e um conjunto de expoentes para as funções de base. É exatamente isto que difere esta técnica de discretização das anteriores, que partiam de um conjunto de base pronto para depois diagonalizar a matriz de Fock. Na ID, o intervalo de integração deve ser totalmente coberto por pontos igualmente espaçados, portanto a nova coordenada geradora  $\Omega$  é discretizada para cada simetria atômica, formando uma malha de pontos  $\{\Omega_k\}$  igualmente espaçados, dados pela relação

$$\Omega_k = \Omega_{\min} + (k - 1)\Delta\Omega, \quad k = 1, \dots, N. \quad (3.19)$$

Na ID com troca de rótulos deve-se escolher os seguintes parâmetros: (i)  $\Omega_{\min}$ , que é o menor valor de  $\Omega$ , (ii)  $\Delta\Omega$ , que é o incremento de  $\Omega$  e (iii)  $N$ , que é número de pontos usados na discretização. A escolha desses parâmetros deve ser feita visando a melhor integração numérica das equações de GWHF, dentro de uma precisão numérica previamente estabelecida (da Costa e colaboradores 1988; Mohallem e Trsic 1988). Desde que as equações de GWHF são obtidas através da minimização da energia total com respeito às funções peso  $f_i(\alpha)$ , uma boa descrição destas funções é fundamental para se obter, por exemplo, valores satisfatórios da energia atômica total. Assim, o objetivo principal da integração numérica é encontrar as melhores funções peso possíveis, e isto é implementado através da técnica ID, com os parâmetros de discretização  $\Omega_{\min}$ ,  $\Delta\Omega$  e  $N$ , responsáveis pela obtenção das melhores funções peso. O método GCHF usa somente uma seqüência aritmética [eq. (3.19)] de pontos igualmente espaçados  $\{\Omega_k\}$  para gerar *single-optimized* GBSs (SOGBSs).

### 3.3 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Atômico Melhorado

Jorge e de Castro (1999) introduziram uma modificação no método GCHF (Mohallem e colaboradores 1986), que produziu melhoramento nos valores de energia atômica HF sem adicionar mais funções de base; este procedimento foi denominado método IGCHF. Nesta aproximação (Jorge e de Castro 1999), o novo espaço da coordenada geradora,  $\Omega$ , é discretizado para cada simetria s, p, d e f em três seqüências aritméticas independentes,

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{\min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, j \\ \Omega'_{\min} + (k-1)\Delta\Omega', & k = j+1, \dots, M \\ \Omega''_{\min} + (k-1)\Delta\Omega'', & k = M+1, \dots, N \end{cases} \quad (3.20)$$

Agora, para um dado valor de N, o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria com o uso da eq. (3.20) é três vezes maior que do método GCHF original [ver eq. (3.19)]. Jorge e de Castro (1999) denominaram os conjuntos de bases gerados através das eqs. (3.18) e (3.20) de *triple-optimized* GBSs (TOGBSSs).

Chamamos a atenção para o fato que ao se usar a eq. (3.20) não se tem mais uma malha igualmente espaçada  $\{\Omega_k\}$ , visto que tem-se agora três seqüências aritméticas independentes para gerar os expoentes das funções de base de cada simetria.

Utilizamos os métodos GCHF e IGCHF para gerar GBSs para vários sistemas atômicos (ver capítulo 5 ). A partir destas funções de onda, calculamos a energia total de cada sistema atômico.

# **Capítulo 4**

**Método Coordenada Geradora**

**Hartree-Fock Molecular Melhorado**

## 4.1 Introdução

Recentemente, Jorge e de Castro (1999) desenvolveram o método IGCHF e aplicaram-no para gerar GBSs para átomos da primeira fila da Tabela periódica (Jorge e de Castro 1999) e átomos e íons da segunda fila da Tabela Periódica (de Castro e colaboradores 1999).

Da Costa e colaboradores (1991) apresentaram o método GCHF para moléculas (*molecular* GCHF – MGCHF) e utilizaram-no para calcular algumas propriedades de sistemas moleculares (da Costa e colaboradores 1991 e 1992).

Neste capítulo apresenta-se uma extensão do formalismo IGCHF para sistemas moleculares, que foi chamado de método MIGCHF e que tem-se mostrado eficaz na geração de bases de GTFs primitivas.

## 4.2 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Molecular Melhorado

Para orbitais moleculares, a eq. (3.1) passa a ter a seguinte forma (da Costa e colaboradores 1991)

$$\psi_i(\gamma) = \sum_q^Q \sum_u^U \int f_{iqu}(\alpha_{qu}) \phi_u(\alpha_{qu}; r_\gamma - R_q) d\alpha_{qu} \quad (4.1)$$

onde o índice q cobre os Q núcleos atômicos e u as várias simetrias s, p, d, ... das funções atômicas  $\phi_u$ ;  $r_\gamma$  é a coordenada do elétron  $\gamma$  e  $R_q$  do núcleo q. Os índices para  $\alpha_{qu}$  admitem a possibilidade de coordenadas geradoras diferentes para diferentes espécies atômicas e simetrias. Para o caso de átomos iguais ou conjunto de bases universais pode-se escrever apenas  $\alpha_u$ .

A variação do valor esperado da energia total em relação à função peso  $f_{iqu}$  conduz às equações de GWHF molecular (da Costa e colaboradores 1991)

$$\sum_q^Q \sum_u^U \int F_{qu,q'u'}(\alpha_{qp}, \alpha_{q'u'}) - \varepsilon_i S_{qu,q'u'}(\alpha_{qu}, \alpha_{q'u'}) f_{iqu}(\alpha_{qu}) d\alpha_{qu} = 0 \quad i=1, \dots, I, \quad (4.2)$$

onde  $\varepsilon_i$  são as energias orbitais. As formas explícitas de  $F_{qu,q'u'}$  e  $S_{qu,q'u'}$  são dadas no artigo de da Costa e colaboradores (1991).

As eqs. (4.2) são resolvidas através da técnica ID (Mohallem 1986), e neste caso a eq. (4.1) torna-se

$$\Psi_i(\gamma, T) = \sum_q \sum_u \sum_t f_{iqu}(\alpha_{qu}) \phi_u(\alpha_{qu}; r_\gamma - R_q) \Delta\alpha_{qu} \quad (4.3)$$

e pode-se interpretar

$$C_{iqu} = \Delta\alpha_{qu} f_{iqu}(\alpha_{qu}) \quad (4.4)$$



como sendo um dos coeficientes da combinação linear de orbitais atômicos na formação de um orbital molecular. Para realizar uma integração numérica da eq. (4.3) através da técnica ID, novamente, faz-se uma troca de rótulos do espaço da coordenada geradora  $\alpha$  (Mohallem 1986) da forma

$$\Omega = \frac{\ln \alpha}{A}, \quad A > 1, \quad (4.5)$$

onde  $A$  é um fator de escala, que é determinado numericamente. De modo que o coeficiente que aparece na eq. (4.4) torna-se

$$C_{iqu} = A \Delta \Omega_{qu} f_{iqu}(\Omega_{qu}) \exp(A \Omega_{qu}).$$

O novo espaço da coordenada geradora,  $\Omega$ , é discretizada para cada simetria  $s, p, d, \dots$  de cada átomo numa malha de pontos igualmente espaçados  $\{\Omega_{qu}^k\}$ , calculados através da seguinte relação

$$\Omega_{qu}^k = \Omega_{qu}^{\min} + (k-1) \Delta \Omega_{qu}, \quad k = 1, \dots, N_{qu}. \quad (4.6)$$

Na eq. (4.6)  $N_{qu}$  é o número de pontos de discretização para o átomo  $q$  e simetria  $u$ ,  $\Omega_{qu}^{\min}$  e  $\Delta \Omega_{qu}$  são o valor inferior e um incremento constante da nova coordenada geradora, respectivamente. Os valores de  $\Omega_{qu}^{\min}$  e  $N_{qu}$  são escolhidos para cobrir adequadamente o intervalo de integração da função peso  $f_{iqp}$ . Da eq. (4.6) observa-se que o método original

MGCHF (da Costa e colaboradores 1991) usa somente uma seqüência aritmética para gerar os expoentes das funções de base.

Novamente, sem adicionar funções de base, pode-se melhorar os resultados obtidos com o método MGCHF. Pode-se realizar uma modificação análoga a que se fez no método GCHF atômico (Mohallem e Colaboradores 1986), isto é, introduzir uma transformação na eq. (4.6) que conduza a funções de onda moleculares totais HF mais precisas. A idéia é usar, quando necessário, três seqüências aritméticas com o mesmo número quântico principal (ver capítulo 3 – método IGCHF). Isto permite construir diferentes distribuições para os expoentes pequenos, intermediários e grandes das GTFs.

Nesta nova aproximação, o espaço da coordenada geradora,  $\Omega$ , é novamente discretizado em três seqüências aritméticas independentes para cada simetria s, p, d, f, ...

$$\Omega_{nu}^k = \begin{cases} \Omega_{qu}^{\min} + (k-1)\Delta\Omega_{qu}, & k = 1, \dots, K_{qu} \\ \Omega'_{qu}{}^{\min} + (k-1)\Delta\Omega'_{qu}, & k = K_{qu} + 1, \dots, M_{qu} \\ \Omega''_{qu}{}^{\min} + (k-1)\Delta\Omega''_{qu}, & k = M_{qu} + 1, \dots, N_{qu} \end{cases} \quad (4.7)$$

Para um dado valor de  $N_{qu}$ , o número de parâmetros a serem otimizados, para cada simetria de cada átomo, é três vezes o do método MGCHF original [ver eq. (4.6)].

Aqui, chamamos a atenção para o fato que ao se usar a eq. (4.7), não se tem mais pontos igualmente espaçados  $\{ \Omega_{qu}^k \}$  como ocorre na eq. (4.6), porque agora utiliza-se três seqüências aritméticas independentes para gerar os expoentes das funções de base para cada simetria de cada átomo. Esta metodologia foi denominada MIGCHF.

Para cada iteração do procedimento SCF, as integrações são implementadas numericamente. Esta aproximação conduz formalmente às equações de HFR, com a vantagem de permitir o uso de qualquer programa HFR (por exemplo: GAUSSIAN, GAMESS, etc). Os pontos de discretização (expoentes) são escolhidos para preservar o caráter integral das equações de GWHF [eq. (4.2)]. Tecnicamente este procedimento é implementado da seguinte forma: primeiro executa-se um cálculo SCF de uma molécula em estudo com conjuntos de bases de Gaussianas arbitrários que foram gerados com o método IGCHF atômico (Jorge e de Castro 1999) ou por qualquer outro método. Então, usa-se incrementos de 0.001 primeiramente no parâmetro  $\Omega_{qu}^{min}$  da eq. (4.7), mantendo todos os outros parâmetros fixos, até encontrar o menor valor de energia total HF. A seguir, repete-se o procedimento para o parâmetro  $\Delta\Omega_{qu}$ , agora com o ótimo valor de  $\Omega_{qu}^{min}$  e ainda mantendo os parâmetros remanescentes com seus valores iniciais. Realiza-se este processo até otimizar o último parâmetro  $\Delta\Omega_{qu}$  da última simetria atômica e, então, repete-se toda a sistemática a partir do início, sucessivamente, até que o valor da energia total seja estabilizado dentro de um limite de tolerância previamente estabelecido. Portanto, no final do processo tem-se otimizado todos os parâmetros [ver eq. (4.7)] de cada simetria que contribuem para descrever o estado fundamental de cada átomo que forma a molécula.

## **Capítulo 5**

### **Resultados e Discussões de Sistemas**

#### **Atômicos**

## 5.1 Introdução

Neste capítulo, é apresentado o trabalho relativo à geração de GBSs precisos de vários sistemas atômicos através dos métodos GCHF e IGCHF (ver capítulo 3). A partir destas funções de ondas, energias totais HF são calculadas e comparadas com os correspondentes resultados obtidos através de outros métodos.

Na seção 5.2 apresentam-se resultados dos íons positivos  $\text{He}^+ - \text{Xe}^+$  e negativos  $\text{H}^- - \text{I}^-$ , e na seção 5.3 dos átomos neutros de K até Xe.

## 5.2 Resultados e Discussões dos Íons Positivos e Negativos

### 5.2.1 Aplicação do Método Coordenada Geradora Hartree-Fock

Efetua-se cálculos SCF HF para os cátions  $\text{He}^+ - \text{Xe}^+$  e ânions  $\text{H}^- - \text{I}^-$  usando o método GCHF (Mohallem e colaboradores 1986). Em todos os cálculos utilizou-se o fator de escala  $A$  [ver eq. (3.18)] igual a 6,0 (Mohallem e Trsic 1987). Nestes cálculos, pesquisam-se os melhores valores dos parâmetros de discretização  $\Omega_{\min}$  e  $\Delta\Omega$  para cada simetria de cada íon. Para cada espécie atômica estudada aqui os expoentes dos SOGBSs, gerados com o método GCHF, são facilmente reproduzidos utilizando-se as eqs. (3.18) e (3.19) e os parâmetros de discretização  $\Omega_{\min}$ ,  $\Delta\Omega$  e  $N$  apresentados nas tabelas 5.1 e 5.2. Os cálculos foram realizados com uma versão modificada do programa ATOMSCF (Chakravorty e colaboradores 1989). Das tabelas 5.1 e 5.2 (Centoducatte e colaboradores

2001a) verifica-se que os valores de  $\Omega_{\min}$  para os ânions são em geral menores que os valores correspondentes para os cátions, visto que os ânions têm elétrons mais difusos que os cátions. Deve-se recordar que o valor de  $\Omega_{\min}$  está associado através da eq. (3.19) com o menor expoente da GTF de uma dada simetria e, portanto, associado com os elétrons mais externos dessa simetria.

As tabelas 5.3 e 5.4 mostram, respectivamente, os desvios  $\Delta E$  (em millihartree) das energias totais para os cátions  $\text{He}^+ - \text{Xe}^+$  e ânions  $\text{H}^- - \text{I}^-$  calculados com nossos SOGBSs (Centoducatte e colaboradores 2001a) e com o UGBS de da Silva e Trsic (1996). Estas tabelas mostram também valores de energia (em hartree) obtidos com um método NHF (Koga e colaboradores 1995).

Para todos os íons positivos, a tabela 5.3 mostra que nossos SOGBSs são iguais ou maiores em tamanho que o UGBS de da Silva e Trsic (1996). Desta tabela, verifica-se também que nossos valores de energia total são sempre mais baixos que aqueles obtidos por da Silva e Trsic (1996). Além disso, observa-se que os valores de  $\Delta E$  obtidos por nós para  $\text{Ca}^+ - \text{Ga}^+$ ,  $\text{Ge}^+ - \text{Se}^+$ ,  $\text{Br}^+ - \text{Mo}^+$ , e  $\text{Tc}^+ - \text{Xe}^+$  são aproximadamente 10, 20, 40, e 100 vezes, respectivamente, melhores que os seus correspondentes resultados calculados com o UGBS de da Silva e Trsic (1996). Os erros nos valores de energia computados com nossos SOGBSs são sempre inferiores a 4,563 milihartree. Para os cátions  $\text{Li}^+ - \text{Kr}^+$  (exceto para  $\text{B}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Al}^+$ , e  $\text{V}^+$ ), nossos valores de energias (Centoducatte e colaboradores 2001a) são maiores que as obtidas por Clementi e Roetti (1974) usando conjuntos de bases totalmente otimizadas de STFs, enquanto que para  $\text{Rb}^+ - \text{Xe}^+$  ocorre o oposto. Sabe-se que as STFs têm a forma funcional correta para descrever funções de ondas não relativísticas de espécies atômicas na origem, porém não são adequadas para cálculos moleculares SCF analíticos. Por outro lado, é comum utilizar GTFs na estimativa de integrais multicentros

em moléculas, mas que não possui o comportamento funcional correto na origem. Portanto, para obter-se resultados equivalentes de qualquer propriedade física ou química de um determinado sistema atômico, faz-se necessário usar um número maior de GTFs que STFs. Para os cátions da quarta fila da Tabela Periódica, acreditamos que nossos valores de energias totais (ver tabela 5.3) são melhores que aquelas de Clementi e Roetti (1974) principalmente porque os autores usaram um número reduzido de STFs para descrever esses íons.

Para os íons negativos, tabela 5.4, observa-se novamente que nossos SOGBSs são iguais ou maiores em tamanho que o UGBS (da Silva e Trsic 1996) e que nossas energias totais (Centoducatte e colaboradores 2001a) são sempre melhores que as de da Silva e Trsic (1996). Desta tabela, observa-se que para  $Sb^{-I}$  os valores de  $\Delta E$  obtidos por da Silva e Trsic (1996) são aproximadamente 600 vezes maiores que aqueles calculados neste trabalho e que, para todos os ânions, as diferenças entre as energias totais calculadas com nossos SOGBSs e com um método NHF (Koga e colaboradores 1995) são sempre menores que 4,235 milihartree. Para os ânions de  $Li^{-}$  até  $Br^{-}$  (exceto para  $B^{-}$ ,  $C^{-}$ ,  $N^{-}$ ,  $O^{-}$ ,  $F^{-}$ ,  $V^{-}$ ,  $Cr^{-}$ ,  $Mn^{-}$  e  $Co^{-}$ ) os resultados de energia obtidos por Clementi e Roetti (1974) com seus conjuntos de bases totalmente otimizadas de STFs são melhores que as energias determinadas com nossos SOGBSs (Centoducatte e colaboradores 2001a), enquanto que para  $Rb^{-I}$  o oposto ocorre. Como foi mencionado anteriormente, faz-se necessário adicionar mais STFs nas funções de onda de Clementi e Roetti para obter energias mais precisas para os ânions da quarta fila da Tabela Periódica.

Acreditamos que a principal razão de obtermos melhores valores de energia que os determinados com o UGBS (da Silva e Trsic 1996) é a aplicação do método GCHF de forma que a melhor integração numérica das equações de GWHF [ver eq. (3.4)] seja

pesquisada individualmente para cada íon, enquanto que da Silva e Trsic (1996) realizaram uma integração numérica para um conjunto de base universal [apresenta-se uma extensiva discussão acerca de UGBS e AGBSs no artigo de Jorge e colaboradores (1997)].



**Tabela 5.1**Parâmetros de discretização otimizados dos SOGBSS dos íons positivos de He<sup>+</sup> até Xe<sup>+</sup>.

Z	Íon	Nº de GTFs	$\Omega_{\min}(s)$	$\Delta\Omega(s)$	$\Omega_{\min}(p)$	$\Delta\Omega(p)$	$\Omega_{\min}(d)$	$\Delta\Omega(d)$
2	He <sup>+</sup>	18s	-0,267	0,123				
3	Li <sup>+</sup>	18s	-0,201	0,127				
4	Be <sup>+</sup>	18s	-0,443	0,133				
5	B <sup>+</sup>	20s	-0,402	0,128				
6	C <sup>+</sup>	20s 11p	-0,352	0,129	-0,371	0,132		
7	N <sup>+</sup>	20s 11p	-0,308	0,129	-0,329	0,133		
8	O <sup>+</sup>	20s 11p	-0,270	0,130	-0,293	0,134		
9	F <sup>+</sup>	20s 11p	-0,236	0,130	-0,272	0,136		
10	Ne <sup>+</sup>	20s 11p	-0,205	0,130	-0,248	0,137		
11	Na <sup>+</sup>	18s 11p	-0,162	0,137	-0,225	0,138		
12	Mg <sup>+</sup>	18s 11p	-0,453	0,146	-0,178	0,136		
13	Al <sup>+</sup>	18s 13p	-0,420	0,146	-0,199	0,126		
14	Si <sup>+</sup>	18s 13p	-0,376	0,145	-0,422	0,137		
15	P <sup>+</sup>	18s 13p	-0,338	0,145	-0,387	0,136		
16	S <sup>+</sup>	18s 13p	-0,306	0,144	-0,355	0,136		
17	Cl <sup>+</sup>	18s 13p	-0,277	0,144	-0,334	0,135		
18	Ar <sup>+</sup>	18s 13p	-0,252	0,143	-0,313	0,135		
19	K <sup>+</sup>	18s 13p	-0,228	0,143	-0,292	0,135		
20	Ca <sup>+</sup>	21s 13p	-0,518	0,139	-0,254	0,134		
21	Sc <sup>+</sup>	20s 13p 10d	-0,488	0,142	-0,231	0,133	-0,405	0,136
22	Ti <sup>+</sup>	20s 13p 10d	-0,476	0,142	-0,210	0,133	-0,373	0,135
23	V <sup>+</sup>	20s 13p 10d	-0,168	0,134	-0,201	0,133	-0,392	0,138
24	Cr <sup>+</sup>	20s 13p 10d	-0,145	0,133	-0,203	0,131	-0,336	0,135
25	Mn <sup>+</sup>	21s 13p 10d	-0,445	0,139	-0,156	0,132	-0,308	0,135
26	Fe <sup>+</sup>	20s 13p 10d	-0,435	0,143	-0,141	0,132	-0,299	0,135
27	Co <sup>+</sup>	20s 13p 10d	-0,103	0,133	-0,137	0,132	-0,328	0,138
28	Ni <sup>+</sup>	20s 13p 10d	-0,087	0,133	-0,122	0,132	-0,317	0,138
29	Cu <sup>+</sup>	20s 13p 10d	-0,077	0,133	-0,109	0,131	-0,302	0,138
30	Zn <sup>+</sup>	20s 13p 10d	-0,400	0,143	-0,087	0,131	-0,253	0,136
31	Ga <sup>+</sup>	20s 13p 10d	-0,386	0,143	-0,067	0,131	-0,210	0,134
32	Ge <sup>+</sup>	22s 16p 10d	-0,368	0,135	-0,403	0,129	-0,173	0,132
33	As <sup>+</sup>	22s 15p 11d	-0,340	0,135	-0,375	0,133	-0,164	0,125
34	Se <sup>+</sup>	21s 16p 11d	-0,315	0,138	-0,360	0,128	-0,137	0,124
35	Br <sup>+</sup>	22s 16p 11d	-0,297	0,134	-0,348	0,128	-0,115	0,123
36	Kr <sup>+</sup>	22s 16p 11d	-0,277	0,133	-0,333	0,128	-0,090	0,122
37	Rb <sup>+</sup>	21s 16p 11d	-0,259	0,136	-0,316	0,127	-0,071	0,121
38	Sr <sup>+</sup>	23s 16p 11d	-0,521	0,136	-0,286	0,126	-0,041	0,120
39	Y <sup>+</sup>	23s 16p 11d	-0,499	0,135	-0,262	0,125	-0,017	0,120
40	Zr <sup>+</sup>	23s 16p 12d	-0,487	0,135	-0,250	0,125	-0,365	0,132
41	Nb <sup>+</sup>	22s 16p 13d	-0,191	0,131	-0,238	0,125	-0,386	0,127
42	Mo <sup>+</sup>	23s 16p 13d	-0,178	0,128	-0,221	0,124	-0,365	0,126
43	Tc <sup>+</sup>	26s 16p 13d	-0,482	0,127	-0,203	0,124	-0,329	0,125
44	Ru <sup>+</sup>	25s 16p 13d	-0,171	0,121	-0,194	0,124	-0,344	0,126
45	Rh <sup>+</sup>	25s 17p 14d	-0,155	0,121	-0,189	0,120	-0,352	0,120
46	Pd <sup>+</sup>	24s 17p 13d	-0,138	0,124	-0,176	0,119	-0,317	0,125
47	Ag <sup>+</sup>	24s 17p 13d	-0,129	0,124	-0,163	0,119	-0,305	0,125
48	Cd <sup>+</sup>	25s 16p 14d	-0,433	0,128	-0,137	0,122	-0,287	0,118
49	In <sup>+</sup>	25s 16p 14d	-0,424	0,128	-0,123	0,122	-0,254	0,117
50	Sn <sup>+</sup>	25s 18p 13d	-0,400	0,128	-0,409	0,124	-0,218	0,121

**Tabela 5.1 (Continuação)**

Z	Íon	Nº de GTFs	$\Omega_{\min}(\text{s})$	$\Delta\Omega(\text{s})$	$\Omega_{\min}(\text{p})$	$\Delta\Omega(\text{p})$	$\Omega_{\min}(\text{d})$	$\Delta\Omega(\text{d})$
51	Sb <sup>+</sup>	25s 18p 13d	-0,382	0,127	-0,390	0,123	-0,197	0,120
52	Te <sup>+</sup>	24s 18p 13d	-0,359	0,129	-0,372	0,123	-0,177	0,119
53	I <sup>+</sup>	25s 18p 13d	-0,347	0,126	-0,363	0,123	-0,164	0,119
54	Xe <sup>+</sup>	26s 18p 13d	-0,330	0,123	-0,350	0,123	-0,146	0,118

## Tabela 5.2

Parâmetros de discretização otimizados dos SOGBSs dos íons negativos de H<sup>-</sup> até I<sup>-</sup>.

Z	Íon	Nº de GTFs	$\Omega_{\min}(s)$	$\Delta\Omega(s)$	$\Omega_{\min}(p)$	$\Delta\Omega(p)$	$\Omega_{\min}(d)$	$\Delta\Omega(d)$
1	H <sup>-</sup>	18s	-0,823	0,139				
3	Li <sup>-</sup>	18s	-0,919	0,150				
5	B <sup>-</sup>	20s 11p	-0,611	0,135	-0,789	0,153		
6	C <sup>-</sup>	20s 11p	-0,518	0,134	-0,639	0,148		
7	N <sup>-</sup>	20s 11p	-0,462	0,134	-0,593	0,149		
8	O <sup>-</sup>	20s 11p	-0,405	0,133	-0,538	0,149		
9	F <sup>-</sup>	20s 11p	-0,357	0,133	-0,484	0,148		
11	Na <sup>-</sup>	19s 14p	-0,832	0,153	-0,353	0,126		
13	Al <sup>-</sup>	19s 14p	-0,549	0,146	-0,751	0,145		
14	Si <sup>-</sup>	19s 14p	-0,486	0,146	-0,625	0,140		
15	P <sup>-</sup>	19s 14p	-0,439	0,144	-0,590	0,139		
16	S <sup>-</sup>	19s 14p	-0,400	0,143	-0,546	0,138		
17	Cl <sup>-</sup>	19s 14p	-0,367	0,143	-0,503	0,137		
19	K <sup>-</sup>	23s 14p	-0,863	0,141	-0,339	0,130		
21	Sc <sup>-</sup>	23s 14p 10d	-0,804	0,140	-0,289	0,129	-0,587	0,148
22	Ti <sup>-</sup>	23s 14p 10d	-0,791	0,140	-0,268	0,129	-0,514	0,144
23	V <sup>-</sup>	24s 14p 10d	-0,782	0,137	-0,244	0,128	-0,469	0,142
24	Cr <sup>-</sup>	24s 14p 10d	-0,778	0,137	-0,223	0,128	-0,431	0,141
25	Mn <sup>-</sup>	24s 14p 12d	-0,776	0,137	-0,208	0,128	-0,464	0,129
26	Fe <sup>-</sup>	24s 14p 11d	-0,776	0,136	-0,192	0,128	-0,425	0,135
27	Co <sup>-</sup>	24s 15p 12d	-0,776	0,136	-0,192	0,124	-0,437	0,129
28	Ni <sup>-</sup>	24s 15p 10d	-0,767	0,137	-0,173	0,123	-0,367	0,141
29	Cu <sup>-</sup>	24s 15p 11d	-0,760	0,137	-0,160	0,123	-0,376	0,134
31	Ga <sup>-</sup>	24s 16p 10d	-0,538	0,131	-0,637	0,139	-0,231	0,135
32	Ge <sup>-</sup>	24s 17p 10d	-0,472	0,131	-0,578	0,131	-0,193	0,133
33	As <sup>-</sup>	24s 17p 10d	-0,437	0,131	-0,552	0,131	-0,163	0,132
34	Se <sup>-</sup>	24s 17p 10d	-0,410	0,130	-0,522	0,130	-0,135	0,131
35	Br <sup>-</sup>	24s 17p 12d	-0,388	0,129	-0,491	0,129	-0,161	0,120
37	Rb <sup>-</sup>	25s 16p 12d	-0,823	0,137	-0,331	0,128	-0,096	0,117
39	Y <sup>-</sup>	25s 16p 13d	-0,764	0,135	-0,289	0,127	-0,538	0,134
40	Zr <sup>-</sup>	25s 16p 14d	-0,756	0,135	-0,270	0,126	-0,511	0,127
41	Nb <sup>-</sup>	25s 16p 14d	-0,751	0,135	-0,254	0,126	-0,474	0,125
42	Mo <sup>-</sup>	26s 15p 14d	-0,741	0,132	-0,220	0,129	-0,445	0,124
43	Tc <sup>-</sup>	26s 16p 14d	-0,732	0,132	-0,221	0,125	-0,434	0,124
44	Ru <sup>-</sup>	26s 17p 14d	-0,728	0,132	-0,215	0,121	-0,415	0,123
45	Rh <sup>-</sup>	26s 17p 14d	-0,718	0,132	-0,200	0,120	-0,402	0,123
46	Pd <sup>-</sup>	26s 17p 14d	-0,713	0,132	-0,188	0,120	-0,384	0,122
47	Ag <sup>-</sup>	27s 17p 15d	-0,722	0,129	-0,176	0,120	-0,376	0,117
49	In <sup>-</sup>	27s 19p 15d	-0,536	0,124	-0,637	0,127	-0,301	0,114
50	Sn <sup>-</sup>	27s 19p 15d	-0,502	0,124	-0,576	0,125	-0,278	0,113
51	Sb <sup>-</sup>	27s 19p 15d	-0,483	0,124	-0,548	0,124	-0,256	0,112
52	Te <sup>-</sup>	25s 19p 15d	-0,410	0,128	-0,514	0,124	-0,243	0,112
53	I <sup>-</sup>	25s 19p 15d	-0,389	0,128	-0,482	0,123	-0,223	0,111

**Tabela 5.3**

Desvios ( $\Delta E$  - em milihartree) das energias totais do estado fundamental obtidos com os SOGBS e o UGBS relativas aos valores numéricos HF (em hartree) dos íons positivos de  $\text{He}^+$  até  $\text{Xe}^+$ .

Z	Íon	Configuração	Nº de GTFs	$\Delta E$ (SOGBS) <sup>a</sup> (este trabalho)	$\Delta E$ (UGBS) <sup>b</sup> (18s12p11d)	NHF <sup>c</sup>
2	$\text{He}^+$ ( $^2\text{S}$ )	$1s^1$	18s	0,000089	0,007	-2
3	$\text{Li}^+$ ( $^1\text{S}$ )	$1s^2$	18s	0,000339	0,02	-7,236415201
4	$\text{Be}^+$ ( $^2\text{S}$ )	$[\text{He}]2s^1$	18s	0,00471	0,07	-14,27739481
5	$\text{B}^+$ ( $^1\text{S}$ )	$[\text{He}]2s^2$	20s	0,00269	0,11	-24,23757518
6	$\text{C}^+$ ( $^2\text{P}$ )	$[\text{He}]2s^2 2p^1$	20s 11p	0,00482	0,15	-37,29222377
7	$\text{N}^+$ ( $^3\text{P}$ )	$[\text{He}]2s^2 2p^2$	20s 11p	0,00835	0,27	-53,88800501
8	$\text{O}^+$ ( $^4\text{S}$ )	$[\text{He}]2s^2 2p^3$	20s 11p	0,01342	0,34	-74,37260568
9	$\text{F}^+$ ( $^3\text{P}$ )	$[\text{He}]2s^2 2p^4$	20s 11p	0,02080	0,41	-98,83172020
10	$\text{Ne}^+$ ( $^2\text{P}$ )	$[\text{He}]2s^2 2p^5$	20s 11p	0,0310	0,58	-127,8178141
11	$\text{Na}^+$ ( $^1\text{S}$ )	$[\text{He}]2s^2 2p^6$	18s 11p	0,0765	0,79	-161,6769626
12	$\text{Mg}^+$ ( $^2\text{S}$ )	$[\text{Ne}]3s^1$	18s 11p	0,2942	1,1	-199,3718097
13	$\text{Al}^+$ ( $^1\text{S}$ )	$[\text{Ne}]3s^2$	18s 13p	0,3162	1,4	-241,6746705
14	$\text{Si}^+$ ( $^2\text{P}$ )	$[\text{Ne}]3s^2 3p^1$	18s 13p	0,4278	1,9	-288,5731311
15	$\text{P}^+$ ( $^3\text{P}$ )	$[\text{Ne}]3s^2 3p^2$	18s 13p	0,4927	2,6	-340,3497759
16	$\text{S}^+$ ( $^4\text{S}$ )	$[\text{Ne}]3s^2 3p^3$	18s 13p	0,5690	3,3	-397,1731828
17	$\text{Cl}^+$ ( $^3\text{P}$ )	$[\text{Ne}]3s^2 3p^4$	18s 13p	0,6719	4,0	-459,0485907
18	$\text{Ar}^+$ ( $^2\text{P}$ )	$[\text{Ne}]3s^2 3p^5$	18s 13p	0,7845	5,2	-526,2745343
19	$\text{K}^+$ ( $^1\text{S}$ )	$[\text{Ne}]3s^2 3p^6$	18s 13p	0,9088	6,7	-599,0175794
20	$\text{Ca}^+$ ( $^2\text{S}$ )	$[\text{Ar}]4s^1$	21s 13p	0,7094	8,7	-676,5700126
21	$\text{Sc}^+$ ( $^3\text{D}$ )	$[\text{Ar}]4s^1 3d^1$	20s 13p 10d	1,1912	10	-759,5391440
22	$\text{Ti}^+$ ( $^4\text{F}$ )	$[\text{Ar}]4s^1 3d^2$	20s 13p 10d	1,3476	12	-848,2034008
23	$\text{V}^+$ ( $^5\text{D}$ )	$[\text{Ar}]4s^0 3d^4$	20s 13p 10d	0,7818	13	-942,6707837
24	$\text{Cr}^+$ ( $^6\text{S}$ )	$[\text{Ar}]4s^0 3d^5$	20s 13p 10d	0,988	15	-1043,139393
25	$\text{Mn}^+$ ( $^7\text{S}$ )	$[\text{Ar}]4s^1 3d^5$	21s 13p 10d	1,328	17	-1149,649383
26	$\text{Fe}^+$ ( $^6\text{D}$ )	$[\text{Ar}]4s^1 3d^6$	20s 13p 10d	2,131	20	-1262,213012
27	$\text{Co}^+$ ( $^3\text{F}$ )	$[\text{Ar}]4s^0 3d^8$	20s 13p 10d	1,291	24	-1381,128750
28	$\text{Ni}^+$ ( $^2\text{D}$ )	$[\text{Ar}]4s^0 3d^9$	20s 13p 10d	1,455	28	-1506,591099
29	$\text{Cu}^+$ ( $^1\text{S}$ )	$[\text{Ar}]4s^0 3d^{10}$	20s 13p 10d	1,628	32	-1638,728242
30	$\text{Zn}^+$ ( $^2\text{S}$ )	$[\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$	20s 13p 10d	3,339	37	-1777,567545
31	$\text{Ga}^+$ ( $^1\text{S}$ )	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10}$	20s 13p 10d	3,502	41	-1923,059722
32	$\text{Ge}^+$ ( $^2\text{P}$ )	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^1$	22s 16p 10d	1,778	45	-2075,086491
33	$\text{As}^+$ ( $^3\text{P}$ )	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^2$	22s 15p 11d	2,357	50	-2233,888335
34	$\text{Se}^+$ ( $^4\text{S}$ )	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^3$	21s 16p 11d	2,133	55	-2399,558574
35	$\text{Br}^+$ ( $^3\text{P}$ )	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^4$	22s 16p 11d	1,654	61	-2572,045211
36	$\text{Kr}^+$ ( $^2\text{P}$ )	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^5$	22s 16p 11d	1,722	69	-2751,567394
37	$\text{Rb}^+$ ( $^1\text{S}$ )	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^6$	21s 16p 11d	2,441	78	-2938,219931
38	$\text{Sr}^+$ ( $^2\text{S}$ )	$[\text{Kr}]5s^1$	23s 16p 11d	2,526	90	-3131,373777
39	$\text{Y}^+$ ( $^1\text{S}$ )	$[\text{Kr}]5s^2$	23s 16p 11d	2,631	110	-3331,472882
40	$\text{Zr}^+$ ( $^4\text{F}$ )	$[\text{Kr}]5s^1 4d^2$	23s 16p 12d	3,578	120	-3538,809305
41	$\text{Nb}^+$ ( $^5\text{D}$ )	$[\text{Kr}]5s^0 4d^4$	22s 16p 13d	2,397	140	-3753,389513
42	$\text{Mo}^+$ ( $^6\text{S}$ )	$[\text{Kr}]5s^0 4d^5$	23s 16p 13d	2,050	160	-3975,333703
43	$\text{Tc}^+$ ( $^7\text{S}$ )	$[\text{Kr}]5s^1 4d^5$	26s 16p 13d	1,858	180	-4204,594360
44	$\text{Ru}^+$ ( $^4\text{F}$ )	$[\text{Kr}]5s^0 4d^7$	25s 16p 13d	1,871	200	-4441,321956
45	$\text{Rh}^+$ ( $^3\text{F}$ )	$[\text{Kr}]5s^0 4d^8$	25s 17p 14d	1,103	230	-4685,664172
46	$\text{Pd}^+$ ( $^2\text{D}$ )	$[\text{Kr}]5s^0 4d^9$	24s 17p 13d	1,809	250	-4937,675930
47	$\text{Ag}^+$ ( $^1\text{S}$ )	$[\text{Kr}]5s^0 4d^{10}$	24s 17p 13d	1,937	280	-5197,481334
48	$\text{Cd}^+$ ( $^2\text{S}$ )	$[\text{Kr}]5s^1 4d^{10}$	25s 16p 14d	2,719	310	-5464,878609
49	$\text{In}^+$ ( $^1\text{S}$ )	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10}$	25s 16p 14d	2,781	330	-5739,978392

**Tabela 5.3 (continuação)**

Z	Íon	Configuração	Nº de GTFs	$\Delta E$ (SOGBSs) <sup>a</sup> (este trabalho)	$\Delta E$ (UGBS) <sup>b</sup> (18s12p11d)	NHF <sup>c</sup>
50	Sn <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>1</sup>	25s 18p 13d	3,722	370	-6022,678323
51	Sb <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>2</sup>	25s 18p 13d	3,694	410	-6313,165941
52	Te <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> S)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>3</sup>	24s 18p 13d	4,562	460	-6611,503394
53	I <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>4</sup>	25s 18p 13d	3,807	510	-6917,627273
54	Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>5</sup>	26s 18p 13d	3,357	580	-7231,708947

<sup>a</sup>Resultados obtidos usando nossos conjuntos de bases Gaussianas *single-optimized* (SOGBSs).

<sup>b</sup>Resultados obtidos usando um conjunto universal de bases Gaussianas (UGBS) (da Silva e Trsic 1996).

<sup>c</sup>Energia total obtida com um método numérico HF (NHF) (Koga e colaboradores 1995).

**Tabela 5.4**

Desvios ( $\Delta E$  - em milihartree) das energias totais do estado fundamental obtidos com os SOGBSs e o UGBS relativas aos valores numéricos HF (em hartree) dos íons negativos de H<sup>-</sup> até I<sup>-</sup>.

Z	Íon	Configuração	Nº de GTFs	$\Delta E$ (SOGBSs) <sup>a</sup> (este trabalho)	$\Delta E$ (UGBS) <sup>b</sup> (18s12p11d)	NHF <sup>c</sup>
1	H <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	1s <sup>2</sup>	18s	0,0000423	0,00068	-0,4879297344
3	Li <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[He]2s <sup>2</sup>	18s	0,009007	0,35	-7,428232061
5	B <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> P)	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	20s 11p	0,00992	1,1	-24,51922137
6	C <sup>-</sup> ( <sup>4</sup> S)	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	20s 11p	0,01559	0,19	-37,70884362
7	N <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> P)	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	20s 11p	0,02919	0,22	-54,32195889
8	O <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> P)	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	20s 11p	0,04663	0,28	-74,78974593
9	F <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	20s 11p	0,06811	0,43	-99,45945391
11	Na <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Ne]3s <sup>2</sup>	19s 14p	0,4727	1,3	-161,8551260
13	Al <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	19s 14p	0,5011	5,1	-241,8782653
14	Si <sup>-</sup> ( <sup>4</sup> S)	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	19s 14p	0,4484	2,7	-288,8896602
15	P <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	19s 14p	0,5044	3,3	-340,6988736
16	S <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> P)	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	19s 14p	0,5547	4,1	-397,5384302
17	Cl <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	19s 14p	0,6080	5,2	-459,5769253
19	K <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Ar]4s <sup>2</sup>	23s 14p	0,6270	10	-599,1619170
21	Sc <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> F)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	23s 14p 10d	0,8139	14	-759,6887738
22	Ti <sup>-</sup> ( <sup>4</sup> F)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	23s 14p 10d	0,9457	17	-848,3725498
23	V <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> D)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>4</sup>	24s 14p 10d	0,8537	20	-942,8631322
24	Cr <sup>-</sup> ( <sup>6</sup> S)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	24s 14p 10d	0,989	24	-1043,337097
25	Mn <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> D)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	24s 14p 12d	0,972	29	-1149,729110
26	Fe <sup>-</sup> ( <sup>4</sup> F)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	24s 14p 11d	1,137	35	-1262,367074
27	Co <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> F)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	24s 15p 12d	0,999	43	-1381,351810
28	Ni <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> D)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>9</sup>	24s 15p 10d	1,476	51	-1506,821133
29	Cu <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	24s 15p 11d	1,320	61	-1638,964145
31	Ga <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>2</sup>	24s 16p 10d	3,609	87	-1923,260381
32	Ge <sup>-</sup> ( <sup>4</sup> S)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup>	24s 17p 10d	1,822	97	-2075,394742
33	As <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>4</sup>	24s 17p 10d	1,757	110	-2234,222940
34	Se <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> P)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>5</sup>	24s 17p 10d	1,666	130	-2399,904726
35	Br <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Kr]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup>	24s 17p 12d	1,304	160	-2572,536273
37	Rb <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Kr]5s <sup>2</sup>	25s 16p 12d	2,814	220	-2938,354900
39	Y <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> F)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	25s 16p 13d	3,906	310	-3331,659116
40	Zr <sup>-</sup> ( <sup>4</sup> F)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>3</sup>	25s 16p 14d	3,354	370	-3538,994500
41	Nb <sup>-</sup> ( <sup>5</sup> D)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>4</sup>	25s 16p 14d	3,508	440	-3753,578216
42	Mo <sup>-</sup> ( <sup>6</sup> S)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>	26s 15p 14d	4,004	510	-3975,526268
43	Tc <sup>-</sup> ( <sup>5</sup> D)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>6</sup>	26s 16p 14d	3,038	600	-4204,764631
44	Ru <sup>-</sup> ( <sup>4</sup> F)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>7</sup>	26s 17p 14d	2,719	690	-4441,528477
45	Rh <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> F)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>8</sup>	26s 17p 14d	2,904	800	-4685,875582
46	Pd <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> D)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4p <sup>9</sup>	26s 17p 14d	3,106	920	-4937,891544
47	Ag <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4p <sup>10</sup>	27s 17p 15d	2,391	1100	-5197,700050
49	In <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>2</sup>	27s 19p 15d	4,010	1400	-5740,175141
50	Sn <sup>-</sup> ( <sup>4</sup> S)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>3</sup>	27s 19p 15d	3,218	1600	-6022,972657
51	Sb <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>4</sup>	27s 19p 15d	3,204	1900	-6313,481518
52	Te <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> P)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>5</sup>	25s 19p 15d	4,234	2100	-6611,827949
53	I <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup>	25s 19p 15d	3,951	2400	-6918,075883

<sup>a</sup>Resultados obtidos usando nossos conjuntos de bases Gaussianas *single optimized* (SOGBSs).

<sup>b</sup>Resultados obtidos usando um conjunto universal de bases Gaussianas (UGBS) (da Silva e Trsic 1996).

<sup>c</sup>Energia total obtida com um método numérico HF (NHF) (Koga e colaboradores 1995).

## 5.2.2 Aplicação do Método Coordenada Geradora Hartree-Fock

### Melhorado

Utiliza-se o método IGCHF (Jorge e de Castro 1999) apresentado no capítulo 3, para gerar TOGBSs (Centoducatte e colaboradores 2001b) para os cátions  $\text{He}^+ - \text{Xe}^+$  e os ânions  $\text{H}^- - \text{I}^-$ . Novamente o fator de escala  $A$  [ver eq.(3.18)] usado em todos os cálculos é igual a 6,0. Deve-se ressaltar que os resultados para os íons da segunda fila da Tabela Periódica foram apresentados no artigo de de Castro e colaboradores (1999).

As tabelas 5.5 e 5.6 resumem respectivamente os desvios dos valores de energias totais HF (Centoducatte e colaboradores 2001b) dos estados fundamentais dos cátions de  $\text{He}^+$  até  $\text{Xe}^+$  e dos ânions de  $\text{H}^-$  até  $\text{I}^-$  em relação aos valores NHF (Koga e colaboradores 1995). Nossos resultados são comparados com aqueles calculados com os SOGBSs apresentados na subseção 5.2.1. Para todos os cátions e ânions estudados, cada SOGBS tem o mesmo tamanho do correspondente TOGBS. A tabela 5.5 mostra que os valores das energias totais obtidas com os TOGBSs são sempre melhores que os correspondentes resultados obtidos com os SOGBSs (Centoducatte e colaboradores 2001a). Desta tabela observa-se que as correspondentes diferenças entre os valores de energia total calculados com os SOGBSs e com os TOGBSs chega a 1,227 milihartree para o  $\text{Ga}^+$ .

As funções de onda HFR de Clementi e Roetti (1974) para os cátions de  $\text{Li}^+$  até  $\text{Xe}^+$  e para os ânions de  $\text{H}^-$  até  $\text{I}^-$  foram melhoradas através de reotimização dos expoentes das STFs (Koga e colaboradores 1993). Para os cátions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^+$ ,  $\text{N}^+ - \text{Ne}^+$  e  $\text{K}^+ - \text{Kr}^+$ , nossos valores de energia são maiores que os resultados obtidos por Koga e colaboradores (1993), que usaram conjuntos de bases de STFs totalmente otimizadas, enquanto que para  $\text{B}^+$ ,  $\text{C}^+$  e  $\text{Rb}^+ - \text{Xe}^+$  o oposto ocorre. A tabela 5.5 mostra que os erros nos valores de energia

computados com os TOGBSSs (Centoducatte e colaboradores 2001b) em relação aos limites HF são sempre menores que 3,434 milihartree.

Para o caso dos íons negativos (tabela 5.6), observa-se que nossos valores de energias totais HF (Centoducatte e colaboradores 2001b) são sempre melhores que aquelas calculadas com os SOGBSSs (Centoducatte e colaboradores 2001a). As diferenças em energia entre as duas aproximações (SOGBSSs e TOGBSSs) chega a 1,388 milihartree para o  $\text{Mo}^-$ . Para os ânions  $\text{H}^-$ ,  $\text{Li}^-$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{K}^-$ - $\text{Br}^-$ , os valores de energia obtidos por Koga e colaboradores (1993), com seus conjuntos de bases de STFs totalmente otimizados, são melhores que aquelas calculadas com nossas TOGBSSs, enquanto que para  $\text{B}^-$ - $\text{O}^-$  e  $\text{Rb}^-$ - $\text{I}^-$  o oposto ocorre. Para todos os ânions estudados aqui as diferenças entre as energias totais calculadas com nossas TOGBSSs e as obtidas com um método NHF (Koga e colaboradores 1995) são sempre menores que 3,263 milihartree.

A precisão conseguida com os TOGBSSs é atribuída ao método IGCHF (Jorge e de Castro 1999), visto que este método tem três seqüências aritméticas independentes para descrever cada simetria s, p, d, ... [ver eq. (3.20)]. Então, torna-se possível descrever independentemente os elétrons internos, intermediários e os mais externos de uma dada simetria. Por outro lado, os SOGBSSs gerados com o método GCHF (Mohallem e colaboradores 1986) têm somente uma seqüência aritmética [ver eq.(3.19)] para descrever as três diferentes regiões de cada simetria atômica. É importante mencionar que para a simetria d de todos os íons da terceira e da quarta filas da Tabela Periódica usamos o mesmo conjunto de expoentes dos SOGBSSs (Centoducatte e colaboradores 2001a), uma vez que não existem expoentes com valores altos para esta simetria, isto é, os elétrons dos orbitais d estão afastados do núcleo. Então, para esses íons, utilizamos o método IGCHF



(Jorge e de Castro 1999) para otimizar somente os parâmetros das GTFs das simetrias s e p.

Todos os cálculos desta subseção foram realizados com uma versão modificada do programa ATOMSCF (Chakravorty e colaboradores 1989). Para todos os íons estudados, repetiu-se o processo de otimização até que os dez algarismos da energia total não se alterassem.

## Tabela 5.5

Desvios ( $\Delta E$  - em milihartree) das energias totais do estado fundamental obtidos com os SOGBS e os TOGBS relativas aos valores numéricos HF (em hartree) dos íons positivos de He<sup>+</sup> até Xe<sup>+</sup>.

Z	Íon	Configuração	Nº de GTFs	$\Delta E$ SOGBS <sup>a</sup>	$\Delta E$ TOGBS <sup>b</sup>	NHF <sup>c</sup>
2	He <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> S)	1s <sup>1</sup>	18s	0,000089	0,000046	-2
3	Li <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> S)	1s <sup>2</sup>	18s	0,000339	0,000242	-7,236415201
4	Be <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> S)	[He]2s <sup>1</sup>	18s	0,00471	0,00325	-14,27739481
5	B <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> S)	[He]2s <sup>2</sup>	20s	0,00269	0,00190	-24,23757518
6	C <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P)	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	20s 11p	0,00482	0,00328	-37,29222377
7	N <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P)	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	20s 11p	0,00835	0,00605	-53,88800501
8	O <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> S)	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	20s 11p	0,01342	0,00933	-74,37260568
9	F <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P)	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	20s 11p	0,02080	0,01522	-98,83172020
10	Ne <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P)	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	20s 11p	0,0310	0,0237	-127,8178141
11	Na <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> S)	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	18s11p	0,0765	0,0484	-161,6769626
12	Mg <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> S)	[Ne]3s <sup>1</sup>	18s11p	0,2942	0,1428	-199,3718097
13	Al <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Ne]3s <sup>2</sup>	18s13p	0,3162	0,2477	-241,6746705
14	Si <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P)	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	18s13p	0,4278	0,3181	-288,5731311
15	P <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	18s13p	0,4927	0,3499	-340,3497759
16	S <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> S)	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	18s13p	0,5690	0,3924	-397,1731828
17	Cl <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	18s13p	0,6719	0,4626	-459,0485907
18	Ar <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P)	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	18s13p	0,7845	0,5957	-526,2745343
19	K <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	18s 13p	0,9088	0,6717	-599,0175794
20	Ca <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> S)	[Ar]4s <sup>1</sup>	21s 13p	0,7094	0,5277	-676,5700126
21	Sc <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> D)	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>1</sup>	20s 13p 10d	1,1912	0,8831	-759,5391440
22	Ti <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> F)	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>2</sup>	20s 13p 10d	1,3476	0,9962	-848,2034008
23	V <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> D)	[Ar]4s <sup>0</sup> 3d <sup>4</sup>	20s 13p 10d	0,7818	0,5504	-942,6707837
24	Cr <sup>+</sup> ( <sup>6</sup> S)	[Ar]4s <sup>0</sup> 3d <sup>5</sup>	20s 13p 10d	0,988,	0,697	-1043,139393
25	Mn <sup>+</sup> ( <sup>7</sup> S)	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	21s 13p 10d	1,328	0,899	-1149,649383
26	Fe <sup>+</sup> ( <sup>6</sup> D)	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>6</sup>	20s 13p 10d	2,131	1,671	-1262,213012
27	Co <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> F)	[Ar]4s <sup>0</sup> 3d <sup>8</sup>	20s 13p 10d	1,291	1,091	-1381,128750
28	Ni <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> D)	[Ar]4s <sup>0</sup> 3d <sup>9</sup>	20s 13p 10d	1,455	1,207	-1506,591099
29	Cu <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Ar]4s <sup>0</sup> 3d <sup>10</sup>	20s 13p 10d	1,628	1,351	-1638,728242
30	Zn <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> S)	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	20s 13p 10d	3,339	2,330	-1777,567545
31	Ga <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	20s 13p 10d	3,502	2,275	-1923,059722
32	Ge <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>1</sup>	22s 16p 10d	1,778	1,196	-2075,086491
33	As <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>2</sup>	22s 15p 11d	2,357	1,715	-2233,888335
34	Se <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> S)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup>	21s 16p 11d	2,133	1,327	-2399,558574
35	Br <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>4</sup>	22s 16p 11d	1,654	1,142	-2572,045211
36	Kr <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>5</sup>	22s 16p 11d	1,722	1,196	-2751,567394
37	Rb <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup>	21s 16p 11d	2,441	1,635	-2938,219931
38	Sr <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> S)	[Kr]5s <sup>1</sup>	23s 16p 11d	2,526	1,610	-3131,373777
39	Y <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Kr]5s <sup>2</sup>	23s 16p 11d	2,631	1,571	-3331,472882
40	Zr <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> F)	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>2</sup>	23s 16p 12d	3,578	2,676	-3538,809305
41	Nb <sup>+</sup> ( <sup>5</sup> D)	[Kr]5s <sup>0</sup> 4d <sup>4</sup>	22s 16p 13d	2,397	1,968	-3753,389513
42	Mo <sup>+</sup> ( <sup>6</sup> S)	[Kr]5s <sup>0</sup> 4d <sup>5</sup>	23s 16p 13d	2,050	1,434	-3975,333703
43	Tc <sup>+</sup> ( <sup>7</sup> S)	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>5</sup>	26s 16p 13d	1,858	1,371	-4204,594360
44	Ru <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> F)	[Kr]5s <sup>0</sup> 4d <sup>7</sup>	25s 16p 13d	1,871	1,548	-4441,321956
45	Rh <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> F)	[Kr]5s <sup>0</sup> 4d <sup>8</sup>	25s 17p 14d	1,103	0,861	-4685,664172
46	Pd <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> D)	[Kr]5s <sup>0</sup> 4d <sup>9</sup>	24s 17p 13d	1,809	1,425	-4937,675930
47	Ag <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Kr]5s <sup>0</sup> 4d <sup>10</sup>	24s 17p 13d	1,937	1,552	-5197,481334
48	Cd <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> S)	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>10</sup>	25s 16p 14d	2,719	2,083	-5464,878609
49	In <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>	25s 16p 14d	2,781	2,119	-5739,978392

**Tabela 5.5 (continuação)**

Z	Íon	Configuração	Nº de GTFs	$\Delta E$ SOGBSs <sup>a</sup>	$\Delta E$ TOGBSs <sup>b</sup>	NHF <sup>c</sup>
50	Sn <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>1</sup>	25s 18p 13d	3,722	3,210	-6022,678323
51	Sb <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>2</sup>	25s 18p 13d	3,694	2,946	-6313,165941
52	Te <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> S)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>3</sup>	24s 18p 13d	4,562	3,433	-6611,503394
53	I <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>4</sup>	25s 18p 13d	3,807	3,229	-6917,627273
54	Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>5</sup>	26s 18p 13d	3,357	2,660	-7231,708947

<sup>a</sup>Resultados obtidos com os conjuntos de bases de Gaussianas *single-optimized* (SOGBSs) (Centoducatte e colaboradores 2001a).

<sup>b</sup>Resultados obtidos com nossos conjuntos de bases de Gaussianas *triple-optimized* (TOGBSs).

<sup>c</sup>Energias totais calculadas com um método numérico HF (NHF) (Koga e colaboradores 1993).

**Tabela 5.6**

Desvios ( $\Delta E$  - milihartree) das energias totais do estado fundamental obtidos com os SOGBS e TOGBS relativos aos valores numéricos HF (em hartree) dos íons negativos de H<sup>-</sup> até I<sup>-</sup>.

Z	Íon	Configuração	Nº de GTFs	$\Delta E$ SOGBS <sup>a</sup>	$\Delta E$ TOGBS <sup>b</sup>	NHF <sup>c</sup>
1	H <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	1s <sup>2</sup>	18s	0,0000423	0,0000215	-0,4879297344
3	Li <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[He]2s <sup>2</sup>	18s	0,009007	0,005040	-7,428232061
5	B <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> P)	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	20s 11p	0,00992	0,00674	-24,51922137
6	C <sup>-</sup> ( <sup>4</sup> S)	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	20s 11p	0,01559	0,00841	-37,70884362
7	N <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> P)	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	20s 11p	0,02919	0,01823	-54,32195889
8	O <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> P)	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	20s 11p	0,04663	0,03171	-74,78974593
9	F <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	20s 11p	0,06811	0,0499	-99,45945391
11	Na <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Ne] 3s <sup>2</sup>	18s11p	0,7803	0,5238	-161,8551260
13	Al <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	18s13p	0,8966	0,5755	-241,8782653
14	Si <sup>-</sup> ( <sup>4</sup> S)	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	18s13p	0,8009	0,4838	-288,8896602
15	P <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup> <sup>34</sup>	18s13p	0,9195	0,6894	-340,6988736
16	S <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> P)	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	18s13p	1,0270	0,7579	-397,5384302
17	Cl <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	18s13p	1,1392	0,7902	-459,5769253
19	K <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Ar]4s <sup>2</sup>	23s 14p	0,6270	0,4958	-599,1619170
21	Sc <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> F)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	23s 14p 10d	0,8139	0,6434	-759,6887738
22	Ti <sup>-</sup> ( <sup>4</sup> F)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	23s 14p 10d	0,9457	0,7699	-848,3725498
23	V <sup>-</sup> ( <sup>5</sup> D)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>4</sup>	24s 14p 10d	0,8537	0,5543	-942,8631322
24	Cr <sup>-</sup> ( <sup>6</sup> S)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	24s 14p 10d	0,989	0,641	-1043,337097
25	Mn <sup>-</sup> ( <sup>5</sup> D)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	24s 14p 12d	0,972	0,586	-1149,729110
26	Fe <sup>-</sup> ( <sup>4</sup> F)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	24s 14p 11d	1,137	0,717	-1262,367074
27	Co <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> F)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	24s 15p 12d	0,999	0,591	-1381,351810
28	Ni <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> D)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>9</sup>	24s 15p 10d	1,476	0,968	-1506,821133
29	Cu <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	24s 15p 11d	1,320	0,787	-1638,964145
31	Ga <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>2</sup>	24s 16p 10d	3,609	3,152	-1923,260381
32	Ge <sup>-</sup> ( <sup>4</sup> S)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup>	24s 17p 10d	1,822	1,565	-2075,394742
33	As <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>4</sup>	24s 17p 10d	1,757	1,504	-2234,222940
34	Se <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> P)	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>5</sup>	24s 17p 10d	1,666	1,225	-2399,904726
35	Br <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Kr]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup>	24s 17p 12d	1,304	0,875	-2572,536273
37	Rb <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Kr]5s <sup>2</sup>	25s 16p 12d	2,814	2,053	-2938,354900
39	Y <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> F)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	25s 16p 13d	3,906	3,007	-3331,659116
40	Zr <sup>-</sup> ( <sup>4</sup> F)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>3</sup>	25s 16p 14d	3,354	2,406	-3538,994500
41	Nb <sup>-</sup> ( <sup>5</sup> D)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>4</sup>	25s 16p 14d	3,508	2,521	-3753,578216
42	Mo <sup>-</sup> ( <sup>6</sup> S)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>	26s 15p 14d	4,004	2,616	-3975,526268
43	Tc <sup>-</sup> ( <sup>5</sup> D)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>6</sup>	26s 16p 14d	3,038	2,435	-4204,764631
44	Ru <sup>-</sup> ( <sup>4</sup> F)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>7</sup>	26s 17p 14d	2,719	2,209	-4441,528477
45	Rh <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> F)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>8</sup>	26s 17p 14d	2,904	2,361	-4685,875582
46	Pd <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> D)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4p <sup>9</sup>	26s 17p 14d	3,106	2,451	-4937,891544
47	Ag <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4p <sup>10</sup>	27s 17p 15d	2,391	1,861	-5197,700050
49	In <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>2</sup>	27s 19p 15d	4,010	2,648	-5740,175141
50	Sn <sup>-</sup> ( <sup>4</sup> S)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>3</sup>	27s 19p 15d	3,218	1,839	-6022,972657
51	Sb <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> P)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>4</sup>	27s 19p 15d	3,204	2,472	-6313,481518
52	Te <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> P)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>5</sup>	25s 19p 15d	4,234	3,262	-6611,827949
53	I <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S)	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup>	25s 19p 15d	3,951	3,230	-6918,075883

<sup>a</sup>Resultados obtidos com conjuntos de bases de Gaussianas *single-optimized* (SOGBSs) (Centoducatte e

colaboradores 2001a).

<sup>b</sup>Resultados obtidos com nossos conjuntos de bases de Gaussianas *triple-optimized* (TOGBSs).

<sup>c</sup>Energias totais calculadas com um método numérico HF (NHF) (Koga e colaboradores 1993).

### 5.3 Resultados e Discussões dos Átomos Neutros

Usa-se aqui o método IGCHF (Jorge e de Castro 1999) apresentado no capítulo 3 para calcular as energias dos átomos de K ( $Z=19$ ) até Xe ( $Z=54$ ) (Centoducatte e colaboradores 2001c). Novamente, em todos os cálculos o valor do parâmetro de escala  $A$  [ver eq. (3.18)] é igual a 6,0. Para realizar os cálculos utilizou-se uma versão modificada do programa ATOMSCF (Chakravorty e colaboradores 1989). Para cada átomo estudado, repetiu-se o processo de otimização até que os dez algarismos da energia total não se modificassem.

A tabela 5.7 mostra as energias totais HF dos estados fundamentais (em hartree) do K–Xe determinadas com os SOGBSs (Centoducatte e colaboradores 2001c), com os TOGBSs (Centoducatte e colaboradores 2001c), e com um método NHF (Koga e colaboradores 1995). Com o propósito de comparar os valores de energia calculados com os métodos GCHF (Mohallem e colaboradores 1986) e IGCHF (Jorge e de Castro 1999), escolhemos conjuntos de bases de GTFs de mesmo tamanho (ver quinta coluna da tabela 5.7). Desta tabela nota-se que, para todos átomos aqui estudados, nossos resultados são sempre mais estáveis que aqueles obtidos com os SOGBSs, e que o maior melhoramento de energia é de 2.755 milihartree para o In. Além disso, os erros nos valores de energia obtidos com nossos TOGBSs (Centoducatte e colaboradores 2001c) em relação aos limites HF são sempre menores que 6,004 milihartree.

Atribui-se o bom desempenho dos TOGBSs à técnica de ID segmentada do método IGCHF (Jorge e de Castro 1999) (ver a discussão sobre SOGBSs e TOGBSs apresentada no penúltimo parágrafo da subseção 5.2.2). Novamente, para a simetria  $d$  de todos os átomos da terceira e da quarta filas da tabela periódica usamos o mesmo conjunto de expoentes dos SOGBSs, uma vez que não existem expoentes com valores numéricos altos

para esta simetria. Logo, para esses átomos, otimizamos somente os expoentes das GTFs das simetrias s e p com o método IGCHF (Jorge e de Castro 1999).

As funções de onda HFR de Clementi e Roetti (1974) dos átomos de He até Xe, usadas extensivamente por outros autores, foram melhoradas através de reotimização dos expoentes das STFs (Koga e colaboradores 1993). Para a terceira linha da Tabela Periódica e para os átomos Te e I, os valores de energias obtidos com nossos TOGBSSs são maiores que aquelas obtidas com os conjuntos de bases totalmente otimizados de STFs (Koga e colaboradores 1993), enquanto que para os átomos de Rb até Sb e para o Xe ocorreu o oposto.

**Tabela 5.7**

Energias totais HF dos estados fundamentais (sinal trocado - em hartree) dos átomos de K (Z=19) até Xe (Z=54).

Z	Átomo	Configuração	Estado	Nº de GTFs	SOGBS <sup>a</sup>	TOGBS <sup>b</sup>	NHF <sup>c</sup>
19	K	[Ar]4s(1)	<sup>2</sup> S	20s13p	599,1634498	599,1637621	599,1647865
20	Ca	[Ar]4s(2)	<sup>1</sup> S	21s13p	676,7572344	676,7574308	676,7581857
21	Sc	[Ar]4s(2)3d(1)	<sup>2</sup> D	20s13p10d	759,7341836	759,7344920	759,7357178
22	Ti	[Ar]4s(2)3d(2)	<sup>3</sup> F	20s13p10d	848,4042367	848,4045829	848,4059967
23	V	[Ar]4s(2)3d(3)	<sup>4</sup> F	20s13p10d	942,8823196	942,8827138	942,8843374
24	Cr	[Ar]4s(1)3d(5)	<sup>7</sup> S	20s13p10d	1043,353979	1043,354417	1043,356376
25	Mn	[Ar]4s(2)3d(5)	<sup>6</sup> S	20s13p10d	1149,863619	1149,864140	1149,866251
26	Fe	[Ar]4s(2)3d(6)	<sup>5</sup> D	20s13p10d	1262,440683	1262,441281	1262,443665
27	Co	[Ar]4s(2)3d(7)	<sup>4</sup> F	20s13p10d	1381,411190	1381,411892	1381,414553
28	Ni	[Ar]4s(2)3d(8)	<sup>3</sup> F	20s13p10d	1506,867139	1506,867924	1506,870908
29	Cu	[Ar]4s(1)3d(10)	<sup>2</sup> S	20s13p10d	1638,959169	1638,959737	1638,963742
30	Zn	[Ar]4s(2)3d(10)	<sup>1</sup> S	20s13p10d	1777,843481	1777,844486	1777,848116
31	Ga	[Ar]4s(2)3d(10)4p(1)	<sup>2</sup> P	22s13p10d	1923,255079	1923,255897	1923,261009
32	Ge	[Ar]4s(2)3d(10)4p(2)	<sup>3</sup> P	22s14p9d	2075,353405	2075,353937	2075,359733
33	As	[Ar]4s(2)3d(10)4p(3)	<sup>4</sup> S	22s14p9d	2234,232429	2234,233196	2234,238654
34	Se	[Ar]4s(2)3d(10)4p(4)	<sup>3</sup> P	22s14p9d	2399,861092	2399,861947	2399,867611
35	Br	[Ar]4s(2)3d(10)4p(5)	<sup>2</sup> P	22s14p9d	2572,434622	2572,435361	2572,441332
36	Kr	[Ar]3s(2)3d(10)4p(6)	<sup>1</sup> S	22s14p9d	2752,048102	2752,048974	2752,054977
37	Rb	[Kr]5s(1)	<sup>2</sup> S	22s16p11d	2938,352546	2938,354572	2938,357453
38	Sr	[Kr]5s(2)	<sup>1</sup> S	23s16p11d	3131,542302	3131,543184	3131,545686
39	Y	[Kr]5s(2)4d(1)	<sup>2</sup> D	24s16p12d	3331,680503	3331,681381	3331,684169
40	Zr	[Kr]5s(2)4d(2)	<sup>3</sup> F	24s16p13d	3538,992004	3538,992932	3538,995064
41	Nb	[Kr]5s(1)4d(4)	<sup>6</sup> D	23s16p13d	3753,593465	3753,594463	3753,597727
42	Mo	[Kr]5s(1)4d(5)	<sup>7</sup> S	23s16p13d	3975,545002	3975,545938	3975,549499
43	Tc	[Kr]5s(2)4d(5)	<sup>6</sup> S	26s16p13d	4204,786484	4204,786870	4204,788736
44	Ru	[Kr]5s(1)4d(7)	<sup>5</sup> F	25s16p13d	4441,536271	4441,536892	4441,539487
45	Rh	[Kr]5s(1)4d(8)	<sup>4</sup> F	25s17p14d	4685,878637	4685,879442	4685,881703
46	Pd	[Kr]4d(10)	<sup>1</sup> S	24s17p13d	4937,918470	4937,918880	4937,921023
47	Ag	[Kr]5s(1)4d(10)	<sup>2</sup> S	25s17p13d	5197,695075	5197,695718	5197,698472
48	Cd	[Kr]5s(2)4d(10)	<sup>1</sup> S	25s16p14d	5465,129785	5465,130626	5465,133141
49	In	[Kr]5s(2)4d(10)5p(1)	<sup>2</sup> P	25s17p14d	5740,161728	5740,164483	5740,169154
50	Sn	[Kr]5s(2)4d(10)5p(2)	<sup>3</sup> P	25s18p13d	6022,926898	6022,927864	6022,931694
51	Sb	[Kr]5s(2)4d(10)5p(3)	<sup>4</sup> S	25s18p13d	6313,480742	6313,481591	6313,485319
52	Te	[Kr]5s(2)4d(10)5p(4)	<sup>3</sup> P	24s18p13d	6611,778554	6611,779850	6611,784058
53	I	[Kr]5s(2)4d(10)5p(5)	<sup>2</sup> P	25s18p13d	6917,976264	6917,977047	6917,980895
54	Xe	[Kr]5s(2)4d(10)5p(6)	<sup>1</sup> S	26s18p13d	7232,134224	7232,135150	7232,138363

<sup>a</sup> Energias totais HF obtidas com conjuntos de bases Gaussianas *single-optimized* (SOGBSs) (Centoducatte e colaboradores 2001c).

<sup>b</sup> Energias totais HF obtidas com nossos conjuntos de bases Gaussianas *triple-optimized* (TOGBSs).

<sup>c</sup> Energias totais calculadas com um método numérico HF (Koga e colaboradores 1995).

## **Capítulo 6**

# **Resultados e Discussões das Moléculas de H<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub> e LiH**



## 6.1 Introdução

Neste capítulo, aplica-se o método MIGCHF para estudar estruturas eletrônicas das moléculas  $H_2$ ,  $Li_2$  e  $LiH$ . Comparam-se nossos valores de energias totais HF dessas moléculas diatômicas com os resultados obtidos com o método MGCHF original (da Costa e colaboradores 1991), com um conjunto de bases igualmente temperada (Wells e Wilson 1989) e, também, com um método NHF (Laaksonen e colaboradores 1984). Além disso, comparam-se nossos resultados de algumas propriedades físicas com os correspondentes valores obtidos através de outros métodos.

## 6.2 Bases de Funções Gaussianas Centradas em Átomos

Inicialmente geramos conjuntos de bases de GTFs para as moléculas de  $H_2$  e  $Li_2$  usando somente as simetrias atômicas que contribuem para o estado fundamental dos átomos de H e Li, isto é, usando a eq. (4.7) geramos um conjunto de base arbitrário (20s) para cada molécula (ver tabelas 6.1 e 6.2). Em seguida otimizamos o conjunto de bases de cada molécula e a seguir adicionamos funções de polarização de simetrias p, d, f. Como as funções de polarização têm caráter difuso, usa-se somente uma seqüência aritmética da eq. (4.7) para gerar essas funções. Além disso, cada conjunto de funções de polarização de simetria  $l \geq 1$  ( $l$  é o número quântico de momento angular) é gerado a partir do menor expoente da simetria  $l-1$ . Finalmente, pesquisa-se a necessidade de adicionar mais funções

de simetrias s, p, d e f para melhorar o resultado da energia total HF. Para LiH, iniciamos com os conjuntos de bases 20s9p4d4f e 20s11p6d1f das moléculas de H<sub>2</sub> e de Li<sub>2</sub>, respectivamente (ver tabelas 6.1 e 6.2). Então, reotimizamos estes conjuntos de bases para a molécula LiH e, finalmente, adicionamos mais funções de simetrias s, p, d, e f quando necessário para melhorar o valor da energia total. Os conjuntos de bases menores desta molécula (LiH) são subconjuntos dos conjuntos 21s11p6d1f (para o Li) e 20s9p4d4f (para o H) (ver tabela 6.6), que não foram reotimizados.

Resumindo, os expoentes de nossas GTFs centrados nos átomos são gerados usando as eqs. (4.5) e (4.7). Em todos os cálculos realizados neste capítulo o parâmetro de escala, A, que aparece na eq. (4.5) é considerado igual a 6.0. Para H<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>, e LiH, os ótimos parâmetros de discretização usados para gerar nossos conjuntos de bases são mostrados nas tabelas 6.1, 6.2, e 6.3 (Jorge e colaboradores 2000), respectivamente. Usamos apenas quatro decimais na otimização dos parâmetros de discretização, embora cálculos de energia tenham uma precisão de 10<sup>-9</sup>.

### 6.3 Resultados e Discussões

Usando seqüências de GTFs primitivas centradas em átomos calculamos as energias totais HF dos estados fundamentais das moléculas diatômicas H<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>, e LiH com as respectivas distâncias internucleares 1,400, 5,051, e 3,015 a.u.. O programa GAMESS (Schmidt e colaboradores 1993) e um computador Pentium II 300 MHz foram utilizados nos cálculos.

Na tabela 6.4 apresentam-se os valores das energias totais ( $E_0$ , em hartree) para a molécula de  $H_2$  calculados com vários conjuntos de bases ordenados de forma crescente. Comparam-se nossos resultados (Jorge e colaboradores 2000) com aqueles obtidos com o método MGCHF original (da Costa e colaboradores 1991), com conjuntos de bases igualmente temperadas (Wells e Wilson 1989) e com um método NHF (Laaksonen e colaboradores 1984). Os expoentes de nossas GTFs são obtidos a partir dos parâmetros de discretização mostrados na tabela 6.1.

Da tabela 6.4 (molécula de  $H_2$ ) verifica-se que somente dois conjuntos de bases (20s e 20s9p4d) gerados com o método MIGCHF dão energias piores aos correspondentes valores calculados com conjunto de bases maiores 23s e 23s9p4d (da Costa e colaboradores 1992 e Wells e Wilson 1989). O valor da energia (-1,133629409 hartree) calculado com nossa base 20s9p4d4f (Jorge e colaboradores 2000) é mais estável que aqueles obtidos com as bases (23s9p4d4f) geradas com o método MGCHF original (-1,133629397 hartree) e com a fórmula igualmente temperada (-1,133629366 hartree). Além disso, a energia obtida com nossa base 21s10p5d4f (Jorge e colaboradores 2000) é melhor que as energias calculadas com bases igualmente temperadas maiores 23s9p4d4f2g1h e 30s15p5d4f (Wells e Wilson 1989). As principais razões para a melhor performance do método MIGCHF em comparação a bases igualmente temperadas geradas por Wells e Wilson (1989) para a molécula de  $H_2$  são: *i*) o método MIGCHF tem três seqüências aritméticas independentes para descrever cada simetria (simetria s neste caso) que contribue para os estados fundamentais dos átomos presentes na molécula. Portanto, para cada simetria, pode-se descrever independentemente os elétrons próximos, intermediários e mais afastados dos núcleos. Recordamos que a contribuição dos elétrons da simetria s para a energia total é mais importante que os elétrons das outras simetrias.

Por outro lado a fórmula igualmente temperada tem apenas uma seqüência geométrica para descrever as diferentes regiões dessas simetrias. Esta é também a razão das energias calculadas por nós serem melhores que as obtidas pelo método MGCHF original (da Costa e colaboradores 1991). *ii*) Wells e Wilson (1989) consideraram os expoentes das funções de bases com número quântico de momento angular  $l$  maior que zero, sendo um subconjunto dos expoentes de  $l = 0$ . Além disso, estes autores consideram os expoentes das funções da simetria de número quântico de momento angular  $l + 1$  como sendo um subconjunto dos expoentes da simetria de número quântico de momento angular  $l$ . Por outro lado, otimizamos os expoentes dos orbitais de todos números quânticos de momento angular  $l$ . Um procedimento similar ao nosso foi utilizado por da Costa e colaboradores (1991) com o método MGCHF. Nosso maior conjunto de base (22s13p7d5f) (Jorge e colaboradores 2000) para a molécula  $H_2$  dá uma diferença de  $2 \times 10^{-2}$   $\mu$ hartree ( $1 \mu$ hartree =  $10^{-6}$  hartree) em relação a energia NHF apresentada por Laaksonen e colaboradores (1983).

Deve-se ressaltar que da Costa e colaboradores (1991) não calcularam a energia total (-1,133629570 hartree) da molécula de  $H_2$  usando a base 33s16p6d4f, porque esta base contém 278 funções, superando a capacidade da versão do programa para o VAX que tinham (255 funções); eles estimaram a contribuição 4f na diferença entre os cálculos de 23s9p4d e 23s9p4d4f. Usando a base 33s16p6d4f de da Costa e colaboradores (1991) e o método MGCHF encontramos (com o programa GAMESS) que esta base não é totalmente linearmente independente. Portanto, a energia total estimada por da Costa e colaboradores (1991) é uma aproximação grosseira.

Recentemente, um conjunto de base universal altamente preciso para estudar estruturas eletrônicas moleculares e para calcular energia de correlação de segunda ordem foi desenvolvido por Moncrieff e Wilson (1994 e 1998). Estes autores geraram funções de

onda altamente precisas de GTFs centradas em átomos e no centro das ligações químicas e a partir destas funções de ondas calcularam algumas propriedades físicas das moléculas diatômicas  $N_2$ , CO, BF,  $NO^+$  e CN (estamos gerando funções de onda para estas moléculas).

Os resultados de  $E_0$  (em hartree) para  $Li_2$  calculados com vários conjuntos de bases gerados com os métodos MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) e MGCHF original (da Costa e colaboradores 1991) são mostrados na tabela 6.5. Esta tabela também apresenta valores NHF calculados por Sundholm e colaboradores (1985). Desta tabela observa-se que as energias totais HF obtidas com nossos conjuntos de bases Gaussianas (exceto para 20s11p) são sempre melhores que as correspondentes calculadas com conjuntos de bases maiores geradas com o método MGCHF. Atribui-se a boa performance de nossos conjuntos de bases ao método MIGCHF (ver discussões prévias apresentadas para a molécula de  $H_2$ ). A energia calculada com nossa maior base 25s11p7d2f (Jorge e colaboradores 2000) difere cerca de 1  $\mu$ hartree do valor obtido com um método NHF (Sundholm e colaboradores 1985). Os parâmetros de discretização de  $Li_2$  são mostrados na tabela 6.2.

A tabela 6.6 apresenta os valores de  $E_0$  (em hartree) para LiH obtidos com conjuntos de bases gerados pelos métodos MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) e MGCHF (da Costa e colaboradores 1991), e com um método NHF (Laaksonen e colaboradores 1984). Novamente, desta tabela, observa-se que a energia obtida com nosso conjunto de bases 21s11p6d1f para o Li e 20s9p4d4f para o H é melhor que a obtida com o conjunto de bases 23s11p6d4f para o Li e 23s11p6d1f para o H gerados com o método MGCHF (da Costa e colaboradores 1991). Chamamos atenção para o fato de que o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) em geral produz melhores valores de energia com

bases menores (ver discussões prévias apresentadas para  $H_2$ ). A razão de bases menores (subconjuntos de 21s11p6d1f para o Li e 20s9p4d4f para o H) darem piores valores de energia que as correspondentes obtidas com o método MGCHF, é que ao removermos gradualmente funções de polarização do maior conjunto de bases não reotimizamos os conjuntos de bases menores. A diferença entre as energias calculadas com nosso maior conjunto de base e o com um método NHF (Laaksonen e colaboradores 1984) é cerca de  $4 \times 10^{-1}$   $\mu$ hartree (Jorge e colaboradores 2000).

Para as moléculas  $H_2$ ,  $Li_2$  e  $LiH$ , a tabela 6.7 mostra nossos resultados (em a.u.) de momentos de dipolo ( $\mu$ ), quadrupolo ( $Q_{zz}$ ) e octopolo ( $O_{zzz}$ ) elétricos calculados em relação ao centro de massa, de campos elétricos ( $E$ ), gradiente de campos elétricos ( $q_{zz}$ ), potenciais ( $1/r$ ) e densidade de elétrons ( $\rho$ ) calculados em relação aos núcleos. Comparam-se estes resultados com outros encontrados na literatura. Os símbolos  $Q_{zz}$  e  $q_{zz}$  representam as componentes  $zz$  dos tensores momento de quadrupolo e gradiente de campo elétrico, respectivamente, e  $O_{zzz}$  representa a componente  $zzz$  do tensor momento de octopolo. As expressões destas grandezas físicas e uma extensiva discussão das mesmas são apresentadas por Náráy-Szabó e colaboradores (1987). Para todas as propriedades calculadas das moléculas de  $H_2$ ,  $Li_2$  e  $LiH$ , usamos nossos conjuntos de bases maiores e as distâncias internucleares apresentadas nas tabelas 6.4, 6.5, e 6.6, respectivamente. O nosso valor de momento de dipolo elétrico para  $LiH$  está em boa concordância com o valor NHF (Laaksonen e colaboradores 1983). Para  $H_2$  e  $Li_2$ , nossos momentos de quadrupolo elétrico e gradientes de campo elétrico também estão em boa concordância com os respectivos resultados NHF (Sundholm e colaboradores 1985 e Pyykkö e colaboradores 1987) e, em geral, estão mais próximos dos resultados NHF do que aqueles obtidos com outros conjuntos de bases (Wells e Wilson 1985, Snyder 1974, Davidson e Feller 1984 e Cade e

colaboradores 1972). Além disso, nossos valores de  $1/r$  para  $H_2$  e  $Li_2$  são iguais aos correspondentes calculados com métodos NHF (Sundholm e colaboradores 1985 e Pyykkö e colaboradores 1987). Finalmente, os valores de  $\rho$  calculados com o método MIGCHF para as moléculas  $H_2$  e  $Li_2$  estão em boa concordância com os resultados NHF (Sundholm e colaboradores 1985 e Pyykkö e colaboradores 1987).

**Tabela 6.1**Parâmetros de discretização otimizados\* para a molécula de H<sub>2</sub>.

N <sub>Hp</sub>	Simetria	Nº de GTFs	$\Omega_{Hp}^{\min}$	$\Omega'_{Hp}^{\min}$	$\Omega''_{Hp}^{\min}$	$\Delta\Omega_{Hp}$	$\Delta\Omega'_{Hp}$	$\Delta\Omega''_{Hp}$
20	S	15	-0,6379			0,1149		
		3		-1,3049			0,1611	
		2			-1,5432			0,1737
21	S	15	-0,6379			0,1149		
		3		-1,3049			0,1611	
		3			-1,5432			0,1737
22	S	15	-0,6379			0,1149		
		3		-1,3049			0,1611	
		4			-1,5432			0,1737
9	P	9	-0,3194			0,1043		
10	P	10	-0,3194			0,1043		
11	P	11	-0,3194			0,1043		
13	P	13	-0,4237			0,1043		
4	D	4	-0,1765			0,1253		
5	D	5	-0,1765			0,1253		
6	D	6	-0,1765			0,1253		
7	D	7	-0,3018			0,1253		
4	F	4	-0,4000			0,1999		
5	F	5				0,1999		

Para a simetria s, a primeira, a segunda, e a terceira linhas da terceira coluna dão o número de GTFs e os parâmetros de discretização para a primeira, segunda, e terceira seqüência aritmética da eq. (4.7). Para as simetrias p, d e f, cada linha dá o número de GTFs e os parâmetros de discretização para uma seqüência aritmética da eq. (4.7).

**Tabela 6.2**Parâmetros de discretização otimizados\* para a molécula de Li<sub>2</sub>.

N <sub>Lip</sub>	Simetria	Nº de GTFs	$\Omega_{Lip}^{\min}$	$\Omega'_{Lip}^{\min}$	$\Omega''_{Lip}^{\min}$	$\Delta\Omega_{Lip}$	$\Delta\Omega'_{Lip}$	$\Delta\Omega''_{Lip}$
20	S	13	-0,6361			0,1355		
		3		-0,6225			0,1370	
		4			-0,5146			0,1370
23	S	13	-0,6361			0,1355		
		5		-0,8965			0,1370	
		5			-0,5146			0,1370
25	S	13	-0,6361			0,1355		
		5		-0,8965			0,1370	
		7			-0,9256			0,1370
11	P	11	-0,6118			0,1234		
6	D	6	-0,6904			0,1462		
7	D	7	-0,6904			0,1462		
1	F	1	-0,2170					
2	F	2	-0,3651			0,1481		

Para a simetria s, a primeira, a segunda, e a terceira linhas da terceira coluna dão o número de GTFs e os parâmetros de discretização para a primeira, segunda, e terceira seqüência aritmética da eq. (4.7). Para as simetrias p, d e f, cada linha dá o número de GTFs e os parâmetros de discretização para uma seqüência aritmética da eq. (4.7).



**Tabela 6.3**

Parâmetros de discretização otimizados\* para a molécula de LiH.

Átomo	$N_{np}$	Simetria	Nº de GTFs	$\Omega_{np}^{\min}$	$\Omega_{np}^{\prime\min}$	$\Omega_{np}^{\prime\prime\min}$	$\Delta\Omega_{np}$	$\Delta\Omega'_{np}$	$\Delta\Omega''_{np}$
Li	21	S	13	-0,5006			0,1355		
			4		-0,6225			0,1370	
			4			-0,6516			0,1370
	24	S	14	-0,4873			0,1241		
			4		-0,6225			0,1370	
			6			-0,9256			0,1370
	25	S	14	-0,4873			0,1241		
			4		-0,6225			0,1370	
			7			-0,9256			0,1370
	11	P	11	-0,4885			0,1234		
	12	P	12	-0,6118			0,1234		
	6	D	6	-0,5477			0,1497		
	8	D	8	-0,6974			0,1497		
1	F	1	-0,0615						
2	F	2	-0,0615			0,1581			
H	20	S	15	-0,6374			0,1149		
			3		-0,6305			0,1179	
			2			-0,4248			0,1184
	9	P	9	-0,3194			0,1043		
	4	D	4	-0,2439			0,1605		
	4	F	4	-0,4293			0,2096		

\*Para a simetria s, a primeira, a segunda, e a terceira linhas da terceira coluna dão o número de GTFs e os parâmetros de discretização para a primeira, segunda, e terceira seqüência aritmética da eq. (4.7). Para as simetrias p, d e f, cada linha dá o número de GTFs e os parâmetros de discretização para uma seqüência aritmética da eq. (4.7).

### Tabela 6.4

Energias totais HF ( $E_0$  - em hartree) do estado fundamental da molécula  $H_2$ .  
A distância internuclear é 1,400 a.u..

Conjunto de Bases	$E_0$ (este trabalho)	$E_0$ (da Costa e colab, 1991)	$E_0$ (Wells e Wilson 1989)
20s	-1,128541016	-	-
23s	-	-1,128542220	-1,128542094
23s9p	-	-1,133571853	-1,133571746
20s9p	-1,133572020	-	-
20s9p4d	-1,133628354	-	-
23s9p4d	-	-1,133628466	-1,133628387
23s9p4d4f	-	-1,133629397	-1,133629366
20s9p4d4f	-1,133629409	-	-
23s9p4d4f2g1h	-	-	-1,133629366
30s15p5d4f <sup>a</sup>	-	-	-1,13362948
21s10p5d4f	-1,133629514	-	-
21s11p6d4f	-1,133629538	-	-
22s13p7d5f	-1,133629548	-	-
33s16p6d4f <sup>b</sup>	-	-1,133629570	-
NHF [13]	-1,13362957	-	-

<sup>a</sup>A contribuição 4f é estimada da diferença de energias calculadas com as bases 23s9p4d e 23s9p4d4f (Wells e Wilson 1989).

<sup>b</sup>A contribuição 4f é estimada da diferença de energias calculadas com as bases 23s9p4d e 23s9p4d4f (da Costa e colaboradores 1991).

### Tabela 6.5

Energias totais HF ( $E_0$  - em hartree) do estado fundamental da molécula  $Li_2$ .  
A distância internuclear é 5,051 a.u..

Conjunto de Bases	$E_0$ (este trabalho)	$E_0$ (da Costa e colab, 1991)
20s	-14,8613561	-
20s11p	-14,8714608	-
23s11p	-	-14,8714650
23s11p6d	-	-14,8715587
20s11p6d	-14,8715588	-
23s11p6d2f	-	-14,8715602
20s11p6d1f	-14,8715608	-
23s11p6d2f	-14,8715612	-
25s11p7d2f	-14,8715615	-
NHF [14]	-14,871563	-

## Tabela 6.6

Energias totais HF ( $E_0$  - em hartree) do estado fundamental da molécula LiH.  
A distância internuclear é 3,015 a.u..

Conjunto de Bases	$E_0$ (este trabalho)	$E_0$ (da Costa e colab, 1991)
21s de Li	-	-
20s de H	-7,971831332	-
23s de Li e H	-	-7,971851679
21s11p de Li	-	-
20s9p de H	-7,987166334	-
23s11p de Li e H	-	-7,987172545
21s11p6d de Li	-	-
20s9p4d de H	-7,987348184	-
23s11p6d de Li e H	-	-7,987348220
23s11p6d4f de Li	-	-
23s11p6d1f de H	-	-7,987351678
21s11p6d1f de Li	-	-
20s9p4d4f de H	-7,987351690	-
24s11p6d2f de Li	-	-
20s9p4d4f de H	-7,987351899	-
25s12p8d2f de Li	-	-
20s9p4d4f de H	-7,987352041	-
NHF [15]	-7,9873524	-

**Tabela 6.7**

Momentos de dipolo ( $\mu$ ), quadrupolo ( $Q_{zz}$ ), e octopolo ( $O_{zzz}$ ) elétrico, campo elétrico ( $E$ ), gradiente de campo elétrico ( $q_{zz}$ ), potencial ( $1/r$ ) e densidade de elétron ( $\rho$ ) das moléculas de  $H_2$ ,  $Li_2$ , e  $LiH$ . Os símbolos  $Q_{zz}$  e  $q_{zz}$  representam componentes  $zz$  dos tensores momento de quadrupolo e gradiente do campo elétrico, respectivamente.  $O_{zzz}$  é a componente  $zzz$  do tensor momento de octopolo.

Propriedade*	( $H_2$ ) <sup>a</sup>	( $Li_2$ ) <sup>b</sup>	( $LiH$ ) <sup>c</sup>
$\mu$	-	-	2,3618175
	-	-	2,3618105 [15]
	-	-	2,3618056 [10]
$Q_{zz}$	0,4934196	10,6325292	-3,3700569
	0,4934223 [20]	10,632695 [14]	-
	0,4934222 [21]	-	-
$O_{zzz}$	-	-	-6,3276833
$E(Li)$	-	0,001116	0,000387
$E(H)$	0,005385	-	0,001328
$q_{zz}(Li)$	-	-0,004325	0,039996
	-	-0,00428 [14]	-
	-	-0,00999 [24]	-
$q_{zz}(H)$	0,341375	-	-0,052229
	0,341293 [20]	-	-
	0,3416 [22]	-	-
	0,3409 [23]	-	-
$1/r_{Li}$	-	6,336750	-6,078026
	-	6,33675 [14]	-
	-	6,3372 [24]	-
$1/r_H$	1,816298	-	2,228033
	1,816298 [20]	-	-
$\rho(Li)$	-	13,794467	13,769340
	-	13,82518 [14]	-
$\rho(H)$	0,449546	-	0,372933
	0,450039 [20]	-	-

\*Em a. u.

<sup>a</sup>Propriedades calculadas com nosso conjunto de base 22s13p7d5f do H. A distância internuclear é 1,400 a.u..

<sup>b</sup>Propriedades calculadas com nosso conjunto de base 25s11p7d2f do Li. A distância internuclear é 5,051 a.u..

<sup>c</sup>Propriedades calculadas com nosso conjunto de bases 25s12p8d2f e 20s9p4d4f dos átomos de Li e H, respectivamente. A distância internuclear é 3,015 a.u..

## **Capítulo 7**

### **Conclusões**

As energias totais HF calculadas no presente trabalho (Centoducatte e colaboradores 2001a) para os cátions  $\text{He}^+ - \text{Xe}^+$  e ânions  $\text{H}^- - \text{I}^-$  mostram que uma integração numérica cuidadosa das equações de GWHF para cada íon possibilita a geração de bases Gaussianas precisas.

Para todos os íons estudados os SOGBSs gerados aqui (Centoducatte e colaboradores 2001a) podem ser considerados mais precisos que o UGBS de da Silva e Trsic (1989) e competitivos com as bases totalmente otimizadas de STFs de Clementi e Roetti (1974). Além disso, a maior diferença entre nossos valores de energia e os obtidos com um método NHF (Koga e colaboradores 1995) é igual a 4,562 milihartree para o  $\text{Te}^+$ .

Para todos os íons apresentados acima os valores das energias totais HF obtidas com os TOGBSs (Centoducatte e colaboradores 2001b) são sempre melhores que os determinados com SOGBSs (Centoducatte e colaboradores 2001a). Em todos os casos os valores de energia diferem no máximo de 3,433 milihartree daqueles calculados com um método NHF (Koga e colaboradores 1995).

Geramos TOGBSs precisos com método IGCHF (Jorge e de Castro 1999) para os átomos das terceira e quarta filas da Tabela Periódica. Nossas energias totais (Centoducatte e colaboradores 2001c) estão mais próximas dos valores calculados com um método NHF (Koga e colaboradores 1995) que os correspondentes resultados calculados com SOGBSs (Centoducatte e 2001c) de mesmo tamanho. Para os átomos de Rb até Xe, exceto o Te e o I, nossos resultados são melhores que os calculados com conjuntos de bases de STFs totalmente otimizadas (Koga e colaboradores 1995). Os erros nos valores de nossas energias totais não excedem a 6,003 milihartree.

O sucesso dos TOGBSs provém da maior flexibilidade na otimização quando comparados com os SOGBSs. O uso de três seqüências aritméticas independentes na

geração de expoentes permite uma melhor distribuição dos expoentes menores, intermediários e maiores.

Usando a técnica ID desenvolvemos um novo esquema para integrar numericamente as equações de GWHF, que foi denominado de método IMGCHF (Jorge e colaboradores 2000). Neste método, os expoentes das GTFs não são parâmetros otimizados variacionalmente como é usual, mas são gerados a partir da integração das equações GWHF. O presente trabalho mostrou que através de uma integração numérica cuidadosa das equações de GWHF, pode-se obter GTFs primitivas (centradas em átomos) que podem ser usadas em cálculos moleculares HF. A principal vantagem do método apresentado aqui está em produzir melhores valores de energia total que o método MGCHF (da Costa e colaboradores 1991) e que a fórmula igualmente temperada (Wells e Wilson 1989), utilizando conjunto de bases menores. Para  $H_2$ ,  $Li_2$  e  $LiH$  as diferenças entre as energias totais obtidas com nosso conjunto de bases maiores, e as calculadas com um método NHF são sempre menores que  $1,5 \mu\text{hartree}$  (Jorge e colaboradores 2000). Para todas as moléculas estudadas, nossos resultados de algumas propriedades físicas e químicas dessas moléculas estão em boa concordância com os correspondentes valores calculados com um método NHF [Sundholm e colaboradores (1985); Laaksonen e colaboradores (1984) e Pyykkö e colaboradores (1987)].

Resumindo, os resultados obtidos nesta tese mostram que os métodos IGCHF atômico e molecular melhorados são apropriados para calcular estruturas eletrônicas de átomos e moléculas. Portanto, podem ser utilizados na geração de funções de ondas precisas de sistemas atômicos e moleculares.

Como sugestões para trabalhos futuros podemos destacar:

- (i) contração dos GBSs atômicos gerados aqui e, a seguir, adição de funções de polarização para gerar funções de ondas moleculares precisas;
- (ii) utilização do método MIGCHF na geração de GBSs altamente precisos para moléculas pequenas. Deve-se ressaltar que está em andamento cálculos de várias propriedades físicas e químicas das moléculas diatômicas  $N_2$ ,  $BF$ ,  $CO$ ,  $NO^+$  e  $CN^-$ , utilizando o MIGCHF.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahlrichs R e Taylor P R 1981 *J. Chem. Phys.* **78** 315
- Bardo R D e Ruedenberg K 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 5956
- Bardo R D e Ruedenberg K 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 918
- Boys S F 1950 *Proc. R. Soc. A* **200** 542
- Cade P E e Huo W M 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 614
- Cade P E, Sales K D e Wahl A C 1972 quoted in Kahn L R Goddard III W A J. *Chem. Phys.* **56** 2685
- Centoducatte R, Jorge F E e Peixoto L T 2001a *J Mol Structure (Theochem)* **539** 35
- Centoducatte R, Jorge F E e de Castro E V R 2001b *Int. J. Quantum Chem.* **82** 126
- Centoducatte R, de Castro E V R e Jorge F E 2001c *Can. J. Chem.* **79** 121
- Chakravorty S J, Corongiu G, Flores J R, Sonnad V, Clementi E, Carravetta V e Cacelli I 1989 *Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTECC-89*, edited by Clementi E (ESCOM, Leiden )
- Clementi E e Roetti C 1974 *At. Data Nucl. Data Tables* **14** 177
- Custódio R, Goddard J D, Giordan M e Morgon N H 1992a *Can. J. Chem.* **70** 580
- Custódio R, Giordan M, Morgon N H, Goddard J B 1992b *Int. J. Quantum Chem.* **42** 411
- Da Costa H F M, da Silva A B F, Mohallem J R, Simas A M e Trsic M 1991 *Chem. Phys.* **154** 379
- Da Costa H F M, Simas A. M, Smith Jr V H e Trsic M 1992 *Chem. Phys. Lett.* **192** 195
- Da Costa H F M, Mohallem J R e Trsic M 1988 *Química Nova* **11** 41
- Da Costa H F M, Trsic M e Mohallem J R 1987 *Mol. Phys.* **62** 91

- Da Silva A B F, da Costa H F M e Trsic M 1989 *Mol. Phys.* **68** 433
- Da Silva A B F e Trsic M 1996 *Can. J. Chem.* **74** 1526
- Davidson E R e Feller D 1986 *Chem. Rev.* **86** 681
- Davidson E R e Feller D 1984 *Chem. Phys. Lett.* **104** 54
- De Castro E V R e Jorge F E 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 5225
- De Castro E V R, Jorge F E e Pinheiro J C 1999 *Chem. Phys.* **243** 1
- Dewar M J S 1969 *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill, NY
- Diercksen G H F e Wilson S 1983. *Eds Methods in Computational Molecular Physics*, D. Reidel Publishing Company.
- Dunning Jr T H 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 2823
- Fock V 1930 *Z. Physik* **61** 126
- Froese-Fischer C 1997 Wiley, New York, *The Hartree-Fock Method for Atoms*
- Griffin J J e Wheller J A 1957 *Phys. Rev.* **108** 311
- Hartree D R 1928 *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24** 89
- Hill D L e Wheller J A 1953 *Phys. Rev.* **89** 1102
- Hoffman R 1963 *J. Chem. Phys.* **39** 1397
- Huzinaga S 1985 *Comp. Phys. Rep.* **2** 279
- Huzinaga S e Klobukowski M 1985 *Chem. Phys. Lett.* **120** 509
- Huzinaga S, Klobukowski M e Tatewaki H 1985 *Can. J. Chem.* **63** 1812
- Ishikawa Y e Quiney H M 1987 *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **21** 523
- Jorge F E, Centoducatte R e de Castro E V R 2000 *Theor. Chem. ACC* **103** 477
- Jorge F E e de Castro E V R 1999 *Chem. Phys. Lett.* **302** 454
- Jorge F E e Fantin P A 1999 *Chem. Phys.* **233** 1

- Jorge F E e Franco M L 2000 *Chem. Phys.* **253** 21
- Jorge F E e Hosn H M A 2001 *Chem. Phys.* **264** 255
- Jorge F E e Martins R F 1998 *Chem. Phys.* **233** 1
- Jorge F E e Muniz E P 1999 *Int. J. Quantum Chem.* **71** 307
- Jorge F E, de Castro E V R e da Silva A B F 1997a *Chem. Phys* **216** 317
- Jorge F E, de Castro E V R e da Silva A B F 1997b *J. Comp. Chem.* **18** 1565
- Jorge F E, Librelon P R e Canal Neto A 1998 *J. Comp. Chem.* **19** 858
- Koga T, Tatewaki H e Thakkar A J 1993 *Phys. Rev. A* **47** 4510
- Koga T, Watanabe S, Kanayama K, Yasuda R e Thakkar A J 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 3000
- Laaksonen L, Sundholm D e Pyykkö P 1984 *Chem. Phys. Lett.* **105** 573
- Laaksonen L, Pyykkö P e Sundholm D 1983 *Int. J. Quant. Chem.* **23** 319
- Levine I N 1990 *Quantum Chemistry* 4ª Ed. Prentice Hall
- Librelon P R e Jorge F E 2001 *Braz. J. Phys.* **31** 322
- Mohallem J R e Trsic M 1988 *Int. J. Quant. Chem* **33** 555
- Mohallem J R 1986 *Z. Phys. D* **3** 339
- Mohallem J R e Trsic M 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 5043
- Mohallem J R, Dreizler R M e Trsic M 1986 *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **20** 45
- Moncrieff D e Wilson S 1994 *J. Phys. B* **27** 1
- Moncrieff D e Wilson S 1998 *J. Phys. B* **31** 3819
- Náray-Szabó G, Surján PR e Ángyán J G 1987 *Applied Quantum Chemistry* D Reidel Publishing Company, Boston cap 3
- Pinheiro J C, Jorge F E e de Castro E V R 1999 *J. Mol. Structure (Theochem)* **491** 81
- Pinheiro J C Jorge F E e de Castro E V R 2000 *Int. J. Quantum Chem.* **78** 15
- Pople J A e Beveridge D L 1970 *Aproximate Molecular Orbital Theory*, Mc Graw-

Hill, NY

- Pyykkö P, Sundholm D e Laaksonen L 1987 *Mol. Phys.* **60** 597
- Raffenetti R C 1973a *J. Chem. Phys.* **58** 4452
- Raffenetti R C 1973b *J. Chem. Phys.* **59** 5936
- Raffenetti R C e Ruedenberg K 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 5978
- Reeves C M 1963 *J. Chem. Phys.* **39** 11
- Roothaan C C J 1951 *Rev. Mod. Phys.* **23** 69
- Roothaan C C J 1960 *Rev. Mod. Phys.* 1960 **32**, 179
- Ruedenberg K, Raffenetti R e Bardo R 1973 Wiley, New York, *Energy Structure and Reactivity*, Proc. 2nd Boulder Res. Conf. on Theoretical Chemistry
- Schmidt M W e Ruedenberg K 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 3951
- Schmidt M W, Baldrige 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 e Montgomery J A 1993 *J. Comp. Chem.* **14** 1347
- Silver D M e Nieuwpoort W C 1978 *Chem. Phys. Lett.* **57** 421
- Slater J C 1930 *Phys. Rev.* **35** 210
- Snyder L C 1974 *J. Chem. Phys.* **61** 5032
- Sundholm D, Pyykkö P e Laaksonen L 1985 *Mol. Phys.* **56** 1411
- Wells B H e Wilson S 1989 *J. Phys. B* **22** 1285
- Wells B H e Wilson S 1985 *J. Phys. B* **18** L731
- Wilson S 1987 *Adv. Chem. Phys.* **67** 439
- Wong C W 1970 *Nucl. Phys. A.* **147** 545

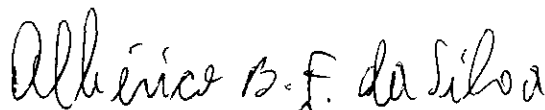
**“GERAÇÃO DE BASES GAUSSIANAS PARA  
CÁLCULOS NÃO RELATIVÍSTICOS DE  
SISTEMAS ATÔMICOS E MOLECULARES”**

***Reinaldo Centoducatte***

Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Francisco Elias Jorge – Presidente



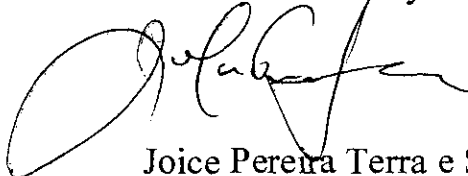
Albérico Borges Ferreira da Silva



Anibal Omar Caride



José Abdalla Helayël Neto



Joice Pereira Terra e Souza

Rio de Janeiro, 31 de outubro de 2001