

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

EDUARDO FISCHLI LASCHUK

**Novo Formalismo Semi-Empírico para  
Cálculos Químico-Quânticos**

Tese apresentada como requisito parcial  
para a obtenção do grau de  
Doutor em Química

Prof. Dr. Paolo Roberto Livotto  
Orientador

Porto Alegre, setembro de 2005

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

## CIP – CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Laschuk, Eduardo Fischli

Novo Formalismo Semi-Empírico para Cálculos Químico-Quânticos / Eduardo Fischli Laschuk. – Porto Alegre: PPGQ da UFRGS, 2005.

143 f.: il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, BR–RS, 2005. Orientador: Paolo Roberto Livotto.

1. Química quântica. 2. Estrutura eletrônica. 3. Métodos semi-empíricos. 4. Correlação eletrônica. I. Livotto, Paolo Roberto. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Prof. José Carlos Ferraz Hennemann

Vice-Reitor e Pró-Reitor de Coordenação Acadêmica: Prof. Pedro Cezar Dutra Fonseca

Pró-Reitora de Pós-Graduação: Prof<sup>a</sup>. Valquíria Bassani

Diretora do Instituto de Química: Prof<sup>a</sup>. Annelise Engel Gerbase

Coordenador do PPGQ: Prof. Adriano Lisboa Monteiro

Bibliotecária-chefe do Instituto de Química: Luiza Kessler Fleck

*“Se você treme de indignação perante a uma injustiça cometida a qualquer pessoa em qualquer lugar do mundo, então somos companheiros.”*

— CHE GUEVARA

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, e sobretudo, aos familiares e amigos por seu apoio e incentivo permanentes.

Agradeço a todos os trabalhadores do Brasil, que são os verdadeiros produtores das riquezas que sustentam a educação pública e a pesquisa científica no nosso país. Não agradeço a eles meramente com palavras, mas comprometendo-me com o dever de tornar socialmente produtivos os frutos de minha formação e meu talento.

Agradeço à UFRGS, instituição pública onde, graças a ótimos professores e colegas, tive acesso a uma excelente formação em química, bem como a muitas outras áreas do saber.

Agradeço à CAPES, pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de mestrado e posteriormente de doutorado.

Agradeço ao prof. W. Klopper, que gentilmente forneceu uma subrotina do programa Dalton modificada para imprimir resultados detalhados da energia de correlação eletrônica.

Agradeço ao  $\text{\LaTeX}$ , que não tem vírus de macro.

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS . . . . .	viii
LISTA DE SÍMBOLOS . . . . .	x
LISTA DE FIGURAS . . . . .	xi
LISTA DE TABELAS . . . . .	xiii
RESUMO . . . . .	xv
ABSTRACT . . . . .	xvi
<b>1 INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>1</b>
<b>1.1 RIGOR TEÓRICO VERSUS CUSTO COMPUTACIONAL . . . . .</b>	<b>1</b>
1.1.1 Métodos <i>ab initio</i> . . . . .	2
1.1.2 Métodos de hamiltoniano efetivo . . . . .	3
1.1.3 Métodos semi-empíricos . . . . .	5
1.1.4 Métodos empíricos . . . . .	6
<b>1.2 NOVOS MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS . . . . .</b>	<b>7</b>
<b>1.3 PRECISAMOS DE MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS? . . . . .</b>	<b>8</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA . . . . .</b>	<b>11</b>
<b>2.1 HISTÓRICO DOS MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS . . . . .</b>	<b>11</b>
2.1.1 Métodos tipo FEMO e Hückel . . . . .	11
2.1.2 Método PCILO . . . . .	13
2.1.3 Métodos tipo ZDO . . . . .	14
2.1.4 Métodos tipo HAM . . . . .	15
<b>2.2 DIFICULDADES DOS MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS MAIS COMUNS . . . . .</b>	<b>17</b>
2.2.1 Ortogonalidade de base em métodos ZDO . . . . .	17
2.2.2 Influência de orbitais <i>d</i> . . . . .	20
2.2.3 Ligações de hidrogênio . . . . .	21
2.2.4 Efeitos de dispersão e polarizabilidade . . . . .	22
2.2.5 Dados experimentais de referência . . . . .	23
2.2.6 Parametrização contra calores de formação . . . . .	24
2.2.7 Proliferação de parâmetros ajustáveis . . . . .	26
<b>2.3 CORRELAÇÃO ELETRÔNICA . . . . .</b>	<b>27</b>
2.3.1 Dois tipos de correlação eletrônica . . . . .	28
2.3.2 Correlação dinâmica . . . . .	28
2.3.3 Correlação não-dinâmica . . . . .	30

<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>32</b>
<b>4</b>	<b>FORMALISMO BÁSICO</b>	<b>33</b>
4.1	INCLUSÃO DA CORRELAÇÃO ELETRÔNICA EM FUNÇÕES-MODELO	33
4.2	DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO DE ENERGIA - CASO UHF	35
4.2.1	Rearranjo da energia cinética	37
4.2.2	Rearranjo da energia de atração nuclear	37
4.2.3	Rearranjo dos termos de dois elétrons	38
4.2.4	Rearranjo da energia total	39
4.2.5	Introdução de blindagens	40
4.2.6	Introdução do termo eletrostático diatômico	43
4.2.7	Expressão para a energia total	44
4.3	DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO DE ENERGIA - CASOS ROHF E RHF	44
4.4	A MATRIZ DE FOCK	46
4.4.1	Derivada da parte dos $\zeta_{\mu}^r$	47
4.4.2	Derivada da parte dos $\beta_{\mu\nu}^r$	51
4.4.3	Derivada da parte dos $V_{AB}$	51
4.4.4	Derivada dos termos de repulsão eletrônica (4.93) e (4.94)	52
4.4.5	Derivada do termo atômico residual (4.95)	53
<b>5</b>	<b>SIMPLIFICAÇÕES ÚTEIS</b>	<b>55</b>
5.1	SIMPLIFICAÇÕES PARA OS TERMOS $\beta_{\mu\nu}^r$	55
5.2	SIMPLIFICAÇÕES PARA $V_{AB}$	56
5.2.1	As interações caroço-caroço	56
5.2.2	As interações caroço-valência	58
5.2.3	Expressão simplificada para $V_{AB}$	60
5.3	SIMPLIFICAÇÃO DOS TERMOS DE REPULSÃO ELETRÔNICA	60
5.3.1	Contribuições de um centro	61
5.3.2	Contribuições de dois centros	63
5.3.3	Contribuições de três centros	64
5.3.4	Contribuições de quatro centros	65
<b>6</b>	<b>APROXIMAÇÕES PARA MODELAGEM SEMI-EMPÍRICA</b>	<b>66</b>
6.1	EXPOENTES ORBITAIS VARIÁVEIS	66
6.1.1	A modelagem HAM	67
6.1.2	A modelagem por funções polinomiais	69
6.2	OUTROS PONTOS A MODELAR	71
6.2.1	Energia cinética e atração nuclear	71
6.2.2	Interação eletrostática diatômica	72
6.2.3	Integrais gerais de dois elétrons	72
6.2.4	Correlação eletrônica	73
<b>7</b>	<b>RESULTADOS NUMÉRICOS</b>	<b>74</b>
7.1	CONTRIBUIÇÃO À MODELAGEM DE EXPOENTES ORBITAIS	74
7.1.1	A abordagem de expoentes orbitais variáveis	74
7.1.2	Detalhes computacionais	75
7.1.3	Expoentes orbitais otimizados	76
7.1.4	Modelagem da flexibilidade orbital	87
7.1.5	Conclusões	101

<b>7.2</b>	<b>CONTRIBUIÇÃO AO CÁLCULO DA CORRELAÇÃO ELETRÔNICA . . .</b>	<b>103</b>
7.2.1	Convergência sistemática da energia de correlação . . . . .	103
7.2.2	Detalhes computacionais . . . . .	105
7.2.3	Expoentes $k$ otimizados . . . . .	106
7.2.4	Extrapolações . . . . .	109
7.2.5	Conclusões . . . . .	110
<b>8</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>113</b>
<b>APÊNDICE A</b>	<b>GEOMETRIAS MOLECULARES DE REFERÊNCIA . . . . .</b>	<b>114</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>. . . . .</b>	<b>117</b>



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM1	Austin Model 1
BGE	Bond and Group Equivalents
BO	Born-Oppenheimer
CASSCF	Complete Active Space SCF
CASPT	Complete Active Space Perturbation Theory
CASPT <sub><i>n</i></sub>	CASPT de ordem <i>n</i>
CBS	Complete Basis Set
CC	Coupled-Cluster
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
CI	Configuration Interaction
CLOA	Combinação Linear de Orbitais Atômicos
CSF	Configuration State Function
DFT	Density Functional Theory
EHT	Extended Hückel Theory
ETO	Exponential Type Orbital
FCI	Full CI
FEMO	Free-Electron Molecular-Orbital method
FORS	Full Optimized Reaction Space
GTO	Gaussian Type Orbital
HAM	Hydrogenic Atoms in Molecules
HF	Hartree-Fock
HT	Hückel Theory
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap
INDO/S	INDO espectroscópico
MCSCF	Multiconfigurational SCF
MINDO	Modified INDO

MNDO	Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap
MNDOC	MNDO com correlação eletrônica
MNDO/d	MNDO com orbitais d
MNDO/H	MNDO para ligações de hidrogênio
MP <sub><i>n</i></sub>	MPPT de ordem <i>n</i>
MPPT	Møller-Plesset Perturbation Theory
MRCI	Multi-Reference CI
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
NR	Newton-Raphson
OA	Orbital Atômico
OAO	Orbital Atômico Ortogonalizado
OM	Orbital Molecular
OM2	Orthogonalization Model 2
PCILO	Perturbative CI using Localized Orbitals
PDDG	Pairwise Distance Directed Gaussian
PES	Photoelectron Spectroscopy
PM3	Parametric Model 3
PPP	Pariser-Parr-Pople method
PRDDO	Partial Retention of Diatomic Differential Overlap
QM-MM	Quantum Mechanics-Molecular Mechanics
RASSCF	Restricted Active Space SCF
RHF	Restricted Hartree-Fock
ROHF	Restricted Open-shell Hartree-Fock
RSPT	Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory
SAM1	Semi-Ab initio Model 1
SAR	Structure-Activity Relationship
SINDO	Symmetrically orthogonalized INDO
SCF	Self-Consistent Field
STO	Slater Type Orbital
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
ZDO	Zero Differential Overlap
ZINDO	Zerner INDO
ZINDO/S	ZINDO espectroscópico

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\mu, \nu, \lambda, \sigma$  índices para orbitais atômicos (funções de base)

$i, j$  índices para orbitais moleculares

$r, s$  índices para spins eletrônicos ( $\alpha$  ou  $\beta$ )

$A, B, C$  índices para centros atômicos

$\sum_{m \neq n} X_{mn}$  soma sobre todos os  $X_{mn}$  com a restrição de que  $m \neq n$

$\sum_m^A X_m$  soma dos  $X_m$  sobre todos os  $m$  referentes ao átomo  $A$

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Esquema simples para cálculo SCF . . . . .	4
Figura 2:	Esquema de orbitais moleculares (OMs) para orbitais atômicos (OAs) e orbitais atômicos ortogonalizados (OAOs). Os níveis de energia são dados pelos elementos $H_{\mu\mu}$ e ${}^\lambda H_{\mu\mu}$ para OAs e OAOs respectivamente, e $H_{ii}$ e $H_{ii}^*$ referem os níveis de OMs ligantes e anti-ligantes respectivamente. . . . .	19
Figura 3:	Expoentes de orbitais atômicos $1s$ para H,He otimizados no nível HF-SCF . . . . .	85
Figura 4:	Expoentes de orbitais atômicos $1s$ para Li-Ne otimizados no nível HF-SCF . . . . .	85
Figura 5:	Expoentes de orbitais atômicos $2s$ para Li-Ne otimizados no nível HF-SCF . . . . .	86
Figura 6:	Expoentes de orbitais atômicos $2p$ para Li-Ne otimizados no nível HF-SCF . . . . .	86
Figura 7:	Expoentes de orbitais atômicos $1s$ para H,He: modelagem tipo HAM/3 versus valores de referência. . . . .	95
Figura 8:	Expoentes de orbitais atômicos $1s$ para H,He: modelagem tipo HAM/4 versus valores de referência. . . . .	95
Figura 9:	Expoentes de orbitais atômicos $1s$ para H,He: modelagem polinomial versus valores de referência. . . . .	96
Figura 10:	Expoentes de orbitais atômicos $1s$ para Li-Ne: modelagem tipo HAM/3 versus valores de referência. . . . .	96
Figura 11:	Expoentes de orbitais atômicos $1s$ para Li-Ne: modelagem tipo HAM/4 com $d_{1s1s}$ , $e_{1s1s}$ fixados em zero versus valores de referência. . . . .	97
Figura 12:	Expoentes de orbitais atômicos $1s$ para Li-Ne: modelagem tipo HAM/4 com $e_{1s1s}$ fixado em zero versus valores de referência. O gráfico correspondente com $e_{1s1s}$ livre é visualmente indistinguível deste. . . . .	97
Figura 13:	Expoentes de orbitais atômicos $1s$ para Li-Ne: modelagem polinomial versus valores de referência. . . . .	98
Figura 14:	Expoentes de orbitais atômicos $2s$ para Li-Ne: modelagem tipo HAM/3 versus valores de referência. . . . .	98
Figura 15:	Expoentes de orbitais atômicos $2s$ para Li-Ne: modelagem tipo HAM/4 versus valores de referência. . . . .	99
Figura 16:	Expoentes de orbitais atômicos $2s$ para Li-Ne: modelagem polinomial versus valores de referência. . . . .	99

Figura 17:	Expoentes de orbitais atômicos $2p$ para Li-Ne: modelagem tipo HAM/3 versus valores de referência. . . . .	100
Figura 18:	Expoentes de orbitais atômicos $2p$ para Li-Ne: modelagem tipo HAM/4 versus valores de referência. . . . .	100
Figura 19:	Expoentes de orbitais atômicos $2p$ para Li-Ne: modelagem polinomial versus valores de referência. . . . .	101
Figura 20:	Gráfico de $\ln(E_X - E_\infty)$ como função de $\ln X$ para energia de correlação de triplas CCSD(T) em cálculos (aug-)cc-pVXZ, X=D,T,Q,5,6,7. Duas retas com inclinação $-4$ foram incluídas para guiar o olho. . .	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela I:	Metodologias semi-empíricas para cálculos moleculares . . . . .	12
Tabela II:	Elementos disponíveis em métodos semi-empíricos selecionados .	16
Tabela III:	Classes de termos de repulsão eletrônica $E_R(\mu\nu\lambda\sigma)$ . . . . .	61
Tabela IV:	Contribuições de um centro aos termos de repulsão eletrônica (4.93)+ (4.94) em bases atômicas ortogonais. . . . .	62
Tabela V:	Simplificações aplicáveis aos termos de repulsão eletrônica de dois centros . . . . .	63
Tabela VI:	Simplificações aplicáveis aos termos de repulsão eletrônica de três centros . . . . .	64
Tabela VII:	Parâmetros utilizados no método HAM/3 para eficiências de blindagem $\tilde{\sigma}_{\nu\mu}^{sr}$ . . . . .	70
Tabela VIII:	Resultados da otimização de orbitais $1s$ para H, He . . . . .	77
Tabela IX:	Resultados da otimização de orbitais $1s$ para Li-Ne . . . . .	79
Tabela X:	Resultados da otimização de orbitais $2s$ para Li-Ne . . . . .	81
Tabela XI:	Resultados da otimização de orbitais $2p$ para Li-Ne . . . . .	83
Tabela XII:	Não-convergência da modelagem HAM/3 para funções $1s$ de Li-Ne	88
Tabela XIII:	Não-convergência da modelagem HAM/3 para funções $2s$ de Li-Ne	88
Tabela XIV:	Não-convergência da modelagem HAM/3 para funções $2p$ de Li-Ne	88
Tabela XV:	Parâmetros otimizados para orbitais $2s, 2p$ na modelagem HAM/3. .	93
Tabela XVI:	Parâmetros otimizados para orbitais $2s, 2p$ na modelagem HAM/4. .	93
Tabela XVII:	Resumo de modelagens de orbitais $2s, 2p$ com polinômios de grau $k$ envolvendo $n$ parâmetros ajustáveis. . . . .	94
Tabela XVIII:	Parâmetros de modelagem polinomial para $\tilde{\zeta}_{2s}(\mathbf{x}'_{2s})$ e $\tilde{\zeta}_{2p}(\mathbf{x}'_{2p})$ refe- rentes às equações (7.53) e (7.54). . . . .	94
Tabela XIX:	Erros médios de expoentes orbitais encontrados com parametriza- ções nos esquemas HAM/3, HAM/4 e polinomial, para diferentes blocos da tabela periódica. . . . .	102
Tabela XX:	Expoentes $k$ ótimos para contribuições energéticas à energia CC em cálculos (aug-)cc-pVXZ, X = Q,5,6. . . . .	107
Tabela XXI:	Expoentes $k$ ótimos para contribuições energéticas à energia CC em cálculos (aug-)cc-pVXZ, X = 5,6,7. . . . .	108
Tabela XXII:	Expoentes $k$ ótimos para contribuições energéticas à energia CC em cálculos (aug-)cc-pVXZ, X = Q,5,6,7. . . . .	108

Tabela XXIII: Erro relativo de extrapolações $\epsilon_6(X, X+1)$ e erro relativo de cálculos de mais baixo nível $\epsilon_6(X)$ para energias de correlação de triplas CCSD(T) (todos valores em porcentagem). . . . .	110
Tabela XXIV: Erro relativo de extrapolações $\epsilon_6(X, X+1)$ e erro relativo de cálculos de mais baixo nível $\epsilon_6(X)$ para energias de correlação de triplas CC3 (todos valores em porcentagem). . . . .	111
Tabela XXV: Erro relativo de extrapolações $\epsilon_7(X, X+1)$ e erro relativo de cálculos de mais baixo nível $\epsilon_7(X)$ para energias de correlação de triplas CCSD(T) (todos valores em porcentagem). . . . .	111
Tabela XXVI: Erro relativo de extrapolações $\epsilon_7(X, X+1)$ e erro relativo de cálculos de mais baixo nível $\epsilon_7(X)$ para energias de correlação de triplas CC3 (todos valores em porcentagem). . . . .	112

## RESUMO

Realizou-se a dedução de um formalismo básico, útil para o desenvolvimento de novas implementações semi-empíricas, partindo de primeiros princípios. A abordagem utilizada é inspirada nos métodos da família HAM, e visa possibilitar o desenvolvimento de uma implementação semi-empírica de última geração que não esteja sujeita às dificuldades que ocorrem com métodos da família ZDO. São apresentadas as expressões para a energia total e para os elementos da matriz de Fock segundo este formalismo básico. O emprego de expoentes variáveis nas funções de base (orbitais atômicos) é proposto e modelado com esquemas tipo HAM/3, HAM/4 e polinomial, tomando-se como referência resultados obtidos por cálculo *ab initio*. Além disso, uma contribuição para produção de conjuntos de dados de referência por cálculo *ab initio* é fornecida. Esta contribuição permite que sejam produzidos resultados de alto nível para energias eletrônicas a um custo computacional moderado, por meio da extrapolação da energia de correlação eletrônica em cálculos com bases *correlation consistent* de Dunning.

**Palavras-chave:** Química quântica, estrutura eletrônica, métodos semi-empíricos, correlação eletrônica.



## New Semiempirical Formalism for Quantum Chemical Calculations

### ABSTRACT

The deduction of a basic formalism, useful in the development of new semiempirical implementations, is conducted from first principles. The approach employed is inspired in methods of the HAM family, and intends to allow the development of a last-generation semiempirical method not afflicted by the problems encountered in ZDO-type methods. Expressions for the total energy and for the Fock matrix elements in this formalism are presented. The use of variable exponents in the basis functions (atomic orbitals) is proposed and modelled according to HAM/3, HAM/4, and polynomial schemes, taking as reference results from *ab initio* calculations. Moreover, a contribution for the production of *ab initio* reference data sets is presented. This contribution allows the determination of high level results for electronic energies at a moderate computational cost by extrapolating the correlation energy in calculations with the Dunning correlation-consistent basis sets.

**Keywords:** Quantum chemistry, electronic structure, semiempirical methods, electron correlation.

# 1 INTRODUÇÃO

A química teórica e computacional está se tornando cada vez mais uma ferramenta indispensável para o químico. Da mesma forma que o químico do século XX não pôde restringir-se ao uso exclusivo das técnicas clássicas desenvolvidas no século XIX, o químico do século XXI já não pode ignorar as contribuições deste campo em franca expansão que é a química teórica e computacional. O impacto da química teórica e computacional já se faz sentir sobre praticamente todos os ramos da pesquisa química: correlação entre estruturas moleculares e atividade biológica, materiais com propriedades ópticas especiais, análise e previsão de espectros, análise conformacional, previsão e elucidação de mecanismos reacionais são exemplos de áreas do conhecimento químico que se beneficiam grandemente dos resultados produzidos por meio da química teórica e da computação. Até mesmo pesquisas em áreas conceitualmente tão afastadas da química como a astrofísica<sup>1</sup> podem beneficiar-se de resultados obtidos pelos métodos da química computacional<sup>2</sup>.

O desenvolvimento tanto dos formalismos teóricos como das técnicas computacionais permitem-nos realizar hoje, em computadores pouco dispendiosos, cálculos que seriam absolutamente inviáveis na realidade de apenas dez anos atrás. Entretanto, mesmo hoje cálculos de alto nível são factíveis apenas para sistemas moleculares relativamente pequenos, e as técnicas computacionais ainda não atingiram o grau de desenvolvimento necessário para o tratamento, em alto nível de teoria, da maioria dos sistemas de interesse químico. Por essa razão, faz-se necessário o desenvolvimento de novos formalismos teóricos, capazes de conciliar as necessidades do pesquisador químico com as possibilidades computacionais do presente. Entre esses novos métodos de cálculo, os métodos semi-empíricos devem permanecer não apenas como instrumentos úteis ou importantes, mas necessários e efetivamente imprescindíveis<sup>3</sup>.

## 1.1 RIGOR TEÓRICO VERSUS CUSTO COMPUTACIONAL

Hoje a química teórica oferece uma variedade de métodos e formalismos para o cálculo de propriedades de interesse do químico. Esses métodos teóricos podem ser classificados segundo uma escala, em que o custo computacional cresce proporci-

onalmente ao rigor teórico. As metodologias mais rigorosas somente são aplicáveis a sistemas relativamente simples e pequenos, mas seus resultados são altamente confiáveis—muitas vezes, mais confiáveis até mesmo que resultados experimentais. Por outro lado, as metodologias computacionalmente mais baratas produzem resultados aproximados, embora úteis e adequados para finalidades determinadas. Devem-se destacar, em particular, quatro importantes abordagens de cálculo da química computacional, a saber: métodos *ab initio*, métodos de hamiltoniano efetivo, métodos semi-empíricos e métodos empíricos.

### 1.1.1 Métodos *ab initio*

As metodologias *ab initio* procuram resolver o problema químico-quântico dentro de formalismos derivados diretamente dos postulados da mecânica quântica. As soluções são obtidas sem qualquer referência a dados experimentais, salvo algumas constantes fundamentais da física. Os cálculos *ab initio* envolvem a resolução da equação de Schrödinger. Tendo em vista que soluções analíticas exatas desta equação não existem para os sistemas moleculares de um modo geral, aplicam-se determinadas restrições matemáticas, na maioria das vezes altamente justificadas, ao procedimento de solução do problema. Como exemplo pode-se citar a aproximação de Born-Oppenheimer, que permite separar a função de onda molecular em uma função de onda eletrônica e uma função de onda do movimento nuclear. O emprego desta aproximação torna factíveis os cálculos, os quais produzem resultados excelentes para a maioria das aplicações. No entanto, deve-se entender que esta aproximação só é válida porque os núcleos são extremamente massivos em comparação com os elétrons.

Os melhores métodos *ab initio* disponíveis são capazes de produzir resultados de qualidade arbitrariamente alta, do ponto de vista das aplicações químicas. Contudo, as dificuldades computacionais impõem sérias limitações ao uso generalizado de cálculos *ab initio*. Aplicações bem-sucedidas de métodos *ab initio* combram uma escolha cuidadosa do conjunto de funções de base, da metodologia para tratamento da correlação eletrônica, e de outras opções específicas. Algumas escolhas são computacionalmente mais baratas, mas muitas vezes o resultado também é de qualidade inferior. A escolha adequada dessas opções não é óbvia para o iniciante, pois é preciso buscar um compromisso—muitas vezes delicado—entre o custo e a qualidade dos resultados. Dentro do âmbito das metodologias *ab initio*, muitas vezes esse compromisso é simplesmente inviável; os maiores sistemas presentemente tratáveis por cálculo *ab initio* com computadores convencionais limitam-se a algumas dezenas de átomos.

A figura 1 apresenta esquematicamente o procedimento de cálculo SCF (*self-consistent field* ou campo auto-consistente), que é empregado em cálculos *ab initio*

no nível Hartree-Fock. Esse procedimento também é utilizado para cálculos em outros níveis de teoria, tal como DFT e a maioria dos métodos semi-empíricos.

### 1.1.2 Métodos de hamiltoniano efetivo

A classificação de metodologias de cálculo baseadas na teoria do funcional de densidade (DFT) foram durante algum tempo assunto polêmico e controverso, com alguns autores defendendo-as como sendo métodos *ab initio* e outros considerando-as semi-empíricas. Atualmente, atingiu-se um aparente consenso ao classificá-las como métodos de hamiltoniano efetivo. Os métodos de hamiltoniano efetivo são aqueles em que o hamiltoniano usual que se aplica a um sistema físico é reestruturado e partes dele são substituídas por operadores efetivos, isto é, operadores que já não fornecem o resultado exato que seria produzido pelo hamiltoniano original, mas são convenientes em razão do custo computacional reduzido e da qualidade satisfatória dos resultados produzidos. É claro que “qualidade satisfatória” é algo que varia conforme a aplicação a que se destina o resultado dos cálculos.

Segundo a teoria do funcional de densidade, para sistemas moleculares no estado eletrônico fundamental é possível trabalhar com a densidade eletrônica  $|\Psi|^2$  e ainda assim obter todas as informações contidas na função de onda  $\Psi$ , se ao menos for conhecida a forma exata de certos funcionais. Quando não se tem a forma exata dos funcionais necessários, estes podem ser formalmente construídos dentro de esquemas de hamiltoniano efetivo. A possibilidade teórica de obter resultados essencialmente exatos por estes meios (para o estado eletrônico fundamental) ocasionou na comunidade científica uma grande busca por expressões-modelo que se aproximassem dos funcionais exatos requeridos. Os resultados que se têm obtido são metodologias de cálculo que conseguem incorporar de maneira aproximada os efeitos de correlação eletrônica em tratamentos com um custo computacional da mesma ordem de grandeza que cálculos Hartree-Fock. Apesar dos muitos progressos nesse sentido, as metodologias de cálculo baseadas na DFT ainda não conseguem reproduzir adequadamente muitos aspectos observados nas moléculas reais. A título de exemplo, podemos mencionar as deficiências na descrição das forças de dispersão de London, que são graves mesmo nos melhores modelos DFT.

Deve-se notar que os métodos de hamiltoniano efetivo não englobam unicamente as aplicações da DFT. Por exemplo, existe uma metodologia de cálculo<sup>4</sup> que é essencialmente uma modificação do modelo *ab initio* Hartree-Fock pela incorporação nas integrais de repulsão eletrônica do buraco coulombiano (o efeito de não-encontro de dois elétrons a curtas distâncias devido à sua repulsão recíproca). As integrais de dois elétrons assim modificadas dão conta de importantes efeitos de correlação eletrônica a um custo essencialmente nulo além do cálculo HF. As metodologias semi-empíricas também podem ser enquadradas como sendo de hamiltoniano efetivo, embora neste

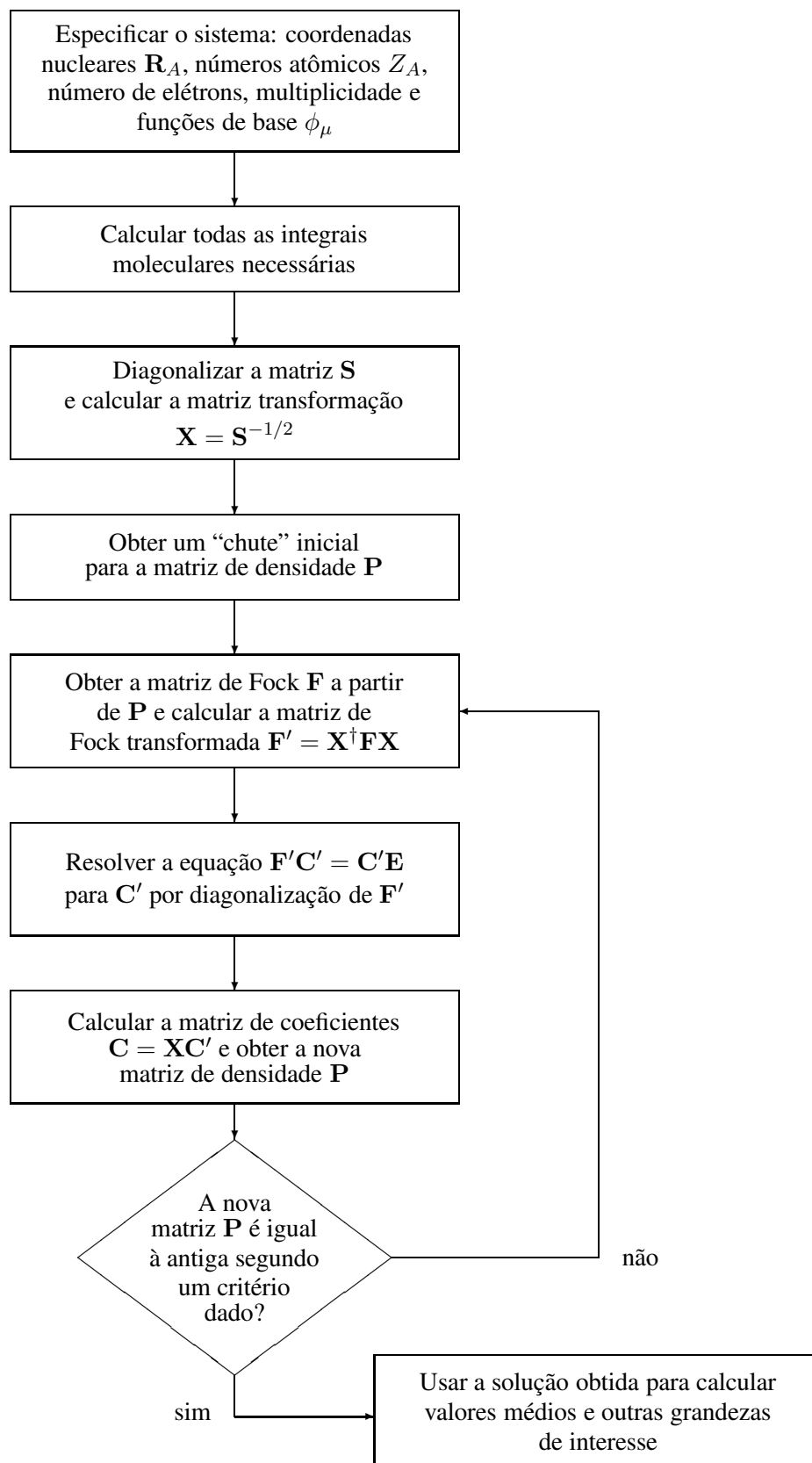


Figura 1: Esquema simples para cálculo SCF

trabalho tenhamos preferido considerá-las à parte. Além disso, o conceito de hamiltoniano efetivo tem se mostrado frutífero para o desenvolvimento de justificativas para determinadas abordagens e aproximações semi-empíricas e abre novas possibilidades de melhoramento sistemático de formalismos semi-empíricos<sup>5,6</sup>.

### 1.1.3 Métodos semi-empíricos

Os métodos ditos semi-empíricos pretendem encontrar soluções aproximadas para a equação de Schrödinger empregando parâmetros empíricos e restrições matemáticas mais drásticas do que aquelas utilizadas em métodos *ab initio*. Estas restrições, por vezes, não são muito bem fundamentadas teoricamente, mas são compensadas pelos parâmetros ajustáveis que aparecem no formalismo semi-empírico específico. Esses parâmetros são variados até que se reproduzam da melhor maneira possível os valores experimentais de propriedades selecionadas. Portanto, tais métodos são denominados semi-empíricos porque parte de sua estrutura (o esqueleto formal) tem algum grau de fundamentação na teoria *ab initio*, e outra parte é empiricamente determinada. Note que na parametrização poderíamos dispensar os dados experimentais de referência, empregando em vez disso o resultado de cálculos *ab initio* de alto nível, e ainda assim chamar a metodologia produzida de semi-empírica, pois a otimização de parâmetros numéricos e a escolha de funções-tentativa não deixam de ser empirismos.

Os métodos semi-empíricos, em virtude das simplificações e da substituição de termos difíceis de calcular por outros mais fáceis, são computacionalmente muito mais baratos do que os métodos *ab initio*. Com efeito, hoje os métodos semi-empíricos podem ser utilizados em sistemas com centenas ou até milhares de átomos sem maiores problemas. Além disso, cálculos com átomos pesados não são muito mais custosos do que cálculos com átomos leves, ao contrário do que geralmente ocorre nos métodos *ab initio*.

As deficiências encontradas nos métodos semi-empíricos têm sua origem nas aproximações incorporadas em seu formalismo, assim como nas limitações inerentes ao problema da otimização de parâmetros. Também tem ocorrido a incorporação de erros em métodos semi-empíricos por meio do uso de informações experimentais incorretas. A maioria dos métodos semi-empíricos desenvolvida até hoje baseia-se na aproximação ZDO<sup>7</sup>, como as aproximações CNDO, INDO e NDDO. Em comum, esta família de métodos semi-empíricos tem a substituição de determinados termos de sobreposição diferencial por zero. Estas simplificações eliminam o problema do cálculo de determinadas integrais que, nas técnicas *ab initio*, são notoriamente custosas. Os métodos semi-empíricos MNDO<sup>8-13</sup>, AM1<sup>14</sup>, PM3<sup>15,16</sup>, MNDO/d<sup>17-20</sup>, INDO/S<sup>21</sup> e ZINDO/S<sup>22</sup>, que estão entre os mais utilizados atualmente, pertencem a esta família.

As restrições impostas à função de onda por um formalismo ZDO ou derivado

são bastante drásticas, e acabam por limitar consideravelmente a aplicabilidade dos métodos semi-empíricos correspondentes. De fato, as propriedades que podem ser adequadamente calculadas por métodos tipo ZDO são específicas para cada método. Alguns métodos são parametrizados para calores de formação, geometrias moleculares e momentos de dipolo; outros são parametrizados para reproduzir os espectros de transições eletrônicas. Não existem métodos semi-empíricos de aplicabilidade geral, capazes de produzir resultados úteis para uma gama ampla de propriedades.

Como regra geral, os métodos semi-empíricos tendem a apresentar alguns erros pouco sistemáticos, ao passo que os erros dos métodos *ab initio* tendem a ser altamente sistemáticos e previsíveis. Por conseguinte, os erros em cálculos *ab initio* podem ser facilmente controlados e corrigidos, enquanto que os expressivos erros aleatórios de métodos semi-empíricos são inerentes a cada parametrização em particular e não podem ser corrigidos. Assim, a geração de resultados de mais alto nível por meio de métodos semi-empíricos exige o desenvolvimento de novas metodologias.

O custo computacional dos diversos métodos semi-empíricos existentes é bastante semelhante, mas a qualidade de seus resultados difere consideravelmente. Este fato representa um estímulo ao desenvolvimento de novos métodos e formalismos, que preservem o baixo custo computacional e reproduzam mais corretamente as propriedades moleculares. O caminho natural, no caso, é a busca de uma fundamentação teórica mais sólida para métodos semi-empíricos.

#### **1.1.4 Métodos empíricos**

Os métodos empíricos para o cálculo de propriedades moleculares dispensam completamente o formalismo mecânico-quântico e o cálculo da função de onda. As propriedades de interesse são calculadas exclusivamente por recurso a funções empiricamente parametrizadas. O exemplo paradigmático de método empírico é a mecânica molecular. Para estimar a energia total de determinado sistema por métodos de mecânica molecular, emprega-se um grande número de funções envolvendo a conectividade e a geometria do sistema em questão, tais como comprimentos de ligação, ângulos de ligação e diedros, além de atributos definidos pelo usuário como hibridização e valência. Naturalmente, este tipo de cálculo não fornece qualquer informação a respeito da estrutura eletrônica do sistema, fornecendo apenas dados sobre geometrias, energias conformacionais e modos normais de vibração. O reduzidíssimo custo computacional dos métodos empíricos possibilita, contudo, sua aplicação a problemas envolvendo centenas ou milhares de átomos, tais como simulação de líquidos por dinâmica molecular e estudos conformacionais envolvendo proteínas e outras biomoléculas. Entre as principais limitações dos métodos empíricos está a sua inerente incapacidade de atacar o problema da reatividade química, pois não é possível descrever a quebra e a formação de ligações sem uma abordagem explícita da estrutura

eletrônica.

## 1.2 NOVOS MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

Novos métodos semi-empíricos devem ser desenvolvidos obedecendo a restrições teóricas que preservem seu baixo custo computacional, mas devem produzir resultados de qualidade superior aos antecessores. Para tanto, faz-se necessário o desenvolvimento de formalismos em que se evitem hipóteses mal-justificadas e aproximações demasiadamente drásticas. A maioria dos métodos semi-empíricos existentes dá margem para tais melhoramentos, pois na época de sua publicação deixaram de discutir uma série de deficiências formais e procuraram justificar-se meramente por meio da correta reprodução de alguns tipos de dados experimentais. Alguns pontos a melhorar na maioria dos métodos semi-empíricos são: flexibilidade orbital, correlação eletrônica, integrais eletrônicas multicêntricas, parametrização contra calores de formação, entre outros. No caso dos métodos semi-empíricos da família ZDO, há uma série de problemas particulares que se originam na questão da ortogonalidade dos orbitais atômicos. Com efeito, a equação de Roothaan-Hall

$$FC = SCE \quad (1.1)$$

reduz-se, sob as implementações usuais da aproximação ZDO, a uma equação do tipo

$$FC = CE \quad (1.2)$$

Esta equação implica  $S = 1$ , isto é, conjunto de base ortogonal. Como as funções de base não são realmente ortogonais, certas correções de ortogonalidade têm sido propostas para os métodos ZDO<sup>23</sup>.

Um importante problema é a questão da utilização de uma base mínima. Sabe-se há muito que as funções de base que descrevem os orbitais devem introduzir uma certa dose de flexibilidade, para que a distribuição de carga em átomos em ambientes químicos diversos seja razoavelmente bem descrita. A eletrosfera de um ânion hidreto, por exemplo, é muito mais difusa que a eletrosfera do átomo de hidrogênio eletricamente neutro. Tradicionalmente, esta flexibilidade orbital tem sido obtida em metodologias *ab initio* por meio do emprego de conjuntos de base não-mínimos. Entretanto, tais conjuntos de base são inviáveis em metodologias semi-empíricas, pois o esforço para a diagonalização da matriz de Fock (que se consegue pela ortogonalização da base) é proporcional ao cubo do número de funções de base. Com relação a esta etapa do cálculo, portanto, o mero uso de uma base duplo-zeta multiplica o esforço computacional por oito. Outras etapas do cálculo também seriam adversamente afetadas pelo aumento da base.

A maioria absoluta dos métodos semi-empíricos emprega uma base mínima fixa



e pré-determinada e deixa que os parâmetros ajustáveis de alguma forma absorvam os efeitos de flexibilidade orbital. Entretanto, existe uma alternativa bastante simples para incorporar a flexibilidade orbital a um esquema de base mínima. Pode-se desenvolver um conjunto de base em que os orbitais atômicos tenham expoentes variáveis, determinados por meio de uma expressão semi-empírica adequadamente parametrizada. Assim, se um átomo adquire certa carga negativa, o valor do expoente do orbital decrescerá de modo a descrever uma nuvem eletrônica mais difusa; e se um átomo adquire carga positiva, o expoente orbital aumentará, descrevendo uma nuvem eletrônica mais compacta.

### 1.3 PRECISAMOS DE MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS?

Embora esteja claro quais são os pontos que poderiam ser aprimorados em novos métodos semi-empíricos, é necessário discutir se realmente precisamos de tais métodos. Muitos resultados que há alguns anos somente podiam ser obtidos por métodos semi-empíricos podem ser melhor alcançados hoje por cálculos DFT ou *ab initio*. Grandes progressos em capacidade computacional têm ocorrido nos últimos anos. Estes avanços decorrem do desenvolvimento de técnicas de paralelização, de processadores mais potentes, e do desenvolvimento de programas e técnicas otimizados para cálculos químico-quânticos.

Estes desenvolvimentos não deverão tornar os métodos semi-empíricos obsoletos diante de cálculos DFT ou *ab initio*. Ao contrário, os métodos semi-empíricos tendem a ser cada vez mais utilizados em problemas envolvendo sistemas grandes (desde centenas até vários milhares de átomos). Entretanto, os problemas com sistemas grandes são muito mais difíceis em decorrência do grande número de graus de liberdade. Suponha, por exemplo, que estejamos interessados em estudar uma determinada proteína. As técnicas convencionais de otimização geométrica que funcionam tão bem para moléculas pequenas já não podem ser aplicadas neste caso, pois há um número muito grande de graus de liberdade, e a molécula efetivamente percorre uma grande região dentro do espaço configuracional. O mínimo global da otimização geométrica do nosso polipeptídeo, além de ser dificilmente encontrável pelas técnicas convencionais de otimização, tem pouco significado diante da miríade de conformações usuais dessa proteína. Em outras palavras, o tamanho do problema cresce muito mais rapidamente que o tamanho do sistema. Portanto, se tentássemos realizar este tipo de cálculo com metodologias DFT, teríamos que nos haver com um custo computacional muito mais elevado, mesmo com a aplicação de técnicas em que o custo computacional cresce linearmente com o tamanho do sistema. Além disso, a otimização geométrica de sistemas grandes por DFT é especialmente problemática devido ao grande ruído numérico no cálculo do gradiente.

Uma característica importante dos métodos semi-empíricos é que eles são capa-

zes de reproduzir propriedades eletrostáticas de moléculas com elevado grau de confiabilidade. Não se pode superestimar valor dos métodos semi-empíricos neste ponto, pois, ao gerar cargas realistas e reproduzir efeitos de polarização elétrica, superam os campos de força empíricos. Neste quesito os métodos *ab initio* não conseguem obter resultados equivalentes com as técnicas mais simples, sendo necessário o recurso a metodologias mais caras e sofisticadas. Por esta razão, os métodos semi-empíricos detêm uma posição de destaque em aplicações como simulações de dinâmica molecular clássica com eletrostática semi-empírica gerada a cada passo, estudos de SAR (*Structure-Activity Relationship*) e outras mais.

A velocidade de cálculo extremamente alta dos métodos semi-empíricos possibilita sua aplicação imediata a um número muito grande de moléculas. Por exemplo, podem-se realizar cálculos utilizando bancos de dados com centenas de milhares de compostos orgânicos de potencial relevância farmacológica. Os novos campos da quimiinformática e da química combinatória deverão receber contribuições valiosas de cálculos semi-empíricos.

Os estudos de dinâmica molecular envolvendo quebra e formação de ligações são mais uma área que ainda deverá receber muitas contribuições importantes provenientes de cálculos semi-empíricos. Para os atuais padrões de capacidade computacional, a maioria das reações químicas ocorre muito lentamente para que possam ser estudadas a temperaturas ordinárias, mesmo com técnicas semi-empíricas. Entretanto, estudos desta natureza evidentemente não são viáveis com campos de força empíricos e nem tampouco com métodos DFT ou *ab initio*. Naturalmente, é possível fazer estudos dinâmicos em que forçamos a ocorrência de determinadas reações; mas a imposição das restrições necessárias para tanto resulta inevitavelmente em uma certa desnaturalização do sistema que se deseja conhecer melhor. Portanto, os métodos semi-empíricos detêm cada vez mais uma posição de inestimável utilidade para os estudos teóricos de dinâmica de reação.

A ciência dos materiais é uma outra área que poderá beneficiar-se muito do desenvolvimento de novas técnicas semi-empíricas. Há muitos processos e sistemas materiais de interesse, como polímeros sintéticos, sólidos moleculares, reações superficiais de catálise heterogênea e outros processos de superfície, que poderão ser proveitosamente estudadas com novos métodos semi-empíricos, principalmente os que possibilitarem um bom tratamento de metais de transição. Sistemas materiais como estes podem ser simulados semi-empiricamente por meio de sistemas periódicos em que a unidade repetitiva é tornada muito grande; outra abordagem viável é estudar as propriedades de moléculas de polímero por meio de cálculos envolvendo oligômeros grandes.

Como pode ser percebido pelo que foi dito, os métodos semi-empíricos devem continuar fornecendo inúmeros resultados importantes que não poderiam ser obtidos

nem pelos campos de força empíricos, nem pelos cálculos excessivamente custosos DFT ou *ab initio*, e nem mesmo pelos métodos híbridos QM-MM<sup>24</sup> como o ONIOM<sup>25</sup>, que particionam o sistema em regiões tratadas com diferentes níveis de teoria.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 HISTÓRICO DOS MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

Ao longo dos anos, uma grande variedade de abordagens e metodologias semi-empíricas têm sido desenvolvidas e aplicadas a problemas químicos, com graus diversos de popularidade e qualidade de resultados. Alguns métodos concentraram-se no problema dos sistemas  $\pi$ -conjugados e suas características espectroscópicas; outros voltaram-se mais para geometrias moleculares e calores de formação. Alguns métodos foram explicitamente desenvolvidos para o estudo de espectros eletrônicos; outros pretendiam ser de aplicabilidade mais geral.

A tabela I apresenta as principais metodologias para cálculos semi-empíricos já desenvolvidas, classificadas em famílias e subfamílias de acordo com o tipo de formalismo empregado em cada uma delas.

#### 2.1.1 Métodos tipo FEMO e Hückel

A metodologia semi-empírica mais simples é o modelo *Free-Electron Molecular-Orbital* (FEMO)<sup>26</sup>, que foi desenvolvido por volta de 1950 por Kuhn, Bayliss, Platt e Simpson. Este modelo visava descrever sistemas  $\pi$ -conjugados de moléculas por meio de uma aproximação bastante drástica: basicamente, os elétrons do sistema  $\pi$  são considerados como submetidos a um potencial do tipo partícula na caixa unidimensional. A repulsão  $1/r_{ij}$  entre os diferentes elétrons do sistema  $\pi$  é desconsiderada e uma função de onda antissimétrica é construída com um determinante de Slater. Este modelo foi utilizado em estudos de espectro eletrônico de sistemas  $\pi$ -conjugados e, apesar de não ocorrer uma grande concordância numérica com os dados experimentais (o que já seria esperado de um modelo tão simplificado), ainda assim observam-se as tendências corretas para a variação do comprimento de onda de excitação eletrônica com a variação do comprimento de cadeia do polieno conjugado.

Uma outra metodologia para o estudo de sistemas  $\pi$ -conjugados é a teoria de Hückel (modelo *Hückel molecular-orbital*, HMO), desenvolvido por Hückel na década de 1930. Na teoria de Hückel, o hamiltoniano do sistema  $\pi$  é construído como a soma

Tabela I: Metodologias semi-empíricas para cálculos moleculares

Família	Subfamília	Implementações
FEMO	-	FEMO
Hückel	-	HMO, EHT
PCILO	-	PCILO
ZDO	PPP	PPP
	CNDO	CNDO/1, CNDO/2, CNDO/S, CNDO/FK, CNDO/BW, CNDO/S <sup>2</sup>
	INDO	INDO, INDO/S, ZINDO, ZINDO/S, SINDO, SINDO1, SPINDO, MINDO/1, MINDO/2, MINDO/2', MINDO/3
	NDDO	MNDO, MNDO/H, MNDO/d, MNDO/C, AM1, AM1*, AM1(d), PM3, PM3 <sub>BP</sub> , PM3-tm, PM5, SAM1
	PRDDO	PRDDO
	OM	OM2
HAM	-	HAM/1, HAM/2, HAM/3, HAM/4

de hamiltonianos efetivos unieletrônicos,

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \hat{H}^{ef}(i) \quad (2.1)$$

o que possibilita a separação de variáveis, e os orbitais moleculares são construídos como combinação linear de orbitais atômicos (CLOA). As integrais  $H_{\mu\mu}$ ,  $H_{\mu\nu}$  são aproximadas por parâmetros numéricos e a integral de sobreposição  $S_{\mu\nu}$  é aproximada por uma função delta de Kronecker, onde  $\mu, \nu$  representam orbitais atômicos  $p_\pi$  em átomos distintos. O método de Hückel foi muito empregado em estudos envolvendo espectros eletrônicos, estabilidade relativa de compostos, aromaticidade e muitas outras propriedades de interesse em moléculas com sistemas  $\pi$ -conjugados.

A teoria de Hückel extendida (*Extended Hückel Theory*, EHT) foi desenvolvida nas décadas de 1950 e 1960 por R. Hoffmann, M. Wolfsberg e L. Helmholz<sup>27-33</sup>, e representa uma ampliação da abordagem de Hückel para moléculas tridimensionais, onde são incluídos todos os elétrons de valência. Embora tenha sido aplicada originalmente no estudo de íons complexos inorgânicos, a metodologia EHT foi muito utilizada posteriormente para estudar moléculas orgânicas. Um dado interessante é que o método foi parametrizado para todos os elementos até o número atômico 104 (ruterfórdio), sendo assim o único método semi-empírico que cobre a quase totalidade da tabela periódica.

Tal como a teoria HMO, o método de Hückel extendido trabalha com um hamiltoni-

ano que é a soma de hamiltonianos efetivos unieletrônicos dos elétrons de valência:

$$\hat{H}_{val} = \sum_{i=1}^{n_{val}} \hat{H}^{ef}(i) \quad (2.2)$$

Os orbitais moleculares são construídos por CLOA e o método variacional é utilizado para otimizar os OMs. As integrais  $H_{\mu\mu}$  são dadas por parâmetros numéricos, e as integrais  $H_{\mu\nu}$ ,  $\mu \neq \nu$  são calculados por uma fórmula simples:

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2}K (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) S_{\mu\nu} \quad (2.3)$$

onde  $K$  é um parâmetro numérico. As integrais de sobreposição  $S_{\mu\nu}$  são calculadas explicitamente utilizando-se orbitais de Slater (STOs) com expoentes pré-determinados. Por essa razão, o método EHT é dito um método com base com sobreposição total (*full overlap basis*), o que o distingue da maioria dos métodos semi-empíricos mais modernos (família ZDO) em que determinadas integrais são desprezadas sistematicamente. Entretanto, a energia total de uma molécula é calculada pela simples soma das energias dos OMs ocupados, omitindo as interações intereletrônicas e as repulsões internucleares.

O método EHT não é adequado para fazer previsões a respeito de propriedades tais como geometrias moleculares, momentos de dipolo, energias, barreiras rotacionais e estabilidade relativa de confôrmeros. Contudo, é uma ferramenta valiosa para a obtenção de resultados qualitativos e fazer a interpretação de fenômenos. Nos dias atuais, o método EHT tem sido aplicado para produzir o “chute inicial” necessário em procedimentos SCF como ilustrado na figura 1.

Uma característica comum aos métodos tipo Hückel e FEMO é que não existem iterações SCF e nem antissimetriação de função de onda total. Os orbitais moleculares são obtidos das equações seculares e preenchidos manualmente conforme o número de elétrons no sistema molecular.

### 2.1.2 Método PCILO

O método PCILO (*Perturbative CI using Localized Orbitals*)<sup>34–37</sup> foi desenvolvido por um grupo francês e extensamente utilizado em cálculos envolvendo biomoléculas. Esta abordagem distingue-se da maioria dos demais métodos semi-empíricos porque não trabalha com o conceito de orbitais moleculares SCF. Ao invés disso, constrói-se um conjunto de orbitais localizados ligantes, anti-ligantes e pares isolados. Estes orbitais localizados são usados para construir CSFs para subsequente tratamento por CI e cálculo da energia por teoria da perturbação. Os resultados produzidos pelo método PCILO apresentam qualidade similar à do método CNDO, porém os cálculos são computacionalmente muito menos custosos.

### 2.1.3 Métodos tipo ZDO

Os métodos semi-empíricos da família ZDO são sem sombra de dúvida os mais numerosos (*cf.* tab. I) e que maior impacto tiveram até hoje na produção científica. A aproximação ZDO, que é empregada de diferentes formas em cada subfamília, consiste em admitir como nulo o elemento de sobreposição diferencial:

$$\phi_\mu^* \phi_\nu d\tau = 0, \quad \mu \neq \nu \quad (2.4)$$

Esta aproximação pode ser aplicada para *todos* os pares de OAs  $\mu, \nu$  distintos ou apenas para *alguns* deles. Em vigorando esta aproximação, a integral de sobreposição  $S_{\mu\nu}$  reduz-se a

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad (2.5)$$

como é evidente pela definição da aproximação ZDO. Analogamente, a integral de repulsão eletrônica  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  torna-se

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\lambda) \quad (2.6)$$

Os métodos semi-empíricos do tipo CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*)<sup>38</sup> aplicam a aproximação ZDO a todos os pares de OAs, como indica o próprio nome. A proposta do formalismo CNDO data da década de 1960, e foi implementada nas versões CNDO/1 (parametrização original), CNDO/2 (parametrização melhorada) e CNDO/S (parametrização para espectros eletrônicos), entre outras. Atualmente os métodos semi-empíricos CNDO são raramente usados, tornados obsoletos por métodos das famílias INDO e NDDO. O método PPP (Pariser-Pople-Parr) pode ser considerado um método CNDO no qual apenas os elétrons  $\pi$  são considerados.

Os métodos do tipo INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*)<sup>39</sup>, propostos em 1967, representam um avanço em relação ao CNDO. Neste caso a aproximação ZDO é empregada nas integrais de repulsão eletrônica envolvendo OAs em centros diferentes, mas não nas integrais de repulsão eletrônica de um centro. A abordagem INDO foi utilizada em diversas implementações específicas. Os métodos INDO/S<sup>21,40</sup> e ZINDO/S<sup>22</sup> foram parametrizados especificamente para reproduzir espectros eletrônicos e são até hoje utilizados. Em 1975 surgiu o método MINDO/3<sup>41-46</sup>, que foi celebrado como a primeira metodologia semi-empírica realmente bem-sucedida no cálculo de diversas propriedades moleculares, como calores de formação, geometrias moleculares, momentos de dipolo e potenciais de ionização.

Os métodos do tipo NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*)<sup>7,38</sup> caracterizam-se por aplicar a aproximação ZDO apenas entre pares de orbitais atômicos situados em átomos diferentes. A primeira implementação importante deste nível de aproximação deu-se com o método MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*)<sup>8-13</sup>.

Desenvolvimentos posteriores levaram a versões do método MNDO destinadas a melhorar a descrição de pontes de hidrogênio (MNDO/H)<sup>47</sup>, de efeitos de correlação eletrônica (MNDOC)<sup>48-50</sup> e dos efeitos de orbitais *d* (MNDO/d)<sup>17-20</sup>. Os métodos AM1<sup>14</sup> e PM3<sup>15,16</sup> também são desenvolvimentos sobre o método MNDO original, os quais tornaram-se extremamente populares. Mais recentemente, têm surgido extensões dos métodos AM1 e PM3 para novos elementos, inclusão de orbitais *d* e reparametrizações completas. Os métodos AM1\*<sup>51</sup> e AM1(d)<sup>52</sup> introduzem orbitais *d* no método AM1 convencional. Os métodos conhecidos como PM3-tm<sup>53</sup> e PM5<sup>54</sup> são versões mais recentes do método PM3, proprietárias e não-publicadas, em que se realizou a incorporação de orbitais *d* para metais de transição (PM3-tm) e uma reparametrização dos elementos disponíveis no PM3 tradicional (PM5). Outra encarnação da filosofia NDDO é o método SAM1<sup>55,56</sup>, que também não foi inteiramente publicado por ser proprietário e caracteriza-se por calcular certas integrais a partir de primeiros princípios, as quais são seguidas multiplicadas por um fator de correção semi-empírico, daí o nome *Semi Ab-initio Method 1*. Recentemente, o grupo de Repasky introduziu a técnica dos equivalentes de grupos e ligações (BGE, *Bond and Group Equivalents*)<sup>57</sup> como uma maneira de corrigir certos erros apresentados pelos métodos MNDO, AM1 e PM3. Essa proposta assemelha-se à de muitos métodos de mecânica molecular, em que as características de um átomo em uma molécula dependem do tipo de grupo funcional a que pertence. Este mesmo grupo também propôs recentemente a correção PDDG (*Pairwise Distance Directed Gaussian*)<sup>58</sup> aos métodos MNDO e PM3, a qual é uma função adicionada ao termo de repulsão caroço-caroço.

O método PRDDO<sup>59,60</sup> utiliza OAs simetricamente ortogonalizados como funções de base e despreza as integrais de repulsão eletrônica ( $\mu\nu|\lambda\sigma$ ) em que  $\mu \neq \nu$  e  $\lambda \neq \sigma$ . A aproximação PRDDO despreza um número menor de integrais que a aproximação NDDO e produz resultados de qualidade semelhante a cálculos HF/SFC com base STO-3G. O método PRDDO foi parametrizado inclusive para metais de transição. Contudo, seu uso nunca se popularizou como ocorreu com os métodos da família NDDO.

Os métodos da família OM<sup>23,61,62</sup> representam uma extensão dos métodos NDDO de modo a incluir certas correções de ortogonalidade das funções de base, que discutiremos adiante.

#### 2.1.4 Métodos tipo HAM

Os métodos da família HAM apresentam uma estrutura formal bastante diferente da dos demais métodos semi-empíricos. Os métodos tipo HAM foram desenvolvidos inicialmente com base em expressões-modelo intuitivas. Estas expressões foram o resultado dos esforços dos pesquisadores C. Fridth, E. Lindholm e L. Åsbrink, que realizaram trabalhos experimentais e estavam interessados em desenvolver uma ferramenta para cálculos de espectroscopia eletrônica molecular. Em particular, preten-



Tabela II: Elementos disponíveis em métodos semi-empíricos selecionados

Método	Elementos	Referências
MINDO/3	H, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl	41-46
MNDO	H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Zn, Ge, Br, Sn, I, Hg, Pb	8,10-12,63-79
MNDOC	H, C, N, O	48-50
AM1	H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, Sn, I, Hg	14,80-91
PM3	H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Hg, Tl, Pb, Bi	15,81,92-94
MNDO/d	H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Br, Cd, I, Hg	8,10-12,18,19,63,64
AM1*	H, C, N, O, F, P, S, Cl	14,51,83
OM2	H, C, N, O	23,61,62
HAM/3	H, C, N, O, F	95-97

diam tratar questões envolvendo espectroscopia fotoeletrônica (PES) e processos de ionização, espectroscopia ultravioleta e processos de excitação, formação de ânions e afinidades eletrônicas, além de outros processos correlatos.

Antes do desenvolvimento dos métodos HAM, este grupo chegou a desenvolver o método SPINDO<sup>98</sup>, voltado para o estudo de espectros fotoeletrônicos de moléculas orgânicas. Embora tenham sido produzidos resultados úteis para hidrocarbonetos, a extensão para outras moléculas orgânicas mostrou-se difícil. O método HAM em sua primeira versão, HAM/1, foi desenvolvido por L. Åsbrink e empregava o conceito de blindagem de Slater na parametrização dos elementos da matriz de Fock  $F_{\mu\nu}$ . O método HAM/1 não foi publicado, mas o seu sucessor, HAM/2<sup>99</sup>, o foi. O método HAM/2 partia de uma expressão para a energia total da molécula e dela produzia os elementos da matriz de Fock; foram aproveitados no método HAM/2 alguns dos conceitos utilizados no método SPINDO e outros presentes no método HAM/1 original. A terceira versão do método HAM apareceu em 1977, de autoria de L. Åsbrink, C. Fridth e E. Lindholm<sup>95-97</sup>. O método HAM/3 empregava, em vez das constantes de Slater usuais para as blindagens, expressões paramétricas otimizadas obtidas de numerosos dados de espectroscopia atômica. Um dos grandes sucessos do método HAM/3 foi o cálculo com pequena margem de erro da energia de ionização de numerosos sistemas<sup>100</sup>. Entretanto, o método HAM/3 esteve sujeito a críticas desde a ocasião da publicação<sup>101,102</sup>. Estas críticas diziam respeito à carência de justificativa teórica para a forma da expressão da energia total utilizada no método HAM/3, que fora desenvolvida de forma intuitiva em muitas partes. Embora o elevado grau de sucesso das previsões do método HAM/3 já indicassem, por si só, que o formalismo adotado devia conter alguma justificativa razoável, foi possível posteriormente deduzir uma ex-

pressão tipo HAM a partir das equações do formalismo Hartree-Fock e DFT e mostrar assim que uma abordagem nos marcos do formalismo HAM é de fato aceitável<sup>103-107</sup>.

Uma quarta versão do método HAM chegou a ser desenvolvida para átomos<sup>104,106,108</sup>. Entretanto, o método HAM/4 nunca chegou a ter sua extensão para cálculos moleculares completada. Esta versão do método HAM representa um sensível avanço na qualidade das previsões realizadas: em um universo de 2400 configurações atômicas (átomos neutros, ionizados e excitados) varrendo a tabela periódica do hidrogênio ao criptônio, apresenta um erro médio de 0,1 eV para as energias. O método HAM/3, em comparação, apresenta um erro médio da ordem de 0,3 eV para diversas propriedades como energia de ionização, afinidade eletrônica e energia de excitação. Já os métodos MINDO e MNDO apresentam erros da ordem de 0,2 eV para calores de formação. Mesmo sendo relativamente antigo, o método semi-empírico HAM/3 continua despertando interesse no meio científico<sup>109,110</sup>.

## 2.2 DIFICULDADES DOS MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS MAIS COMUNS

Os métodos semi-empíricos mais utilizados pela comunidade científica e que maior impacto tiveram em diferentes aplicações são as implementações MNDO, MNDO/d, AM1 e PM3. Nesta seção discutiremos as principais dificuldades e limitações que acometem estas implementações semi-empíricas da família ZDO.

### 2.2.1 Ortogonalidade de base em métodos ZDO

Em métodos *ab initio* HF-SCF resolvem-se as equações de Roothaan-Hall

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (2.7)$$

por meio de uma mudança de base, passando-se a trabalhar com uma base ortogonal  $\{\lambda\phi_\mu\}$  em lugar da base não-ortogonalizada  $\{\phi_\mu\}$ . As equações de Roothaan-Hall são transformadas assim em um problema de auto-valor

$$\lambda\mathbf{F}\lambda\mathbf{C} = \lambda\mathbf{CE} \quad (2.8)$$

onde a ortogonalização da base pode ser obtida, por exemplo, por uma ortogonalização simétrica de Löwdin

$$\lambda\mathbf{F} = \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{F}\mathbf{S}^{-1/2} \quad (2.9)$$

$$\lambda\mathbf{C} = \mathbf{S}^{1/2}\mathbf{C} \quad (2.10)$$

$$\lambda\mathbf{S} = \mathbf{1} \quad (2.11)$$

em que os próprios orbitais atômicos (OAs)  $\{\phi_\mu\}$  são transformados em orbitais atômicos ortogonalizados (OAOs)  $\{\lambda\phi_\mu\}$ :

$$\lambda\phi_\mu = \sum_\nu (\mathbf{S}^{-1/2})_{\nu\mu} \phi_\nu \quad (2.12)$$

Os métodos semi-empíricos mais utilizados pertencem à família NDDO. Neste nível de aproximação (e também nos níveis CNDO e INDO), uma série de integrais são desprezadas de tal maneira que as equações de Roothaan-Hall semi-empíricas (designadas com o sobrescrito  $S$ ) tornam-se:

$${}^S\mathbf{F}^S\mathbf{C} = {}^S\mathbf{C}\mathbf{E} \quad (2.13)$$

Este fato é sugestivo de que estes métodos semi-empíricos reportam-se, implicitamente, a uma base de OAOs<sup>23</sup>:

$${}^S\mathbf{F} \approx \lambda\mathbf{F} \quad (2.14)$$

Com efeito, esta interpretação é consistente com o fato de todas as integrais de repulsão eletrônica de três e quatro centros serem desprezadas nos níveis de aproximação CNDO, INDO e NDDO, pois essas integrais tendem a zero somente em bases ortogonalizadas<sup>111-113</sup>. A matriz de Fock contém termos de um elétron ( $\mathbf{H}$ ) e de dois elétrons ( $\mathbf{G}$ ) que podem ser tratados separadamente durante a ortogonalização:

$$\lambda\mathbf{F} = \lambda\mathbf{H} + \lambda\mathbf{G} \quad (2.15)$$

$$\lambda\mathbf{H} = \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{H}\mathbf{S}^{-1/2} \quad (2.16)$$

$$\lambda\mathbf{G} = \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{G}\mathbf{S}^{-1/2} \quad (2.17)$$

Os métodos semi-empíricos usuais calculam os elementos das matrizes  ${}^S\mathbf{H}$  e  ${}^S\mathbf{G}$ , porém, com procedimentos semelhantes aos empregados para calcular as matrizes  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{G}$ , referentes a uma base não-ortogonal. Esta incoerência, se não é corrigida de alguma forma, gera problemas nos resultados semi-empíricos produzidos<sup>23,114-116</sup>. Estes problemas manifestam-se em inúmeras situações relevantes, tais como energias conformacionais, estados de transição envolvendo a quebra e formação de ligações e a descrição de estados excitados.

Os problemas causados na descrição de energias de excitação podem ser facilmente compreendidos da seguinte maneira. Pode-se mostrar<sup>23</sup> que os orbitais atômicos ortogonalizados (OAOs) são instabilizados em relação aos OAs não ortogonalizados correspondentes. Em decorrência disso, aumenta a separação entre os OMs ligante e anti-ligante correspondentes conforme ilustrado na figura 2. Este fato tem uma série de conseqüências práticas nos resultados dos cálculos, das quais a mais evidente é que as energias de excitação eletrônica são subestimadas em métodos

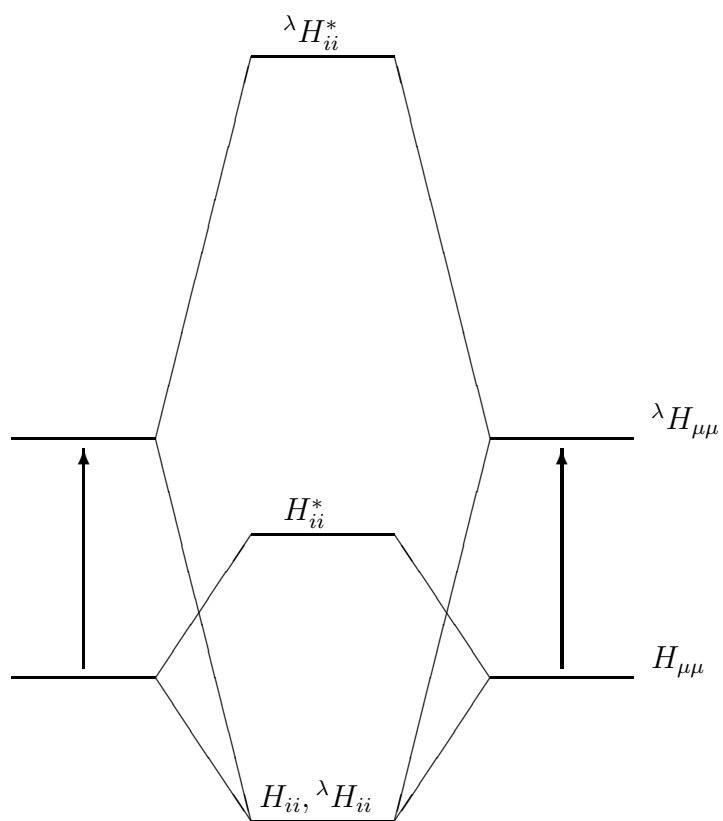


Figura 2: Esquema de orbitais moleculares (OMs) para orbitais atômicos (OAs) e orbitais atômicos ortogonalizados (OAOs). Os níveis de energia são dados pelos elementos  $H_{\mu\mu}$  e  ${}^\lambda H_{\mu\mu}$  para OAs e OAOs respectivamente, e  $H_{ii}$  e  $H_{ii}^*$  referem os níveis de OMs ligantes e anti-ligantes respectivamente.

ZDO na ausência de correções de ortogonalidade. A barreira de rotação interna do etano e de outras moléculas também é sistematicamente subestimada em decorrência desse fato, como foi discutido por Weber<sup>23,61</sup>.

Foram desenvolvidos métodos semi-empíricos que incorporam correções de ortogonalidade de uma forma ou de outra à matriz de Fock. No nível de teoria CNDO, foi proposto o método CNDO/S<sup>2</sup> de Filatov *et al.*<sup>117</sup>; no nível INDO, há os métodos SINDO e SINDO1 de Jug *et al.*<sup>118-120</sup>; no nível NDDO há o método OM2 e congêneres desenvolvidos pelo grupo de Thiel<sup>23,61,62</sup>. Note-se que a aplicação direta da equação (2.16) é factível, mas a aplicação de (2.17) é bem mais custosa computacionalmente e não foi praticada em métodos semi-empíricos, recorrendo-se a outras abordagens para as correções de ortogonalidade.

## 2.2.2 Influência de orbitais $d$

Há duas situações em que a inclusão de orbitais  $d$  no conjunto de base é altamente relevante. Em primeiro lugar, é evidente que orbitais  $d$  são necessários para a descrição de metais de transição. Com relação a estes elementos, será suficiente ressaltar que o emprego de uma base  $d$  flexível é especialmente necessária, como é bem conhecido de estudos *ab initio*. Entretanto, as poucas implementações semi-empíricas que fazem cálculos com metais de transição (p. ex. AM1(d)<sup>52</sup>, SINDO1<sup>119,120</sup>, ZINDO<sup>121</sup> e PRDDO<sup>59,60</sup>) empregam bases mínimas, destituídas de flexibilidade, de maneira que seria especialmente interessante estudar o efeito da inclusão de orbitais  $d$  flexíveis, com expoentes variáveis, tal como a filosofia HAM propõe.

A segunda situação em que o emprego de orbitais  $d$  é altamente relevante é na descrição de elementos como silício, fósforo, enxofre, cloro e os que estão abaixo deles na tabela periódica. O uso de orbitais  $d$  é essencial quando estes elementos formam compostos hipervalentes, e altamente recomendáveis nos demais casos. Isto fica evidenciado pela comparação de resultados obtidos com MNDO/d<sup>17-20</sup> e AM1\*<sup>51</sup> com resultados MNDO<sup>8-13</sup>, AM1<sup>14</sup>, PM3<sup>15,16</sup> e PM5<sup>54</sup>, de qualidade sensivelmente inferior.

Há uma terceira aplicação para orbitais  $d$ , embora sua necessidade e conveniência sejam bastante questionáveis do ponto de vista de cálculos semi-empíricos. Tem sido apontado<sup>114</sup> que o uso de orbitais  $d$  como funções de polarização é importante para a adequada descrição do nitrogênio em grupos nitro (-NO<sub>2</sub>). Efetivamente, os nitrocompostos têm se mostrado problemáticos com relação ao tratamento semi-empírico ou mesmo *ab initio* com bases *sp*. Por essa razão, foi sugerida a adição de funções  $d$  ao nitrogênio e demais elementos do período do nitrogênio. Evidentemente, o emprego desta abordagem representaria um grande aumento no custo computacional do método. Em vez disso, seria conveniente explorar a possibilidade de descrever estes

efeitos de polarização implicitamente, isto é, sem recurso explícito a funções de base. Os cálculos *ab initio* com bases *sp* também mostram problemas com relação à correta descrição do caráter piramidal dos nitrogênios, o que é facilmente remediado pela adição de funções *d*<sup>122</sup>. Em métodos semi-empíricos como MNDO, AM1 e PM3 também ocorrem problemas relacionados. No método AM1, por exemplo, os nitrogênios de amidas têm geometria planar, as aminas são menos piramidais do que deveriam e as barreiras de inversão correspondentes são subestimadas, principalmente para as terciárias; já o método PM3 faz com que os nitrogênios de amidas assumam com frequência um caráter piramidal<sup>114</sup>. Estes fatos sugerem a possibilidade de se realizar uma escolha judiciosa dos parâmetros semi-empíricos de modo a se obter uma descrição correta do nitrogênio sem o recurso a funções de polarização *d*.

### 2.2.3 Ligações de hidrogênio

As parametrizações semi-empíricas mais comuns enfrentam dificuldades em reproduzir corretamente as ligações de hidrogênio, também conhecidas como pontes de hidrogênio. Evidentemente, as aplicações que exigem uma boa modelagem para ligações de hidrogênio são numerosas e importantes: basta lembrar das biomoléculas e dos processos em fase aquosa. Em outras palavras, uma metodologia semi-empírica que não desempenhe bem neste quesito está automaticamente descartada para algumas das mais importantes aplicações.

O método MNDO não reproduz ligações de hidrogênio. No método MNDO/H<sup>47</sup> realizou-se uma correção *ad hoc* mediante a inclusão de termos gaussianos adicionais na repulsão caroço-caroço, uma prática que foi posteriormente aplicada nos métodos AM1 e PM3. Ainda assim, estes métodos não apresentam resultados satisfatórios. O método AM1 não reproduz corretamente as geometrias das ligações de hidrogênio, as quais tendem a ficar bifurcadas. O método PM3, por outro lado, dá bons resultados em termos de geometria, mas forma ligações de hidrogênio mais fracas do que deveriam ser. Um esquema de correção ao método PM3 foi desenvolvido recentemente<sup>123</sup> aplicando modificações à interação caroço-caroço.

No método SINDO1 o problema das ligações de hidrogênio foi consertado<sup>124</sup> pela adição de funções *p* ao hidrogênio, uma solução computacionalmente cara e não comprovadamente necessária. Uma outra abordagem foi a versão do método PM3 conhecida como PM3<sub>BP</sub><sup>125</sup>, desenvolvida expressamente para estudos com ácidos nucleicos, e no qual a repulsão caroço-caroço é modificada de maneira diferente do método PM3 original.

Os problemas enfrentados na reprodução de ligações de hidrogênio no nível NDDO foram analisados por Winget<sup>114</sup> em termos dos parâmetros  $U_{ss}$  (energia de um elétron para o orbital *s*) e  $\zeta_s$  (expoente orbital) do hidrogênio e do uso ou não dos termos gaussianos. Nesse estudo, foi mostrado o papel crucial de ambos os parâmetros para

a reprodução de ligações de hidrogênio: o termo  $U_{ss}(\text{H})$  é parametrizado como sendo de 0,5 a 2,2 eV menos negativo do que o valor espectroscópico (-13,60 eV), o que faz do hidrogênio um pior acceptor de elétrons e inadequado para formar ligações de hidrogênio; já o expoente orbital  $\zeta_s(\text{H})$  favorece a formação de ligações de hidrogênio quando assume valores menores (distribuição eletrônica mais difusa) e as impede ao tornar-se grande (distribuição eletrônica compacta). Este fato é consistente com a produção de ligações de hidrogênio mediante adição de orbitais  $p$ , tal como feito com o método SINDO1, pois estas funções são naturalmente mais difusas que as funções  $s$ . Além disso, é interessante notar que os métodos AM1 e PM3, quando se lhes removem os termos gaussianos, produzem ligações de hidrogênio excessivamente fortes e curtas, donde se vê que os termos gaussianos são na realidade repulsivos, e não representam uma correção visando tornar mais atrativa a fraca interação observada com o método MNDO em sistemas que deveriam formar ligações de hidrogênio.

Do ponto de vista de um tratamento semi-empírico dotado de flexibilidade orbital, é evidente que não estamos obrigados a prender o expoente  $\zeta_s(\text{H})$  a essa cama de Procusto que é a sua retenção em um valor único para todas as situações. Além disso, o parâmetro  $U_{ss}(\text{H})$  não é uma grandeza que possa ser escolhida livremente no momento da parametrização, pois é dependente de  $\zeta_s(\text{H})$ .

## 2.2.4 Efeitos de dispersão e polarizabilidade

Um dos pontos fracos da maioria dos métodos semi-empíricos é a falta dos efeitos de dispersão<sup>3,114</sup>. Estes efeitos são fundamentais não só para a descrição das interações intermoleculares, mas também para relevantes interações intramoleculares em proteínas e outras biomoléculas, cujas conformações e demais propriedades dependem fortemente deste fator. Embora seja um fato bem conhecido que as interações de dispersão constituem uma parcela considerável da energia de moléculas grandes, ainda assim não tem sido possível alcançar bons resultados para estas interações nem com cálculos semi-empíricos<sup>114</sup>, nem com DFT<sup>126</sup>.

Sabe-se que as forças de dispersão de London são efeitos de correlação eletrônica que somente podem ser calculados com alto grau de exatidão por meio de técnicas *ab initio* sofisticadas<sup>127</sup> e não são facilmente acessíveis. Entretanto, como essas forças dependem fundamentalmente da polarizabilidade de átomos e moléculas, é natural que apareçam tentativas de modelar a polarizabilidade em nível semi-empírico e, de posse dela, modelar as interações fracas de London.

A modelagem dos efeitos de dispersão exige que se possua um conjunto de dados de referência. Para muitas moléculas pequenas, o valor da média isotrópica do coeficiente de dispersão  $C_6$  é conhecido<sup>128</sup>, e até mesmo, em certos casos, têm-se informações a respeito da anisotropia deste coeficiente<sup>129-131</sup>. É prática comum na modelagem de campos de força empíricos incluir termos do tipo  $-C_6R^{-6}$  ajustados a

dados experimentais; aparentemente, foi utilizado um termo clássico deste tipo no método PM5<sup>54</sup>. Embora seja possível argumentar que um modelo de interações átomo-átomo isotrópicas fornece uma descrição dotada de anisotropia para as interações molécula-molécula, já foi bem estabelecido que a anisotropia atômica deve ser incluída para que se tenha uma descrição acurada das interações e da polarizabilidade molecular<sup>132</sup>. Por meio de cálculos *ab initio* é possível obter coeficientes de dispersão e polarizabilidades, mas referidas em geral a uma origem molecular. Este tipo de resultado não é muito conveniente como referência para modelagens semi-empíricas destes efeitos, pois é preferível trabalhar com dispersão e polarizabilidades distribuídas sobre os diversos átomos da molécula.

Foram propostas definições de polarizabilidades e dispersões moleculares distribuídas<sup>133–137</sup>. Existem muitas possibilidades para calcular polarizabilidades atômicas consistentemente, todas arbitrárias. Tal arbitrariedade é da mesma natureza que a arbitrariedade de uma definição de população eletrônica. O tratamento variacional para a polarizabilidade proposto por Rivail<sup>136,137</sup> foi adaptado para metodologias semi-empíricas NDDO e produziu uma sensível melhora nos resultados para polarizabilidade ao ser aplicado com os métodos MNDO, AM1 e PM3<sup>138</sup>. Um esquema de partição da polarizabilidade total em polarizabilidades atômicas aditivas foi proposto para métodos semi-empíricos<sup>139</sup>. Este esquema pode ser facilmente estendido para atribuir polarizabilidades aditivas a orbitais atômicos individuais.

Uma vez que se tenha acesso a polarizabilidades aditivas, particionadas entre átomos ou OAs, é viável o cálculo das energias de interação de London<sup>114,132,140</sup> segundo uma expressão-modelo como, por exemplo,

$$U_{disp}^{(6)} \approx -\frac{U_A U_B}{4(U_A + U_B)} T_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta} \bar{\alpha}^A \bar{\alpha}^B \quad (2.18)$$

onde  $\bar{\alpha}$  representa a polarizabilidade média do átomo  $A$  ou  $B$ ,  $T_{\alpha\beta}$  é um tensor de interação e os fatores  $U$  podem ser estimados por meio da abordagem de Slater-Kirkwood

$$U_A \approx \sqrt{\frac{N_A}{\alpha^A}} \quad (2.19)$$

onde  $N_A$  é o número efetivo de elétrons em  $A$ . Visto que uma interação com a forma  $U_{disp}^{(6)} = -C_6 R^{-6}$  diverge para distâncias curtas, foi sugerido<sup>141</sup> utilizar-se uma função de escala  $f(R)$  do tipo

$$f(R) = \left(1 - e^{-3(R/R_0)^7}\right)^4. \quad (2.20)$$

## 2.2.5 Dados experimentais de referência

Os parâmetros ajustáveis de qualquer formalismo semi-empírico precisam ser cuidadosamente escolhidos para que se possa obter bons resultados com os cálculos<sup>114</sup>.



A maneira pela qual estes parâmetros são escolhidos geralmente envolve uma minimização de erro relativamente a um conjunto de dados de referência. Tradicionalmente, utilizam-se dados de referência provenientes de experimentos. Entretanto, nada impede que se utilizem também resultados de cálculos teóricos de alto nível.

Para muitos sistemas e propriedades, é impraticável obter teoricamente dados de qualidade superior aos obtidos experimentalmente, o que é uma forte justificativa para o emprego generalizado de resultados experimentais na calibração de metodologias semi-empíricas. A tendência futura, contudo, é que cada vez mais se possa recorrer a resultados *ab initio* de alto nível para parametrização de métodos semi-empíricos.

A utilização de resultados experimentais na parametrização semi-empírica, principalmente de calores de formação, é arriscada e demanda muito cuidado. Isto é devido aos erros que podem ser introduzidos nos parâmetros ajustados pelo emprego de dados de referência incorretos. O método PM3, por exemplo, incluía no conjunto de dados de referência o calor de formação ( $\Delta H_f^0$ ) do  $P_4O_6$  determinado experimentalmente como sendo  $-529,2$  kcal/mol<sup>142</sup>. Outros trabalhos experimentais indicaram que este calor de formação seria de  $-375,5$  kcal/mol<sup>143</sup> e  $-378,01$  kcal/mol<sup>144</sup>. Resultados de cálculos DFT e *ab initio* aproximam-se destes dois valores, e indicam que o dado experimental utilizado na parametrização do método PM3 está incorreto. O cálculo PM3 da molécula de  $P_4O_6$  fornece  $-511$  kcal/mol, o que mostra que os parâmetros ajustados incorporaram uma séria distorção.

## 2.2.6 Parametrização contra calores de formação

Os métodos semi-empíricos mais utilizados foram parametrizados de tal forma que a energia de ligação total Born-Oppenheimer (BO) é equacionada com as entalpias de atomização a 298 K. A energia de ligação total BO,  $E_L$ , calcula-se subtraindo da energia molecular BO total  $E_{TOT}$  as energias BO dos átomos constituintes:

$$E_L = E_{TOT} - \sum_n E_n \quad (2.21)$$

A entalpia de atomização de uma substância pode ser calculada a partir do calor de formação da substância e dos átomos constituintes:

$$\Delta H_{Atom.}^{298} = \Delta H_f^0 - \sum_n \Delta H_f^{298}(n) \quad (2.22)$$

onde  $\Delta H_f^{298}(n)$  é o calor de formação a 298 K do átomo  $n$ .

Ao se aceitarem estas duas grandezas como iguais, o calor de formação é dado por

$$\Delta H_f^0 = E_{TOT} - \sum_n (E_n - \Delta H_f^{298}(n)) \quad (2.23)$$

e implicitamente admite-se que os efeitos térmicos e a energia de ponto zero podem ser expressos como uma soma de contribuições atômicas.

Esta aproximação não pode ser facilmente aceita, uma vez que a energia total Born-Oppenheimer, que é efetivamente modelada pelo formalismo semi-empírico, não contém em si as contribuições translacionais, rotacionais e vibracionais associadas a um sistema com temperatura finita. Tampouco contém alguma indicação dos valores que a energia de ponto zero deverá assumir.

Alguns testes realizados com hidrocarbonetos pequenos forneceram resultados indicativos de que esta aproximação não introduzia erros adicionais<sup>145</sup>. Embora tenham sido testados poucos compostos (apenas 36), os efeitos vibracionais da energia de ponto zero aparentemente são compensados satisfatoriamente por métodos semi-empíricos.

Mais recentemente, porém, realizaram-se cálculos no nível B3LYP/6-31+G(d)<sup>114</sup> para testar a hipótese da aditividade atômica da energia de ponto zero. Foi mostrado que a energia de ponto zero não pode ser muito bem descrita por uma função linear do número de átomos de cada elemento

$$E_{PZ} = \sum_i c_i N_i \quad (2.24)$$

pois ocorrem desvios sistemáticos, negativos para moléculas muito grandes e positivos para as pequenas. Os melhores resultados, sob esta hipótese, foram observados para as moléculas de tamanho médio. Acrescentando-se um termo constante à função-modelo, i.e.

$$E_{PZ} = c_0 + \sum_i c_i N_i, \quad (2.25)$$

é possível eliminar o erro sistemático relativo ao tamanho do sistema. Os cálculos realizados com 273 compostos de H, C, N e O apresentaram desvios aleatórios médios da ordem de 1 kcal/mol.

Foi observado também que estes modelos de aditividade apresentam desvios sistemáticos da energia de ponto zero com relação à presença de certos grupos funcionais na molécula. A presença de grupos nitro, por exemplo, está associada a desvios sistematicamente positivos na energia de ponto zero.

Comparando-se parametrizações contra calores de formação e contra energias de ligação Born-Oppenheimer, foi observado<sup>114</sup> que ambas as abordagens fornecem resultados de qualidade similar. Embora a parametrização contra energias de ligação seja mais bem motivada fisicamente, observa-se que as duas opções de parametrização apresentam erros cerca de cinco vezes maiores do que seria possível atribuir unicamente à não-aditividade da energia de ponto zero. Além disso, os erros cometidos nas parametrizações contra  $\Delta H_f^0$  e  $E_B$  estão razoavelmente correlacionados

( $r^2 = 0,75$ ).

A parametrização contra energias de ligação melhora os resultados para peróxidos, compostos com nitrogênio ligado a três oxigênios, nitrogênios aromáticos, anidridos, lactonas, cianetos, entre outros. Entretanto, a parametrização contra  $E_B$  resulta principalmente em uma descrição pior de nitrocompostos, embora hidrocarbonetos aromáticos, hidrazina, etanodiol e outros também tenham uma descrição menos correta.

É conveniente que um método semi-empírico seja parametrizado, se possível, para reproduzir energias moleculares totais. Estas energias podem ser obtidas tanto de resultados *ab initio* de alto nível, como deduzidas de dados experimentais após descontados os efeitos térmicos e de energia de ponto zero. As frequências vibracionais necessárias para a determinação de energias de ponto zero são conhecidas em muitos casos, e podem ser calculadas com grau razoável de exatidão para muitos sistemas. Os efeitos térmicos, por sua vez, são facilmente abordados por meio de resultados da termodinâmica estatística. Assim sendo, não há maiores empecilhos em se parametrizar contra energias moleculares totais no nível Born-Oppenheimer. Procedendo assim, é possível evitar o problema dos erros sistemáticos associados a grupos funcionais nos modelos de energia de ponto zero aditiva.

### 2.2.7 Proliferação de parâmetros ajustáveis

Um problema que tem sido recorrente em implementações semi-empíricas é o uso de um número eventualmente excessivo de parâmetros ajustáveis, que em certos casos parecem proliferar descontroladamente. O método MINDO/3<sup>41-46</sup> constitui uma referência clássica a esse problema, pois foram adotados parâmetros ajustáveis diatômicos. Isto faz com que, para uma implementação com  $N$  elementos, o número de parâmetros numéricos cresça proporcionalmente a  $N^2$ . Métodos posteriores, como MNDO, AM1 e PM3, evitaram este tipo de crescimento quadrático pela utilização de parâmetros referentes unicamente a elementos, nunca a pares de elementos. Entretanto, recentemente outras formas de proliferação de parâmetros numéricos surgiram, como a utilização de diferentes parametrizações para um mesmo elemento conforme o grupo funcional a que pertence (técnica BGE<sup>57</sup>). Certas tentativas de estender métodos semi-empíricos de modo a abranger mais elementos<sup>93</sup> também esbarraram no grande número de parâmetros numéricos a ajustar em comparação a escassos dados de referência.

Existem duas grandes restrições às parametrizações com muitos parâmetros ajustáveis. Primeiramente, para que se possa determinar com precisão os devidos valores dos parâmetros numéricos, seria necessário coligir um gigantesco banco de dados moleculares de referência, o que é em geral inviável. O outro problema é a grande dificuldade em localizar os parâmetros ótimos em um espaço de dimensionalidade

elevada como o que decorre da utilização de um número grande de parâmetros. É sabido que, mesmo com o uso de parâmetros correspondentes apenas a elementos, é difícil localizar o conjunto de parâmetros ótimos em razão da existência de inúmeros mínimos locais, de pouca profundidade, dentro dos limites do ajuste paramétrico.

Uma solução para este problema é apontada pela filosofia de parametrização adotada no método tipo HAM/3. Nessa abordagem, os parâmetros numéricos são determinados não para elementos individuais, mas para a tabela periódica como um todo. Para tal, introduzem-se funções semi-empíricas em que o número atômico  $Z$  entra como variável independente. O resultado de uma estratégia deste tipo é produzir parâmetros secundários que variam de maneira suave ao longo dos períodos da tabela periódica. (Note que não é preciso necessariamente parametrizar para toda a tabela periódica a fim de aproveitar essa estratégia; podemos sem prejuízo nos restringir a blocos ou porções dela). Além disso, observa-se que métodos semi-empíricos com parâmetros independentes para cada elemento, de um modo geral, apresentam variações suaves e consistentes dos parâmetros ao longo dos períodos da tabela periódica, o que corrobora a abordagem de parametrização por blocos de elementos. Isto indica que se pode simplificar o processo e obter maior precisão no ajuste dos parâmetros numéricos, graças à redução do número de graus de liberdade na otimização.

### 2.3 CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

A grande maioria modelos semi-empíricos tem seu formalismo inspirado nas equações do formalismo Hartree-Fock. É bem conhecido que o formalismo HF-SCF não consegue reproduzir corretamente uma série de características da função de onda exata. Estes efeitos, conhecidos como efeitos de correlação eletrônica, só podem ser abordados com técnicas de cálculo mais sofisticadas; entretanto, os métodos semi-empíricos procuram reproduzir os efeitos decorrentes da correlação eletrônica. Por essa razão, é conveniente discutir quais são os efeitos de correlação que podem ser incorporados de maneira efetiva em uma descrição baseada em um único determinante de Slater, e quais não podem.

Em formalismos tipo *ab initio* funções de onda suficientemente exatas para aplicações químicas costumam ser construídas em duas etapas. Primeiramente, uma função de onda de ordem zero que recupera cerca de 99% da energia total é construída, seguida de refinamentos (muitas vezes de alto custo computacional) que conduzem ao nível de exatidão requerido. Embora a função de onda de ordem zero não seja necessariamente uma função HF-SCF (pode-se empregar, por exemplo, uma função MCSCF), é convencional que a energia de correlação eletrônica é dada pela diferença de energia entre a função de onda exata e a função HF-SCF.

### 2.3.1 Dois tipos de correlação eletrônica

A inclusão da correlação eletrônica na descrição de um sistema molecular pode ser feita pela superposição de determinantes de Slater. Entretanto, esta superposição de determinantes serve para melhor descrever fenômenos diferentes dependendo do caso. Considere, por exemplo, uma molécula de hidrogênio estável na geometria de equilíbrio. A superposição de determinantes serve ao propósito de descrever o movimento correlacionado detalhado dos elétrons, induzido por sua repulsão mútua instantânea. Este aspecto da correlação eletrônica é chamado *correlação dinâmica*. Já no caso em que a geometria se aproxima do limite de dissociação molecular, a necessidade de superposição de configurações deriva de uma razão completamente diferente, associada à degenerescência das configurações ligante e anti-ligante. Neste caso, as configurações interagem fortemente e não se pode descrever a função de onda, nem mesmo de maneira qualitativa, com um único determinante. Este aspecto da correlação eletrônica é conhecido como *correlação estática* ou *correlação não-dinâmica*<sup>146</sup>.

Em comprimentos de ligação intermediários, nossa molécula de hidrogênio terá ambos os tipos de efeitos tratados pela combinação de determinantes de Slater. Embora existam algumas propostas para separação de efeitos de correlação dinâmica e não-dinâmica, é reconhecido que não existem maneiras completamente “limpas” para efetuar esta separação. Mas, ainda que os efeitos dinâmicos e os efeitos de degenerescência não sejam separáveis em teoria, existe uma série de características que os diferencia e permite, na prática, seu tratamento separado e por conseguinte sua modelagem semi-empírica<sup>147</sup>.

Os efeitos de correlação dinâmica são de natureza localizada, e dependem fortemente da densidade eletrônica, da polarizabilidade e do spin dos elétrons. Este fato é muito interessante quando se tem em vista modelagens semi-empíricas, pois este tipo de efeito pode ser particionado entre os átomos e incorporado sem maiores problemas em uma função de onda modelo de um só determinante tipo SCF-LCAO. A correlação não-dinâmica por outro lado, caracteriza-se por gerar efeitos não localizados, sem relação com a repulsão de elétrons, que se manifestam significativamente nas quebras de ligações químicas. Uma função de onda de um único determinante é inadequada para descrever os efeitos de correlação estática, não há muitas esperanças de incorporá-los, mesmo de maneira efetiva, em modelos desse tipo.

### 2.3.2 Correlação dinâmica

A correlação dinâmica é convencionalmente incorporada em cálculos *ab initio* pelo uso de uma base grande e metodologias de cálculo adequadas. Entende-se por base grande aquela que tem múltiplas funções de mesma simetria em cada átomo, além de empregar funções com partes angulares de simetria desde  $s$  até momentos angulares

elevados. Este tipo de base permite a construção de determinantes excitados cujos orbitais apresentam um grande número de nodos, tanto na parte radial como na angular, de modo que é possível construir a descrição de como um elétron “evita” certas regiões quando outro elétron encontra-se aqui ou ali.

Os efeitos de correlação dinâmica estão associados a uma série de características morfológicas da função de onda. A repulsão coulombiana intereletrônica, que é a causa fundamental da correlação dinâmica, produz uma singularidade no hamiltoniano quando dois elétrons têm as mesmas coordenadas. Decorre daí que a função de onda exata apresenta uma cúspide em  $r_{12} = 0$ , isto é, mostra-se contínua mas tem derivadas primeiras descontínuas para elétrons coincidentes. Os efeitos de correlação dinâmica de curta distância estão intimamente relacionados com essa cúspide coulombiana e não são bem tratados pelo uso de funções de base unieletrônicas convencionais, sendo extremamente custoso obter bons resultados para estes efeitos. Já os tratamentos que incluem explicitamente a distância intereletrônica  $r_{12}$  são muito apropriados ao problema.

Os efeitos de correlação dinâmica de longa distância, por outro lado, não estão associados à cúspide eletrônica em si, mas devem-se igualmente à repulsão coulombiana. Sua abordagem por meio de bases unieletrônicas é viável, mesmo não se utilizando bases extremamente grandes. Pode-se dividir a correlação dinâmica de longo alcance em vários tipos, como correlação esquerda-direita, correlação angular e correlação radial. A correlação esquerda-direita é dada pela perturbação que um elétron no átomo  $A$  sofre em decorrência do movimento de um elétron no átomo  $B$ . As interações de dispersão de London são exemplos de correlação dinâmica esquerda-direita. A correlação angular e a correlação radial são efeitos que ocorrem, basicamente, entre elétrons em volta de um mesmo átomo.

Existem muitas abordagens possíveis para o cálculo da correlação dinâmica. A abordagem CI é a mais simples conceitualmente, mas o número de configurações necessário é excessivo. Esta explosão no espaço configuracional pode ser evitada pelo emprego de uma função de onda multiconfiguracional pequena associada a um fator de correlação explicitamente dependente da distância intereletrônica, como o utilizado por Hylleraas<sup>148</sup> em seu trabalho clássico com o hélio. Recentemente, têm ocorrido progressos no tratamento da correlação dinâmica com inclusão explícita da distância intereletrônica ( $r_{12}$ )<sup>149–152</sup>. Entretanto, tais métodos ainda são bastante custosos devido às integrais de três e quatro elétrons que aparecem, de modo que ainda são pouco utilizadas. Entre técnicas as mais populares atualmente, destacam-se as teorias MPPT<sup>153</sup> e CC<sup>154</sup>.

Foi observado que a multiplicação de uma função de onda de ordem zero tipo SCF ou MCSCF por um fator de correlação é equivalente a trabalhar com um hamiltoniano transformado para a parte configuracional<sup>155–158</sup>. Posteriormente, mostrou-se

que esse hamiltoniano transformado pode ser expresso como o hamiltoniano usual acrescido de um operador de correlação, que toma a forma de uma perturbação com efeitos de curto alcance<sup>159–161</sup>. Este fato justifica que se calcule a correlação dinâmica em termos de contribuições localizadas, que crescem linearmente com o tamanho do sistema. Foram propostos, por exemplo, tratamentos localizados tipo CI<sup>162</sup>, CC<sup>163</sup> e MP2<sup>164</sup>.

A idéia de estimar os efeitos de correlação eletrônica por meio de correções simples, determinadas empiricamente, é antiga<sup>165</sup>. As justificativas originalmente apresentadas para a partição da energia de correlação entre OAs no método HAM reportam-se a trabalhos desta natureza<sup>166–172</sup>. Estudos nessa linha continuam sendo realizados, importantes contribuições têm sido fornecidas à partição da correlação eletrônica em termos de porções localizadas, sejam elas OAs, átomos, ligações ou orbitais localizados<sup>173–179</sup>.

### 2.3.3 Correlação não-dinâmica

Os efeitos de correlação não-dinâmica estão associados a características de determinadas funções de onda, que não podem ser descritas nem mesmo qualitativamente por um único determinante de Slater. Em outras palavras, efeitos pronunciados de correlação não-dinâmica traduzem-se em uma incorreção fundamental da abordagem Hartree-Fock ao problema da estrutura eletrônica.

É verdade que a descrição dos efeitos de correlação não-dinâmica pode ser obtida, mesmo iniciando-se com uma função HF, pelo tratamento FCI com uma base completa. Isto, porém, não é prático, e outras abordagens fazem-se necessárias.

Existem metodologias de cálculo adequadas para a obtenção da totalidade dos efeitos de correlação não-dinâmica, como por exemplo a metodologia CASSCF. Via de regra, porém, uma parcela dos efeitos de correlação dinâmica também são recuperados. Conseqüentemente, a utilização das metodologias usuais para correlação não-dinâmica em cima de um formalismo semi-empírico que incorpore de maneira efetiva a correlação dinâmica incorre no erro de computar duas vezes parte da energia de correlação.

Trabalhos recentes mostraram como se pode utilizar as metodologias CASSCF e CASPT2 para separar efeitos de correlação dinâmica e não-dinâmica em moléculas orgânicas<sup>177–179</sup>. Esta proposta, no entanto, não faz uma separação limpa das duas parcelas da correlação eletrônica, pois, como foi apontado em outro trabalho<sup>147</sup>, muitas das CSFs utilizadas na construção da função multiconfiguracional CASSCF que deveria fornecer apenas a correlação não-dinâmica introduzem uma dependência da distância intereletrônica  $r_{12}$ , o que inerentemente gera resultados de correlação dinâmica.

A questão da correlação não-dinâmica e sua separação da correlação dinâmica

tem produzido muitos outros trabalhos interessantes e que poderão eventualmente resultar em técnicas de cálculo úteis. Alguns trabalhos têm estudado propriedades morfológicas da função de onda e vinculado determinadas características aos efeitos de correlação não-dinâmica<sup>180,181</sup>.

Uma proposta interessante e engenhosa que pode ser utilizada para obter a correlação não-dinâmica é o modelo *spin-flip* proposto por Krylov<sup>182</sup>, que descreve corretamente a quebra de ligações a partir de uma única referência (não HF-SCF), com a qual as diferentes configurações relevantes são construídas de maneira equilibrada.

Por fim, cabe mencionar que estudos semi-empíricos envolvendo funções multi-configuracionais (do tipo MRCI) vêm sendo realizados, e resultados interessantes têm sido obtidos apesar das limitações inerentes a este tipo de abordagem<sup>183</sup>.



### 3 OBJETIVOS

Este trabalho foi iniciado com a idéia de contribuir para o desenvolvimento de uma nova geração metodologias semi-empíricas. O desenvolvimento e a implementação de uma nova metodologia semi-empírica é um objeto de trabalho adequado para ocupar todo um grupo de pesquisa durante alguns anos.

O presente trabalho visa estabelecer os fundamentos teóricos para uma nova família de metodologias semi-empíricas, tendo os antigos métodos HAM como inspiração, e fornecer algumas contribuições para a implementação prática dos métodos assim fundamentados.

Especificamente, tivemos como objetivo realizar uma rigorosa dedução de um formalismo-base a partir de uma expressão da energia total reconhecidamente válida. Tal formalismo-base engloba uma expressão para a energia molecular total na aproximação Born-Oppenheimer e a expressão dos elementos da matriz de Fock necessários para as equações de Roothaan-Hall.

Uma vez estabelecido este formalismo-base, é necessário adaptá-lo para cálculos reais por meio de fórmulas práticas que empregam parâmetros numéricos ajustados. Nesse sentido, tivemos o objetivo de fornecer algumas contribuições fundamentais à parametrização de expoentes orbitais variáveis e à produção de dados de referência de alto nível por cálculo *ab initio*.

Portanto, resumimos nossos objetivos da seguinte forma:

1. Estabelecer um formalismo-base rigorosamente justificado para fins de desenvolvimento de novas implementações semi-empíricas.
2. Indicar uma proposta eficaz para a modelagem semi-empírica de expoentes orbitais variáveis.
3. Fornecer meios para o cálculo de energias eletrônicas de referência de alto nível, úteis em parametrizações semi-empíricas, que possam ser determinadas a um baixo custo computacional.

## 4 FORMALISMO BÁSICO

Nossa proposta de metodologia semi-empírica depende da obtenção de uma estrutura formal básica, deduzida rigorosamente de equações válidas e bem conhecidas. O formalismo básico que apresentaremos baseia-se na proposta dos métodos HAM/3 e HAM/4, mas não se limita de forma alguma a ela, até porque não seria possível aceitá-la tal como foi apresentada para embasar metodologias semi-empíricas modernas.

As deduções do método HAM que podem encontradas na literatura<sup>104,105</sup> propõem-se a justificar este modelo semi-empírico, se não rigorosamente, pelo menos até o ponto de tornar plausíveis para o químico teórico as abordagens ali empregadas. Pode-se observar que os autores dessas manipulações não fizeram a dedução de um formalismo rigorosamente válido separadamente da aplicação de aproximações com termos paramétricos. Por conseguinte, pode-se considerar que estas deduções sofrem de certa carência de rigor. Além disso, algumas etapas do raciocínio deixaram de ser apresentadas e por vezes encontram-se ambigüidades e pequenos erros.

Nas próximas páginas, ainda não estaremos preocupados com a introdução de funções-modelo parametrizáveis. Realizaremos antes a dedução de um esqueleto formal adequado para os nossos fins, partindo de um formalismo tipo Hartree-Fock com correlação eletrônica incluída de maneira implícita. Obteremos resultados para o caso mais geral UHF, que servirá de base para a apresentação dos casos particulares ROHF e RHF.

### 4.1 INCLUSÃO DA CORRELAÇÃO ELETRÔNICA EM FUNÇÕES-MODELO

Qualquer modelo semi-empírico que se proponha a ter um custo computacional reduzido deverá incorporar de maneira implícita grande parte ou mesmo a totalidade da energia de correlação eletrônica. Indicaremos rapidamente de que modo pode-se incorporar implicitamente a energia de correlação eletrônica em uma função de onda modelo.

Considere a função de onda exata  $\Psi$  que é solução da equação de Schrödinger de

$N$  elétrons:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

A função  $\Psi$  é uma função multideterminantal do tipo *full CI* (FCI). Então, dada uma função de onda modelo  $\Phi_0$  qualquer, pode-se escrever

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Psi \rangle = E \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (4.2)$$

Tomando  $\Phi_0$  como uma função HF (um só determinante de Slater) normalizada, de acordo com a teoria CI pode-se expandir  $\Psi$  em termos de  $\Phi_0$  e de determinantes com um, dois ou mais spin-orbitais  $i, j, k, \dots$  trocados por spin-orbitais virtuais  $a, b, c, \dots$ . Vamos admitir ainda que  $\Psi$  satisfaz à condição de normalização intermediária:

$$\langle \Phi_0 | \Psi \rangle = 1 \quad (4.3)$$

Então,  $\Psi$  pode ser escrita como

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{i,a} \Phi_i^a C_i^a + \sum_{i<j} \sum_{a<b} \Phi_{ij}^{ab} C_{ij}^{ab} + \sum_{i<j<k} \sum_{a<b<c} \Phi_{ijk}^{abc} C_{ijk}^{abc} + \dots \quad (4.4)$$

e a energia total resulta

$$E = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (4.5)$$

$$E = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{i,a} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_i^a C_i^a \rangle + \sum_{i<j} \sum_{a<b} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} C_{ij}^{ab} \rangle \quad (4.6)$$

onde os termos remanescentes desaparecem para o hamiltoniano eletrostático ordinário. As somas parciais sobre os orbitais virtuais produzem

$$\epsilon_{ii} = \sum_a \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_i^a C_i^a \rangle \quad (4.7)$$

$$\epsilon_{ij} = \sum_{a<b} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} C_{ij}^{ab} \rangle \quad (4.8)$$

e portanto

$$E = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_i \epsilon_{ii} + \sum_{i<j} \epsilon_{ij} \quad (4.9)$$

onde  $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$  representa a energia Hartree-Fock associado à função de onda  $\Phi$  e  $\epsilon_{ij}$  são energias de correlação de pares de elétrons. Os termos  $\epsilon_{ii}$  desaparecem pois, segundo o teorema de Brillouin,

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle = 0 \quad (4.10)$$

A energia Hartree-Fock é escrita como uma soma de termos de um elétron e de dois

elétrons. Os termos de um elétron  $I_i$  contêm a energia cinética e a energia de atração elétron-núcleo, e os termos de dois elétrons  $J_{ij}$  e  $K_{ij}$  representam respectivamente as integrais de Coulomb e as de troca. Portanto, escreve-se a energia Hartree-Fock como

$$E_{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = \sum_i I_i + \sum_{i < j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.11)$$

A energia total,  $E = E_{HF} + E_{corr}$ , pode então ser escrita como

$$E = \sum_i I_i + \sum_{i < j} (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{i < j} \epsilon_{ij} \quad (4.12)$$

e as energias de correlação de pares podem ser incorporadas aos termos de dois elétrons da expressão da energia HF:

$$E = \sum_i I_i + \sum_{i < j} (J'_{ij} - K'_{ij}) \quad (4.13)$$

onde os termos  $J'_{ij}$  e  $K'_{ij}$  incorporam de maneira efetiva os efeitos da energia de correlação  $\epsilon_{ij}$ . Portanto, a energia de correlação eletrônica pode ser incluída de maneira implícita nas integrais de dois elétrons existentes no formalismo Hartree-Fock. Na prática, como é bem sabido, a energia de correlação dinâmica se presta para este tipo de incorporação aos termos bieletrônicos porque depende fundamentalmente de propriedades locais da distribuição eletrônica. Já a energia de correlação estática seria melhor abordada por outras vias.

É importante assinalar que construímos a expressão da função de onda exata  $\Psi$  utilizando uma função de referência Hartree-Fock  $\Phi_0$ , embora pudéssemos utilizar outras funções para tal. É claro que, nesse caso, já não estaríamos mais considerando a partição da energia total como  $E_{HF} + E_{corr}$ . Uma possibilidade diferente seria, por exemplo, utilizar como referência uma função de onda MCSCF que produzisse toda a energia Hartree-Fock e mais a energia de correlação estática. Assim, ficaria faltando apenas a parte da energia de correlação dinâmica para se chegar à energia total exata.

## 4.2 DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO DE ENERGIA - CASO UHF

Utilizaremos aqui as seguintes convenções: designaremos orbitais moleculares por índices  $i, j$ ; funções de base por índices  $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ ; spins por  $r, s$ ; centros atômicos por  $A, B, C$ .

Seja a expansão dos orbitais moleculares de spin (spin-orbitais)  $\psi_i^\alpha, \psi_i^\beta$  pelo método da combinação linear de orbitais atômicos:

$$\psi_i^r = \sum_\mu c_{\mu i}^r \phi_\mu^r, \quad r = \alpha, \beta \quad (4.14)$$

onde as funções de base  $\phi_\mu^r$  são orbitais atômicos. Os elementos  $P_{\mu\nu}^\alpha, P_{\mu\nu}^\beta$  da matriz de densidade são definidos por:

$$P_{\mu\nu}^r = \sum_j^{ocup} c_{\mu j}^{r*} c_{\nu j}^r, \quad r = \alpha, \beta \quad (4.15)$$

Define-se ainda:

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^\alpha + P_{\mu\nu}^\beta \quad (4.16)$$

O número de elétrons no orbital atômico  $\phi_\mu^r$  com spin  $\alpha$  ou  $\beta$  é dado por

$$N_\mu^r = \sum_\nu P_{\mu\nu}^r S_{\mu\nu}^r, \quad r = \alpha, \beta \quad (4.17)$$

onde  $S_{\mu\nu}^r$  é a integral de sobreposição entre  $\phi_\mu^r$  e  $\phi_\nu^r$ :

$$S_{\mu\nu}^r = \langle \phi_\mu^r | \phi_\nu^r \rangle \quad (4.18)$$

Assim, o número total de elétrons em  $\phi_\mu^\alpha$  e  $\phi_\mu^\beta$  é dado por

$$N_\mu = N_\mu^\alpha + N_\mu^\beta \quad (4.19)$$

A energia total do sistema molecular é dada por

$$E = \sum_r \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r T_{\mu\nu}^r \quad (4.20)$$

$$+ \sum_r \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r \sum_B V_B^{\mu\nu,r} \quad (4.21)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_r \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \left[ \sum_s P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^s (\mu\nu|\lambda\sigma)^{rs} - P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^r (\mu\nu|\lambda\sigma)^{rr} \right] \quad (4.22)$$

$$+ \sum_A \sum_{B>A} Z_A Z_B R_{AB}^{-1} \quad (4.23)$$

onde:

$$T_{\mu\nu}^r = \langle \phi_\mu^r | \hat{T} | \phi_\nu^r \rangle = \langle \phi_\mu^r | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_\nu^r \rangle \quad (4.24)$$

$$V_B^{\mu\nu,r} = \langle \phi_\mu^r | \hat{V}_B | \phi_\nu^r \rangle = \langle \phi_\mu^r | -Z_B r_B^{-1} | \phi_\nu^r \rangle \quad (4.25)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma)^{rs} = (\mu\nu|\lambda\sigma)^{rs} + \epsilon_{\mu\nu,\lambda\sigma}^{rs} \quad (4.26)$$

Aqui,  $(\mu\nu|\lambda\sigma)^{rs}$  são as integrais de repulsão eletrônica e  $\epsilon_{\mu\nu,\lambda\sigma}^{rs}$  são energias de correlação de pares de elétrons. Note que, sendo o restante igual, a energia de correlação  $\epsilon_{\mu\nu,\lambda\sigma}^{\alpha\alpha}$  (spins paralelos) é menor que a correspondente  $\epsilon_{\mu\nu,\lambda\sigma}^{\alpha\beta}$  de spins anti-paralelos. Isto é compreendido considerando que os elétrons com mesmo spin já se evitam em virtude da correlação de Fermi, ao contrário dos elétrons com spins diferentes.

### 4.2.1 Rearranjo da energia cinética

Vamos rearranjar o termo de energia cinética (4.20) de modo a obter um termo monoatômico e um termo diatômico. Define-se:

$$\beta_{kin}^{\mu\nu,r} = T_{\mu\nu}^r - \frac{1}{2}S_{\mu\nu}^r [T_{\mu\mu}^r + T_{\nu\nu}^r] \quad (4.27)$$

Logo,

$$T_{\mu\nu}^r = \beta_{kin}^{\mu\nu,r} + \frac{1}{2}S_{\mu\nu}^r [T_{\mu\mu}^r + T_{\nu\nu}^r] \quad (4.28)$$

Substituindo em (4.20), resulta

$$(4.20) = \sum_r \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r \beta_{kin}^{\mu\nu,r} + \sum_r \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r \frac{1}{2}S_{\mu\nu}^r [T_{\mu\mu}^r + T_{\nu\nu}^r] \quad (4.29)$$

Podemos simplificar o termo entre colchetes, pois

$$\sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r S_{\mu\nu}^r T_{\mu\mu}^r = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r S_{\mu\nu}^r T_{\nu\nu}^r \quad (4.30)$$

e portanto

$$\frac{1}{2} \sum_r \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r S_{\mu\nu}^r [T_{\mu\mu}^r + T_{\nu\nu}^r] = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r S_{\mu\nu}^r T_{\mu\mu}^r \quad (4.31)$$

$$= \sum_r \sum_{\mu} T_{\mu\mu}^r \sum_{\nu} P_{\mu\nu}^r S_{\mu\nu}^r \quad (4.32)$$

$$= \sum_r \sum_{\mu} N_{\mu}^r T_{\mu\mu}^r \quad (4.33)$$

onde foi utilizada a relação (4.17). Portanto, a energia cinética (4.20) é reescrita como:

$$E_{kin} = \sum_r \sum_{\mu\nu} N_{\mu}^r T_{\mu\mu}^r + \sum_r \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r \beta_{kin}^{\mu\nu,r} \quad (4.34)$$

### 4.2.2 Rearranjo da energia de atração nuclear

A energia potencial de atração elétron-núcleo será abordada de maneira semelhante à energia cinética. Vamos definir  $\beta_B^{\mu\nu,r}$  como

$$\beta_B^{\mu\nu,r} = V_B^{\mu\nu,r} - \frac{1}{2}S_{\mu\nu}^r [V_B^{\mu\mu,r} + V_B^{\nu\nu,r}] \quad (4.35)$$

Logo,

$$\sum_B V_B^{\mu\nu,r} = \sum_B \beta_B^{\mu\nu,r} + \frac{1}{2}S_{\mu\nu}^r \sum_B [V_B^{\mu\mu,r} + V_B^{\nu\nu,r}] \quad (4.36)$$

Substituindo este resultado na expressão (4.21), vem

$$(4.21) = \sum_r \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r \sum_B \beta_B^{\mu\nu,r} + \frac{1}{2} \sum_r \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r S_{\mu\nu}^r \sum_B [V_B^{\mu\mu,r} + V_B^{\nu\nu,r}] \quad (4.37)$$

Utilizando um raciocínio análogo ao utilizado para a energia cinética, chega-se à seguinte expressão para a energia de atração nuclear (4.21):

$$E_{en} = \sum_r \sum_\mu N_\mu^r V_B^{\mu\mu,r} + \sum_r \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r \sum_B \beta_B^{\mu\nu,r} \quad (4.38)$$

### 4.2.3 Rearranjo dos termos de dois elétrons

O termo de dois elétrons (4.22) será rearranjado, mas exigirá manipulações um pouco mais complicadas. Pode-se provar que a matriz de densidade  $\mathbf{P}^r$  é idempotente, isto é,  $\mathbf{P}^r = \mathbf{P}^r \mathbf{S}^r \mathbf{P}^r$ , de modo que

$$P_{\mu\nu}^r = \sum_{\lambda\sigma} P_{\mu\lambda}^r S_{\lambda\sigma}^r P_{\sigma\nu}^r \quad (4.39)$$

Assim, pode-se reescrever a população eletrônica (4.17) como

$$N_\mu^r = \sum_{\nu\lambda\sigma} P_{\mu\lambda}^r S_{\lambda\sigma}^r P_{\sigma\nu}^r S_{\nu\mu}^r \quad (4.40)$$

Portanto, podemos escrever o zero

$$0 = -\frac{1}{2} \sum_r \sum_\mu N_\mu^r (\mu\mu|\mu\mu)^{trr} + \frac{1}{2} \sum_r \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\lambda}^r P_{\sigma\nu}^r S_{\mu\nu}^r S_{\lambda\sigma}^r (\mu\mu|\mu\mu)^{trr} \quad (4.41)$$

ou, de modo equivalente, trocando os índices  $\lambda$  e  $\nu$ :

$$0 = -\frac{1}{2} \sum_r \sum_\mu N_\mu^r (\mu\mu|\mu\mu)^{trr} + \frac{1}{2} \sum_r \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^r S_{\mu\lambda}^r S_{\nu\sigma}^r (\mu\mu|\mu\mu)^{trr} \quad (4.42)$$

Outro zero pode ser construído utilizando a equação (4.17) duas vezes:

$$0 = \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{\mu\nu} N_\mu^r N_\nu^s (\mu\mu|\nu\nu)^{trrs} - \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^r S_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^s S_{\lambda\sigma}^s (\mu\mu|\lambda\lambda)^{trrs} \quad (4.43)$$

ou seja,

$$0 = \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{\mu\nu} N_\mu^r N_\nu^s (\mu\mu|\nu\nu)^{trrs} - \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^s S_{\mu\nu}^r S_{\lambda\sigma}^s (\mu\mu|\lambda\lambda)^{trrs} \quad (4.44)$$

Adicionando os zeros (4.42) e (4.44) ao termo de dois elétrons (4.22) e reagrupando, resulta:

$$(4.22) = \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{\mu\nu} N_\mu^r N_\nu^s (\mu\mu|\nu\nu)^{trrs} - \frac{1}{2} \sum_r \sum_\mu N_\mu^r (\mu\mu|\mu\mu)^{trr} \quad (4.45)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^s [(\mu\nu|\lambda\sigma)^{trrs} - S_{\mu\nu}^r S_{\lambda\sigma}^s (\mu\mu|\lambda\lambda)^{trrs}] \quad (4.46)$$

$$-\frac{1}{2} \sum_r \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^r [(\mu\sigma|\lambda\nu)^{rrr} - S_{\mu\lambda}^r S_{\nu\sigma}^r (\mu\mu|\mu\mu)^{rrr}] \quad (4.47)$$

Pode-se rearranjar o termo (4.45):

$$(4.45) = \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{\mu \neq \nu} N_\mu^r N_\nu^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rrs} + \frac{1}{2} \sum_{r \neq s} \sum_{\mu} [N_\mu^r (N_\mu^r - 1) (\mu\mu|\mu\mu)^{rrr} + N_\mu^r N_\mu^s (\mu\mu|\mu\mu)^{rrs}] \quad (4.48)$$

Precisaremos ainda do zero trivial:

$$0 = -\frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_{\mu \neq \nu} N_\mu^r N_\nu^r (\mu\nu|\mu\nu)^{rrr} + \frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_{\mu \neq \nu} N_\mu^r N_\nu^r (\mu\nu|\mu\nu)^{rrr} \quad (4.49)$$

#### 4.2.4 Rearranjo da energia total

Com as manipulações feitas, a energia total  $E = E_{kin} + E_{en} + E_{ee} + E_{nn}$  poderá ser escrita com

$$E_{kin} = (4.34)$$

$$E_{en} = (4.38)$$

$$E_{ee} = (4.46) + (4.47) + (4.48) + (4.49)$$

$$E_{nn} = (4.23)$$

Portanto, podemos escrever:

$$E = \sum_r \sum_A \sum_{\mu} N_\mu^r [T_{\mu\mu}^r + V_A^{\mu\mu,r}] \quad (4.50)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{r \neq s} \sum_A \sum_{\mu} [N_\mu^r (N_\mu^r - 1) (\mu\mu|\mu\mu)^{rrr} + N_\mu^r N_\mu^s (\mu\mu|\mu\mu)^{rrs}] \quad (4.51)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_A \sum_{\mu \neq \nu} N_\mu^r N_\nu^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rrs} - \frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_{\mu \neq \nu} N_\mu^r N_\nu^r (\mu\nu|\mu\nu)^{rrr} \quad (4.52)$$

$$+ \sum_r \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r \left[ \beta_{kin}^{\mu\nu,r} + \sum_B \beta_B^{\mu\nu,r} \right] \quad (4.53)$$

$$+ \sum_{A>B} Z_A Z_B R_{AB}^{-1} + \sum_r \sum_A \sum_{\mu} N_\mu^r \sum_{B \neq A} V_B^{\mu\mu,r} \quad (4.54)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^s [(\mu\nu|\lambda\sigma)^{rrs} - S_{\mu\nu}^r S_{\lambda\sigma}^s (\mu\mu|\lambda\lambda)^{rrs}] \quad (4.55)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_r \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^r [(\mu\sigma|\lambda\nu)^{rrr} - S_{\mu\lambda}^r S_{\nu\sigma}^r (\mu\mu|\mu\mu)^{rrr}] \quad (4.56)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_{\mu \neq \nu} N_\mu^r N_\nu^r (\mu\nu|\mu\nu)^{rrr} \quad (4.57)$$



$$+ \sum_{rs} \sum_{A>B} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B N_{\mu}^r N_{\nu}^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} \quad (4.58)$$

Esta complicada expressão para a energia total será tornada mais simples nos próximos passos. Serão construídos termos monoatômicos e diatômicos de estrutura simples e conveniente.

#### 4.2.5 Introdução de blindagens

Existem duas maneiras de definir as eficiências de blindagem que cogitaremos aqui. Uma delas é a forma que foi originalmente proposta no método HAM, e que é conveniente quando se pretende realizar a parametrização a partir de dados espectroscópicos. A outra, que adotaremos, é mais adequada para ser aplicada em uma parametrização baseada em dados *ab initio* da distribuição eletrônica.

Vamos considerar os orbitais atômicos  $\phi_{\mu}^r$  e  $\phi_{\nu}^s$ , com  $\mu \neq \nu$ , pertencentes ambos ao átomo  $A$ . Então, segundo a proposta HAM/3 original, definem-se os termos de eficiência de blindagem como:

$$\sigma_{\mu\mu}^{sr} = \frac{(\mu\mu|\mu\mu)^{rs}}{2U_A^{\mu\mu,r}} \quad (4.59)$$

$$\sigma_{\nu\mu}^{rr} = \frac{(\mu\mu|\nu\nu)^{rr} - (\mu\nu|\mu\nu)^{rr}}{2U_A^{\mu\mu,r}} \quad (4.60)$$

$$\sigma_{\nu\mu}^{sr} = \frac{(\mu\mu|\nu\nu)^{rs}}{2U_A^{\mu\mu,r}}, \quad r \neq s \quad (4.61)$$

onde  $U_A^{\mu\nu,r}$  representa o módulo da energia de interação entre uma carga nuclear de  $A$  e a distribuição de carga  $\mu\nu$ :

$$U_A^{\mu\nu,r} = \langle \phi_{\mu}^r | r_A^{-1} | \phi_{\nu}^r \rangle = -Z_A^{-1} V_A^{\mu\nu,r} \quad (4.62)$$

Estes termos de blindagem  $\sigma_{\nu\mu}^{sr}$  têm uma interpretação simples. Considere um elétron ocupando a região  $\phi_{\mu}^{r*} \phi_{\mu}^r$  e outro ocupando a região  $\phi_{\nu}^{s*} \phi_{\nu}^s$ . Então a energia de repulsão entre eles, incluídos os efeitos de correlação eletrônica, é dada pelo numerador das expressões para  $\sigma_{\nu\mu}^{sr}$  acima. O número 2 no denominador representa a divisão da energia do par eletrônico em uma parcela para o elétron 1 e outra para o elétron 2. Por fim, a divisão por  $U_A^{\mu\mu,r}$  ou  $U_A^{\nu\nu,s}$  equivale a descrever esta energia em termos da energia de interação de  $\phi_{\mu}^{r*} \phi_{\mu}^r$  ou  $\phi_{\nu}^{s*} \phi_{\nu}^s$  com uma carga nuclear unitária.

A expressão para  $\sigma_{\nu\mu}^{rr}$  acima, como é evidente, está incluindo o efeito de troca. A inclusão deste efeito é conveniente em uma parametrização espectroscópica como a que foi praticada com o método HAM/3, mas não é obrigatória. Para os fins de uma parametrização em termos de dados *ab initio*, será mais conveniente adotar simples-

mente a definição:

$$\sigma_{\nu\mu}^{sr} = \frac{(\mu\mu|\nu\nu)^{rs}}{2U_A^{\mu\mu,r}} \quad (4.63)$$

Nas deduções abaixo, em que obteremos as expressões para a energia em funções de onda UHF, ROHF e RHF, trabalharemos usando a proposta HAM/3 original de blindagens com efeito de troca, que é um pouco mais complicada. A dedução para o caso de blindagens sem efeitos de troca dispensa o uso do zero (4.49), com a consequência de que o termo (4.57) desaparecerá da expressão da energia total, o que não ocorrerá na hipótese de blindagens com troca.

Prosseguindo com a dedução do formalismo, vamos introduzir as eficiências de blindagem (4.59)-(4.61) nas integrais de repulsão eletrônica de (4.51) e (4.52), o que produz:

$$(4.51) = \sum_{r \neq s} \sum_A \sum_{\mu}^A \left[ N_{\mu}^r (N_{\mu}^r - 1) \sigma_{\mu\mu}^{rr} + N_{\mu}^r N_{\mu}^s \sigma_{\mu\mu}^{sr} \right] U_A^{\mu\mu,r} \quad (4.64)$$

$$(4.52) = \sum_r \sum_A \sum_{\mu \neq \nu}^A N_{\mu}^r N_{\nu}^r \sigma_{\nu\mu}^{rr} U_A^{\mu\mu,r} + \sum_{r \neq s} \sum_A \sum_{\mu \neq \nu}^A N_{\mu}^r N_{\nu}^s \sigma_{\nu\mu}^{sr} U_A^{\mu\mu,r} \quad (4.65)$$

Vamos definir a blindagem  $s_{\mu}^r$  considerando  $\mu$  situado no átomo  $A$  e  $r \neq s$ :

$$s_{\mu}^r = -\sigma_{\mu\mu}^{rr} + \sum_{\nu}^A \left( N_{\nu}^r \sigma_{\nu\mu}^{rr} + N_{\nu}^s \sigma_{\nu\mu}^{sr} \right) \quad (4.66)$$

Em outras palavras, para este OA  $\mu$ ,

$$s_{\mu}^r = \left( N_{\mu}^r - 1 \right) \sigma_{\mu\mu}^{rr} + N_{\mu}^s \sigma_{\mu\mu}^{sr} + \sum_{\nu \neq \mu}^A \left( N_{\nu}^r \sigma_{\nu\mu}^{rr} + N_{\nu}^s \sigma_{\nu\mu}^{sr} \right), \quad r \neq s \quad (4.67)$$

ou, de maneira mais compacta,

$$s_{\mu}^r = \sum_s \sum_{\nu}^{A(\mu)} \left( N_{\nu}^s - \delta_{\mu\nu} \delta_{sr} \right) \sigma_{\nu\mu}^{sr} \quad (4.68)$$

Portanto, a blindagem  $s_{\mu}^r$  é a soma todos os efeitos de blindagem existentes no átomo com subtração da “auto-blindagem”  $\sigma_{\mu\mu}^{rr}$ .

É fácil ver que os termos (4.64) + (4.65) produzem

$$(4.64) + (4.65) = \sum_r \sum_A \sum_{\mu}^A N_{\mu}^r s_{\mu}^r U_A^{\mu\mu,r} \quad (4.69)$$

Logo, pode-se reescrever (4.50) + (4.51) + (4.52) como

$$(4.50) + (4.69) = \sum_r \sum_A \sum_\mu^A N_\mu^r \left[ T_{\mu\mu}^r + V_A^{\mu\mu,r} + s_\mu^r U_A^{\mu\mu,r} \right] \quad (4.70)$$

$$= \sum_r \sum_A \sum_\mu^A N_\mu^r \left[ T_{\mu\mu}^r - (Z_A - s_\mu^r) U_A^{\mu\mu,r} \right] \quad (4.71)$$

$$= \sum_r \sum_A \sum_\mu^A N_\mu^r \left\langle \phi_\mu^r \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A - s_\mu^r}{r_A} \right| \phi_\mu^r \right\rangle \quad (4.72)$$

Note que a integral em (4.72) representa uma integral de valor médio sobre  $\phi_\mu^r$  e que o operador é um hamiltoniano hidrogenóide para um núcleo com carga nuclear efetiva  $Z'_A = Z_A - s_\mu^r$ ,

$$\hat{H}_H(Z'_A) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z'_A}{r_A} \quad (4.73)$$

As autofunções deste operador são os orbitais hidrogênicos familiares que se obtêm resolvendo a equação de Schrödinger para o átomo hidrogenóide. Os autovalores (para o átomo não ionizado) são dados por

$$E_n(Z'_A) = -\frac{1}{2} \zeta_n^2 \quad (4.74)$$

onde

$$\zeta_n = \frac{Z'_A}{n} \quad (4.75)$$

onde  $n$  é o número quântico principal do orbital. A função de base  $\phi_\mu^r$  na equação (4.72) não é, em geral, uma função hidrogênica. Contudo, podemos definir  $\zeta_\mu^r$  de tal forma que

$$-\frac{1}{2} \zeta_\mu^{r2} = \left\langle \phi_\mu^r \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A - s_\mu^r}{r_A} \right| \phi_\mu^r \right\rangle \quad (4.76)$$

Assim, pode-se reescrever (4.72) como

$$(4.72) = -\frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_\mu^A N_\mu^r \zeta_\mu^{r2} \quad (4.77)$$

O valor de  $\zeta_\mu^r$  é, no caso geral, uma função da blindagem  $s_\mu^r$

$$\zeta_\mu^r = f(s_\mu^r) \quad (4.78)$$

que no caso particular de  $\phi_\mu^r$  hidrogênico se reduz à forma

$$\zeta_\mu^r = \frac{Z_A - s_\mu^r}{n_\mu} \quad (4.79)$$

Note que a expressão (4.77) condensa os termos (4.50) a (4.52) de maneira compacta

e constitui um ponto de partida natural para a formulação de expressões-modelo semi-empíricas. Uma proposta, sugerida originalmente por Åsbrink<sup>108</sup>, é estimar  $\zeta_\mu^r$  com uma expressão análoga à que vale para orbitais hidrogênicos, (4.79), mas usando blindagens efetivas  $s_\mu^{lr}$ . Estas blindagens efetivas poderiam ser estimadas por funções-modelo semi-empíricas. Note que uma expressão envolvendo as blindagens efetivas  $s_\mu^{lr}$  tal como

$$\zeta_\mu^r = \frac{Z_A - s_\mu^{lr}}{n_\mu} \quad (4.80)$$

efetivamente *define*  $s_\mu^{lr}$  em termos de  $\zeta_\mu^r = f(s_\mu^r)$  sem perda de generalidade. É fácil ver que, neste caso

$$s_\mu^{lr} = s_\mu^{lr}(s_\mu^r) = Z_A - n_\mu \zeta_\mu^r(s_\mu^r) \quad (4.81)$$

#### 4.2.6 Introdução do termo eletrostático diatômico

É possível reunir os termos (4.54) e (4.58) sob a forma conveniente de um termo eletrostático diatômico  $V_{AB}$ . Note que a segunda parte de (4.54) pode ser reescrita trocando os índices:

$$\sum_r \sum_A \sum_\mu^A N_\mu^r \sum_{B \neq A} V_B^{\mu\mu,r} = \sum_r \sum_B \sum_\nu^B N_\nu^r \sum_{A \neq B} V_A^{\nu\nu,r} \quad (4.82)$$

Logo,

$$\sum_r \sum_A \sum_\mu^A N_\mu^r \sum_{B \neq A} V_B^{\mu\mu,r} = \frac{1}{2} \sum_r \left[ \sum_A \sum_\mu^A N_\mu^r \sum_{B \neq A} V_B^{\mu\mu,r} + \sum_B \sum_\nu^B N_\nu^r \sum_{A \neq B} V_A^{\nu\nu,r} \right] \quad (4.83)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_{A \neq B} \left[ \sum_\mu^A N_\mu^r V_B^{\mu\mu,r} + \sum_\nu^B N_\nu^r V_A^{\nu\nu,r} \right] \quad (4.84)$$

$$= \sum_r \sum_{A > B} \left[ \sum_\mu^A N_\mu^r V_B^{\mu\mu,r} + \sum_\nu^B N_\nu^r V_A^{\nu\nu,r} \right] \quad (4.85)$$

Portanto, podemos escrever a soma de (4.54) e (4.58) como a soma dos termos diatômicos  $V_{AB}$

$$(4.54) + (4.58) = \sum_{A > B} V_{AB} \quad (4.86)$$

onde

$$V_{AB} = Z_A Z_B R_{AB}^{-1} + \sum_r \sum_\mu^A N_\mu^r V_B^{\mu\mu,r} + \sum_r \sum_\nu^B N_\nu^r V_A^{\nu\nu,r} + \sum_{rs} \sum_\mu^A \sum_\nu^B N_\mu^r N_\nu^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} \quad (4.87)$$

representa a interação eletrostática entre os átomos  $A$  e  $B$ , decomposta respectivamente nos termos núcleo-núcleo, eletrosfera-núcleo, núcleo-eletrosfera e eletrosfera-eletrosfera. Essa interação eletrostática, note, inclui os efeitos de correlação eletrônica

que constam dos termos  $(\mu\mu|\nu\nu)^{rs}$ . Embora o conceito de correlação eletrônica envolva a noção de movimento de elétrons, isso não retira o caráter eletrostático das interações intereletrônicas consideradas.

#### 4.2.7 Expressão para a energia total

Vamos agora dar uma expressão para a energia total HAM, caso UHF. Note que termo (4.53) pode ser reescrito de maneira mais simples definindo  $\beta_{\mu\nu}^r$ :

$$\beta_{\mu\nu}^r = \beta_{kin}^{\mu\nu,r} + \sum_B \beta_B^{\mu\nu,r} \quad (4.88)$$

$$\Rightarrow (4.53) = \sum_r \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r \beta_{\mu\nu}^r \quad (4.89)$$

Portanto, a energia total do sistema molecular é escrita:

$$E = -\frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_{\mu} N_{\mu}^r \zeta_{\mu}^r{}^2 \quad (4.90)$$

$$+ \sum_r \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r \beta_{\mu\nu}^r \quad (4.91)$$

$$+ \sum_{A>B} V_{AB} \quad (4.92)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^s [(\mu\nu|\lambda\sigma)^{rs} - S_{\mu\nu}^r S_{\lambda\sigma}^s (\mu\mu|\lambda\lambda)^{rs}] \quad (4.93)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_r \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^r [(\mu\sigma|\lambda\nu)^{rr} - S_{\mu\lambda}^r S_{\nu\sigma}^r (\mu\mu|\mu\mu)^{rr}] \quad (4.94)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_{\mu \neq \nu} N_{\mu}^r N_{\nu}^r (\mu\nu|\mu\nu)^{rr} \quad (4.95)$$

No caso da dedução com as blindagens simples (sem inclusão de efeitos de troca), definidas em (4.63), obtém-se uma expressão análoga, com a única diferença sendo a ausência do termo (4.95).

### 4.3 DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO DE ENERGIA - CASOS ROHF E RHF

No caso particular em que se empregam as mesmas funções de base para descrever elétrons com spins  $\alpha$  e  $\beta$ , resulta que  $\phi_{\mu}^{\alpha} = \phi_{\mu}^{\beta} = \phi_{\mu}$ . Como conseqüência, os expoentes dos orbitais tornam-se independentes do spin, assim como diversas outras grandezas que aparecem na expressão de energia UHF (4.90)-(4.95). Em particular,

$$\zeta_{\mu}^{\alpha} = \zeta_{\mu}^{\beta} = \zeta_{\mu} \quad (4.96)$$

$$S_{\mu\nu}^{\alpha} = S_{\mu\nu}^{\beta} = S_{\mu\nu} \quad (4.97)$$

$$T_{\mu\nu}^{\alpha} = T_{\mu\nu}^{\beta} = T_{\mu\nu} \quad (4.98)$$

$$V_B^{\mu\nu,\alpha} = V_B^{\mu\nu,\beta} = V_B^{\mu\nu} \quad (4.99)$$

$$\beta_{\mu\nu}^{\alpha} = \beta_{\mu\nu}^{\beta} = \beta_{\mu\nu} \quad (4.100)$$

As integrais de repulsão eletrônica sem correlação eletrônica  $(\mu\nu|\lambda\sigma)^{rs}$  também são iguais para quaisquer spins  $r, s$ :

$$(\mu\nu|\lambda\sigma)^{\alpha\alpha} = (\mu\nu|\lambda\sigma)^{\beta\beta} = (\mu\nu|\lambda\sigma)^{\alpha\beta} = (\mu\nu|\lambda\sigma)^{\beta\alpha} = (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (4.101)$$

As energias de correlação de pares  $\epsilon_{\mu\nu,\lambda\sigma}^{rs}$ , porém, são diferentes nos casos de spins paralelos e antiparalelos. Por essa razão,

$$(\mu\nu|\lambda\sigma)^{\prime\alpha\alpha} = (\mu\nu|\lambda\sigma)^{\prime\beta\beta} = (\mu\nu|\lambda\sigma)^{\prime par} \quad (4.102)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma)^{\prime\alpha\beta} = (\mu\nu|\lambda\sigma)^{\prime\beta\alpha} = (\mu\nu|\lambda\sigma)^{\prime anti} \quad (4.103)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma)^{\prime par} \neq (\mu\nu|\lambda\sigma)^{\prime anti} \quad (4.104)$$

Retomando as definições dadas em (4.16) e (4.19), vem a expressão para a energia ROHF:

$$E = -\frac{1}{2} \sum_A \sum_{\mu} N_{\mu} \zeta_{\mu}^2 \quad (4.105)$$

$$+ \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} \quad (4.106)$$

$$+ \sum_{A>B} V_{AB} \quad (4.107)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^s [(\mu\nu|\lambda\sigma)^{\prime rs} - S_{\mu\nu} S_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\lambda)^{\prime rs}] \quad (4.108)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_r \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^s [(\mu\sigma|\lambda\nu)^{\prime rr} - S_{\mu\lambda} S_{\nu\sigma} (\mu\mu|\mu\mu)^{\prime rr}] \quad (4.109)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_{\mu \neq \nu} N_{\mu}^r N_{\nu}^r (\mu\nu|\mu\nu)^{\prime rr} \quad (4.110)$$

Impondo a restrição adicional de camada fechada vem o caso RHF, cuja energia assume a forma:

$$E = -\frac{1}{2} \sum_A \sum_{\mu} N_{\mu} \zeta_{\mu}^2 \quad (4.111)$$

$$+ \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} \quad (4.112)$$

$$+ \sum_{A>B} V_{AB} \quad (4.113)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma)^{\prime} - S_{\mu\nu} S_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\lambda)^{\prime}] \quad (4.114)$$

$$- \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\sigma|\lambda\nu)^{\prime par} - S_{\mu\lambda} S_{\nu\sigma} (\mu\mu|\mu\mu)^{\prime par}] \quad (4.115)$$

$$+\frac{1}{4} \sum_A \sum_{\mu \neq \nu}^A N_\mu N_\nu (\mu\nu|\mu\nu)^{par} \quad (4.116)$$

onde define-se

$$(\mu\nu|\lambda\sigma)' = \frac{1}{2} [(\mu\nu|\lambda\sigma)^{par} + (\mu\nu|\lambda\sigma)^{anti}] \quad (4.117)$$

e  $V_{AB}$  reduz-se a

$$V_{AB} = Z_A Z_B R_{AB}^{-1} + \sum_\mu^A N_\mu V_B^{\mu\mu} + \sum_\nu^B N_\nu V_A^{\nu\nu} + \sum_\mu^A \sum_\nu^B N_\mu N_\nu (\mu\mu|\nu\nu)' \quad (4.118)$$

#### 4.4 A MATRIZ DE FOCK

A realização de cálculos semi-empíricos inspirados no formalismo Hartree-Fock implica a construção da matriz de Fock e a resolução da equação de Roothaan-Hall

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (4.119)$$

para a matriz diagonal de autovalores  $\mathbf{E}$  e os autovetores  $\mathbf{C}$  (coeficientes dos orbitais moleculares). Nesta parte do trabalho vamos nos ocupar com a construção a matriz de Fock. A exemplo do procedimento adotado acima, começaremos pelo caso UHF, que é o mais geral, para a seguir tratar os casos particulares ROHF e RHF.

O elemento  $F_{\mu\nu}^r$  da matriz de Fock  $\mathbf{F}$  é dado pela derivada parcial da energia total  $E$  em relação ao elemento  $P_{\mu\nu}^r$  da matriz de densidade:

$$F_{\mu\nu}^r = \frac{\partial E}{\partial P_{\mu\nu}^r} \quad (4.120)$$

onde a energia total é dada por (4.90)-(4.95), e os orbitais atômicos  $\phi_\mu^r$  são mantidos constantes. Para o cálculo de (4.120), necessitamos antes de mais nada de uma expressão para  $\partial N_\mu^r / \partial P_{\tau\nu}^s$ . Usando (4.17), resulta:

$$\frac{\partial N_\mu^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} = \sum_\nu \frac{\partial P_{\mu\nu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} S_{\mu\nu}^r \quad (4.121)$$

já que  $S_{\mu\nu}^r$  é constante. A derivada parcial dentro do somatório acima só é não-nula nos casos

$$\frac{\partial P_{\mu\nu}^r}{\partial P_{\mu\nu}^r} = \frac{\partial P_{\mu\nu}^r}{\partial P_{\nu\mu}^r} = \frac{\partial P_{\mu\mu}^r}{\partial P_{\mu\mu}^r} = 1 \quad (4.122)$$

Portanto, podemos escrever  $\partial P_{\mu\nu}^r / \partial P_{\tau\nu}^s$  como:

$$\frac{\partial P_{\mu\nu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} = \delta_{rs} [\delta_{\mu\tau} \delta_{\nu\nu} + \delta_{\mu\nu} \delta_{\nu\tau} - \delta_{\tau\nu} \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu\tau}] \quad (4.123)$$

ou ainda como

$$\frac{\partial P_{\mu\nu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} = \delta_{rs} (\delta_{\mu\tau} \delta_{\nu\nu} + \delta_{\mu\nu} \delta_{\nu\tau}) \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu}\right) \quad (4.124)$$

Logo,

$$\frac{\partial N_{\mu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} = \delta_{rs} \left[ \delta_{\mu\tau} S_{\mu\nu}^r + \delta_{\mu\nu} S_{\mu\tau}^r - \delta_{\tau\nu} \delta_{\mu\tau} \right] \quad (4.125)$$

$$= \delta_{rs} \left[ (\delta_{\mu\tau} + \delta_{\mu\nu}) S_{\tau\nu}^r - \delta_{\tau\nu} \delta_{\mu\tau} \right] \quad (4.126)$$

Desse modo, (4.121) é não-nula apenas nos casos particulares

$$\frac{\partial N_{\mu}^r}{\partial P_{\mu\nu}^r} = \frac{\partial N_{\mu}^r}{\partial P_{\nu\mu}^r} = S_{\mu\nu}^r \quad (4.127)$$

com o corolário

$$\frac{\partial N_{\mu}^r}{\partial P_{\mu\mu}^r} = 1 \quad (4.128)$$

Será útil definir o símbolo  $\Delta_{\mu\tau\nu}^r$  como:

$$\Delta_{\mu\tau\nu}^r = \left[ (\delta_{\mu\tau} + \delta_{\mu\nu}) S_{\tau\nu}^r - \delta_{\tau\nu} \delta_{\mu\tau} \right] \quad (4.129)$$

que pode ser expresso também sob a forma do produto

$$\Delta_{\mu\tau\nu}^r = (\delta_{\mu\tau} + \delta_{\mu\nu}) \left( S_{\tau\nu}^r - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu} \right) \quad (4.130)$$

Logo, podemos reescrever

$$\frac{\partial N_{\mu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} = \delta_{rs} \Delta_{\mu\tau\nu}^r \quad (4.131)$$

#### 4.4.1 Derivada da parte dos $\zeta_{\mu}^r$

Para a construção do elemento  $F_{\tau\nu}^s$  da matriz de Fock, necessitamos da derivada do termo (4.90). É necessário notar que existe uma dependência de  $P_{\tau\nu}^s$  embutida dentro dos  $\zeta_{\mu}^{r2}$  em razão das blindagens.

$$\frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^s} (4.90) = -\frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_{\mu}^A \frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^s} \left( N_{\mu}^r \zeta_{\mu}^{r2} \right) \quad (4.132)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_{\mu}^A \left[ \frac{\partial N_{\mu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} \zeta_{\mu}^{r2} + N_{\mu}^r \frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^s} \left( \zeta_{\mu}^{r2} \right) \right] \quad (4.133)$$

Usando (4.126) na primeira parte de (4.133), encontra-se

$$-\frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_{\mu}^A \frac{\partial N_{\mu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} \zeta_{\mu}^{r2} = -\frac{1}{2} \sum_r \sum_{\mu} \delta_{rs} \Delta_{\mu\tau\nu}^s \zeta_{\mu}^{r2} \quad (4.134)$$



$$= -\frac{1}{2} \sum_{\mu} \Delta_{\mu\tau\nu}^s \zeta_{\mu}^{s^2} \quad (4.135)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{\mu} (\delta_{\mu\tau} + \delta_{\mu\nu}) \left( S_{\tau\nu}^s - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu} \right) \zeta_{\mu}^{s^2} \quad (4.136)$$

Perceba que neste somatório sobre  $\mu$ , apenas sobrevivem os termos referentes a  $\mu = \tau$  e  $\mu = \nu$ . Escrevendo isto e efetuando a multiplicação dos parênteses, e levando em conta o caso possível de  $\tau = \nu$ , facilmente se vê que

$$-\frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_{\mu} \frac{\partial N_{\mu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} \zeta_{\mu}^{r^2} = -\frac{1}{2} \left( S_{\tau\nu}^s - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu} \right) \left( \zeta_{\tau}^{s^2} + \zeta_{\nu}^{s^2} \right) \quad (4.137)$$

Aplicaremos a relação (4.76) à segunda parte de (4.133). Então:

$$\frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^s} \left( -\frac{1}{2} \zeta_{\mu}^{r^2} \right) = \frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^s} \left\langle \phi_{\mu}^r \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A - s_{\mu}^r}{r_A} \right| \phi_{\mu}^r \right\rangle \quad (4.138)$$

$$= \left\langle \phi_{\mu}^r \left| r_A^{-1} \right| \phi_{\mu}^r \right\rangle \frac{\partial s_{\mu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} \quad (4.139)$$

$$= U_A^{\mu\mu,r} \frac{\partial s_{\mu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} \quad (4.140)$$

Utilizando a definição de  $s_{\mu}^r$ , dada na equação (4.66), e admitindo que as eficiências de blindagem  $\sigma_{\nu\mu}^{sr}$  são constantes, obtemos

$$\frac{\partial s_{\mu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} = \sum_{\nu}^{A(\mu)} \left( \frac{\partial N_{\nu}^{\alpha}}{\partial P_{\tau\nu}^s} \sigma_{\nu\mu}^{\alpha r} + \frac{\partial N_{\nu}^{\beta}}{\partial P_{\tau\nu}^s} \sigma_{\nu\mu}^{\beta r} \right) \quad (4.141)$$

$$= \sum_{\nu}^{A(\mu)} \frac{\partial N_{\nu}^s}{\partial P_{\tau\nu}^s} \sigma_{\nu\mu}^{sr} \quad (4.142)$$

$$= \sum_{\nu}^{A(\mu)} \Delta_{\nu\tau\nu}^s \sigma_{\nu\mu}^{sr} \quad (4.143)$$

onde o símbolo  $A(\mu)$  indica o átomo  $A$  ao qual pertence o orbital atômico  $\mu$ . Portanto,

$$\frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^s} \left( -\frac{1}{2} \zeta_{\mu}^{r^2} \right) = U_A^{\mu\mu,r} \sum_{\nu}^{A(\mu)} \Delta_{\nu\tau\nu}^s \sigma_{\nu\mu}^{sr} \quad (4.144)$$

Portanto, a segunda parte de (4.133) é dada por

$$-\frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_{\mu} N_{\mu}^r \frac{\partial \zeta_{\mu}^{r^2}}{\partial P_{\tau\nu}^s} = \sum_r \sum_A \sum_{\mu} N_{\mu}^r U_A^{\mu\mu,r} \sum_{\nu}^{A(\mu)} \Delta_{\nu\tau\nu}^s \sigma_{\nu\mu}^{sr} \quad (4.145)$$

$$= \sum_r \sum_A \left( \sum_{\nu}^{A(\mu)} \Delta_{\nu\tau\nu}^s \sum_{\mu} N_{\mu}^r U_A^{\mu\mu,r} \sigma_{\nu\mu}^{sr} \right) \quad (4.146)$$

$$= \sum_{\nu} \Delta_{\nu\tau\nu}^s \left( \sum_r \sum_{\mu}^{A(\nu)} N_{\mu}^r U_A^{\mu\mu,r} \sigma_{\nu\mu}^{sr} \right) \quad (4.147)$$

No somatório sobre  $\nu$  acima, apenas pode haver termos não-nulos quando  $\nu = \tau$  ou  $\nu = v$ . Este fato, juntamente com as simplificações aplicáveis na expansão de  $\Delta_{\nu\tau\nu}^s$ , conduzem diretamente a um resultado que envolve apenas os átomos  $A(\tau)$  e  $B(v)$ :

$$-\frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_\mu N_\mu^r \frac{\partial \zeta_\mu^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} = \left( S_{\tau\nu}^s - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu} \right) \sum_r \left( \sum_\mu^{A(\tau)} N_\mu^r U_A^{\mu\mu,r} \sigma_{\tau\mu}^{sr} + \sum_\nu^{B(v)} N_\nu^r U_B^{\nu\nu,r} \sigma_{\nu\nu}^{sr} \right) \quad (4.148)$$

A prova se dá usando o raciocínio abaixo, onde usamos uma notação simplificada:

$$\sum_\nu \Delta_{\nu\tau\nu}^s \alpha_\nu^s = \begin{cases} \Delta_{\tau\tau\nu}^s \alpha_\tau^s + \Delta_{v\tau\nu}^s \alpha_v^s, & \tau \neq v \\ \alpha_\tau^s, & \tau = v \end{cases} \quad (4.149)$$

No caso  $\tau \neq v$ ,

$$\sum_\nu \Delta_{\nu\tau\nu}^s \alpha_\nu^s = (\delta_{\tau\tau} + \delta_{\tau v}) \left( S_{\tau\nu}^s - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu} \right) \alpha_\tau^s + (\delta_{v\tau} + \delta_{vv}) \left( S_{\tau\nu}^s - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu} \right) \alpha_v^s \quad (4.150)$$

$$= (1 + \delta_{\tau v}) \left( S_{\tau\nu}^s - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu} \right) (\alpha_\tau^s + \alpha_v^s) \quad (4.151)$$

$$= S_{\tau\nu}^s (\alpha_\tau^s + \alpha_v^s) \quad (4.152)$$

No caso  $\tau = v$ ,

$$\sum_\nu \Delta_{\nu\tau\nu}^s \alpha_\nu^s = \Delta_{\tau\tau\tau}^s \alpha_\tau^s = \alpha_\tau^s \quad (4.153)$$

Portanto, no caso geral,

$$\sum_\nu \Delta_{\nu\tau\nu}^s \alpha_\nu^s = \begin{cases} S_{\tau\nu}^s (\alpha_\tau^s + \alpha_v^s), & \tau \neq v \\ \alpha_\tau^s, & \tau = v \end{cases} \quad (4.154)$$

$$= \left( S_{\tau\nu}^s - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu} \right) (\alpha_\tau^s + \alpha_v^s) \quad (4.155)$$

que é a forma como escrevemos (4.148).

Existe uma outra forma de expressar a derivada da segunda parte de (4.133). Visto que no caso geral  $\zeta_\mu^r$  é uma função da blindagem,  $\zeta_\mu^r = \zeta_\mu^r(s_\mu^r)$ , podemos escrever

$$\frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^s} \left( -\frac{1}{2} \zeta_\mu^r \right) = -\zeta_\mu^r \frac{\partial \zeta_\mu^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} \quad (4.156)$$

$$= -\zeta_\mu^r \frac{d\zeta_\mu^r}{ds_\mu^r} \frac{\partial s_\mu^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} \quad (4.157)$$

$$= -\zeta_\mu^r \frac{d\zeta_\mu^r}{ds_\mu^r} \sum_\nu^{A(\mu)} \Delta_{\nu\tau\nu}^s \sigma_{\nu\mu}^{sr} \quad (4.158)$$

Note que comparando estas expressões com (4.140) é possível obter o corolário

$$U_A^{\mu\mu,r} = -\zeta_\mu^r \frac{d\zeta_\mu^r}{ds_\mu^r} \quad (4.159)$$

Invocando a expressão (4.80), podemos escrever  $\zeta_\mu^r$  como função da blindagem efetiva  $S_\mu^{r\cdot}$ :

$$\frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^s} \left( -\frac{1}{2} \zeta_\mu^{r2} \right) = -\zeta_\mu^r \frac{d\zeta_\mu^r}{ds_\mu^{r\cdot}} \frac{\partial s_\mu^{r\cdot}}{\partial P_{\tau\nu}^s} \quad (4.160)$$

$$= \frac{1}{n_\mu} \zeta_\mu^r \frac{\partial s_\mu^{r\cdot}}{\partial P_{\tau\nu}^s} \quad (4.161)$$

$$= \frac{1}{n_\mu} \zeta_\mu^r \sum_\nu^{A(\mu)} \Delta_{\nu\tau\nu}^s \sigma_{\nu\mu}^{r\cdot sr} \quad (4.162)$$

onde os  $\sigma_{\nu\mu}^{r\cdot sr}$  da blindagem efetiva são análogos aos  $\sigma_{\nu\mu}^{sr}$  e podem ser expressos em termos destes. Portanto, a segunda parte de (4.133) também pode ser expressa como

$$-\frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_\mu^A N_\mu^r \frac{\partial (\zeta_\mu^{r2})}{\partial P_{\tau\nu}^s} = \sum_r \sum_A \sum_\mu^A N_\mu^r \frac{1}{n_\mu} \zeta_\mu^r \sum_\nu^A \Delta_{\nu\tau\nu}^s \sigma_{\nu\mu}^{r\cdot sr} \quad (4.163)$$

$$= \sum_r \sum_A \sum_\nu^A \Delta_{\nu\tau\nu}^s \sum_\mu^A N_\mu^r \frac{1}{n_\mu} \zeta_\mu^r \sigma_{\nu\mu}^{r\cdot sr} \quad (4.164)$$

$$= \sum_\nu \Delta_{\nu\tau\nu}^s \left( \sum_r \sum_\mu^{A(\nu)} N_\mu^r \frac{1}{n_\mu} \zeta_\mu^r \sigma_{\nu\mu}^{r\cdot sr} \right) \quad (4.165)$$

Novamente, no somatório sobre  $\nu$  acima sobrevivem apenas os termos referentes a  $\nu = \tau$  e  $\nu = \nu$ , e pode-se chegar à expressão

$$-\frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_\mu^A N_\mu^r \frac{\partial \zeta_\mu^{r2}}{\partial P_{\tau\nu}^s} = \left( S_{\tau\nu}^s - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu} \right) \sum_r \left( \sum_\mu^{A(\tau)} N_\mu^r \frac{1}{n_\mu} \zeta_\mu^r \sigma_{\tau\mu}^{r\cdot sr} + \sum_\nu^{B(\nu)} N_\nu^r \frac{1}{n_\nu} \zeta_\nu^r \sigma_{\nu\nu}^{r\cdot sr} \right) \quad (4.166)$$

Com estas deduções, escreve-se a derivada do termo dos  $\zeta_\mu^r$  como:

$$\frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^s} (4.90) = -\frac{1}{2} \left( S_{\tau\nu}^s - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu} \right) \left( \zeta_\tau^{s2} + \zeta_\nu^{s2} \right) \quad (4.167)$$

$$+ \left( S_{\tau\nu}^s - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu} \right) \sum_r \left( \sum_\mu^{A(\tau)} N_\mu^r U_A^{\mu\mu,r} \sigma_{\tau\mu}^{sr} + \sum_\nu^{B(\nu)} N_\nu^r U_B^{\nu\nu,r} \sigma_{\nu\nu}^{sr} \right) \quad (4.168)$$

ou ainda, como:

$$\frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^s} (4.90) = -\frac{1}{2} \left( S_{\tau\nu}^s - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu} \right) \left( \zeta_\tau^{s2} + \zeta_\nu^{s2} \right) \quad (4.169)$$

$$+ \left( S_{\tau\nu}^s - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu} \right) \sum_r \left( \sum_\mu^{A(\tau)} N_\mu^r \frac{1}{n_\mu} \zeta_\mu^r \sigma_{\tau\mu}^{sr} + \sum_\nu^{B(\nu)} N_\nu^r \frac{1}{n_\nu} \zeta_\nu^r \sigma_{\nu\nu}^{sr} \right) \quad (4.170)$$

#### 4.4.2 Derivada da parte dos $\beta_{\mu\nu}^r$

Dado que, pela definição, os termos  $\beta_{\mu\nu}^r$  permanecem constantes na derivação relativamente a  $P_{\tau\nu}^s$ , podemos escrever:

$$\frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^s}(4.91) = \sum_r \sum_{\mu\nu} \frac{\partial P_{\mu\nu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} \beta_{\mu\nu}^r \quad (4.171)$$

$$= \sum_r \sum_{\mu\nu} \delta_{rs} [\delta_{\mu\tau} \delta_{\nu\nu} + \delta_{\mu\nu} \delta_{\nu\tau} - \delta_{\tau\nu} \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu\tau}] \beta_{\mu\nu}^r \quad (4.172)$$

$$= \sum_{\mu\nu} [\delta_{\mu\tau} \delta_{\nu\nu} + \delta_{\mu\nu} \delta_{\nu\tau} - \delta_{\tau\nu} \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu\tau}] \beta_{\mu\nu}^s \quad (4.173)$$

$$= \beta_{\tau\nu}^s + \beta_{\nu\tau}^s - \delta_{\tau\nu} \beta_{\tau\tau}^s \quad (4.174)$$

$$= 2\beta_{\tau\nu}^s \quad (4.175)$$

onde utilizamos o fato de que  $\beta_{\tau\nu}^s = \beta_{\nu\tau}^s$  e a identidade  $\beta_{\tau\tau}^s = 0$ , que podem ser deduzidos imediatamente das definições (4.27), (4.35) e (4.88).

#### 4.4.3 Derivada da parte dos $V_{AB}$

Relembrando a definição de  $V_{AB}$  (4.87), podemos escrever a derivada parcial de (4.92) em relação a  $P_{\tau\nu}^t$ :

$$\frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^t}(4.92) = \sum_{A>B} \left[ \sum_r \sum_{\mu}^A \frac{\partial N_{\mu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^t} V_B^{\mu\mu,r} + \sum_r \sum_{\nu}^B \frac{\partial N_{\nu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^t} V_A^{\nu\nu,r} + \sum_{rs} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B \frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^t} (N_{\mu}^r N_{\nu}^s) (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} \right] \quad (4.176)$$

Os dois termos de interação elétron-núcleo são reduzidos à forma

$$\sum_r \sum_{\mu}^A \frac{\partial N_{\mu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^t} V_B^{\mu\mu,r} = \sum_r \sum_{\mu}^A \delta_{rt} \Delta_{\mu\tau\nu}^r V_B^{\mu\mu,r} \quad (4.177)$$

$$= \sum_{\mu}^A \Delta_{\mu\tau\nu}^t V_B^{\mu\mu,t} \quad (4.178)$$

$$\sum_r \sum_{\nu}^B \frac{\partial N_{\nu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^t} V_A^{\nu\nu,r} = \sum_r \sum_{\nu}^B \delta_{rt} \Delta_{\nu\tau\nu}^r V_A^{\nu\nu,r} \quad (4.179)$$

$$= \sum_{\nu}^B \Delta_{\nu\tau\nu}^t V_A^{\nu\nu,t} \quad (4.180)$$

Para calcular a derivada do termo referente à interação intereletrônica, precisamos avaliar que:

$$\frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^t} (N_{\mu}^r N_{\nu}^s) = \frac{\partial N_{\mu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^t} N_{\nu}^s + N_{\mu}^r \frac{\partial N_{\nu}^s}{\partial P_{\tau\nu}^t} \quad (4.181)$$

$$= \delta_{rt} \Delta_{\mu\tau\nu}^r N_{\nu}^s + N_{\mu}^r \delta_{st} \Delta_{\nu\tau\nu}^s \quad (4.182)$$

Fazendo a soma em cima dos spins, obtém-se

$$\sum_{rs} \frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^t} (N_{\mu}^r N_{\nu}^s) = \sum_{rs} \delta_{rt} \Delta_{\mu\tau\nu}^r N_{\nu}^s + \sum_{rs} N_{\mu}^r \delta_{st} \Delta_{\nu\tau\nu}^s \quad (4.183)$$

$$= \Delta_{\mu\tau\nu}^t \sum_s N_{\nu}^s + \Delta_{\nu\tau\nu}^t \sum_r N_{\mu}^r \quad (4.184)$$

de modo que o termo intereletrônico fica

$$\sum_{rs} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B \frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^t} (N_{\mu}^r N_{\nu}^s) (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B \left[ \Delta_{\mu\tau\nu}^t \sum_s N_{\nu}^s (\mu\mu|\nu\nu)^{ts} + \Delta_{\nu\tau\nu}^t \sum_r N_{\mu}^r (\mu\mu|\nu\nu)^{rt} \right] \quad (4.185)$$

As expressões (4.178), (4.180) e (4.185) que obtivemos são todas redutíveis a termos com a forma geral

$$\sum_{\mu}^A \Delta_{\mu\tau\nu}^t \alpha_{\mu}^t = \sum_{\mu}^A (\delta_{\mu\tau} \delta_{\mu\nu}) \left( S_{\tau\nu}^t - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu} \right) \alpha_{\mu}^t \quad (4.186)$$

Este tipo de somatório só pode gerar resultados não-nulos quando pelo menos um de  $\tau, \nu$  pertence ao átomo  $A$ ; como é fácil verificar, os casos possíveis são os seguintes:

$$\sum_{\mu}^A \Delta_{\mu\tau\nu}^t \alpha_{\mu}^t = \begin{cases} 0, & \text{se } \tau, \nu \notin A \\ S_{\tau\nu}^t \alpha_{\tau}^t, & \text{se } \tau \in A, \nu \notin A \\ S_{\tau\nu}^t \alpha_{\nu}^t, & \text{se } \nu \in A, \tau \notin A \\ \alpha_{\tau}^t, & \text{se } \tau = \nu \in A \\ S_{\tau\nu}^t (\alpha_{\tau}^t + \alpha_{\nu}^t), & \text{se } \tau, \nu \in A, \tau \neq \nu \end{cases} \quad (4.187)$$

#### 4.4.4 Derivada dos termos de repulsão eletrônica (4.93) e (4.94)

Os termos de repulsão eletrônica (4.93) e (4.94) são tratados de maneira muito parecida. O primeiro é uma soma do tipo

$$(4.93) = \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^s \alpha_{\mu\nu\lambda\sigma}^{rs} \quad (4.188)$$

cuja derivada produz

$$\frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^t} (4.93) = \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^t} (P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^s) \alpha_{\mu\nu\lambda\sigma}^{rs} \quad (4.189)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \left[ \frac{\partial P_{\mu\nu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^t} P_{\lambda\sigma}^s + P_{\mu\nu}^r \frac{\partial P_{\lambda\sigma}^s}{\partial P_{\tau\nu}^t} \right] \alpha_{\mu\nu\lambda\sigma}^{rs} \quad (4.190)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{\mu\nu} \frac{\partial P_{\mu\nu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^t} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^s \alpha_{\mu\nu\lambda\sigma}^{rs} \quad (4.191)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{\lambda\sigma} \frac{\partial P_{\lambda\sigma}^s}{\partial P_{\tau\nu}^t} P_{\mu\nu}^r \alpha_{\mu\nu\lambda\sigma}^{rs} \quad (4.192)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_r \sum_{\mu\nu} \delta_{rt} (\delta_{\mu\tau} \delta_{\nu\nu} + \delta_{\mu\nu} \delta_{\nu\tau}) \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu}\right) \sum_s \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^s \alpha_{\mu\nu\lambda\sigma}^{ts} \quad (4.193)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_s \sum_{\lambda\sigma} \delta_{ts} (\delta_{\lambda\tau} \delta_{\sigma\nu} + \delta_{\lambda\nu} \delta_{\sigma\tau}) \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu}\right) \sum_r \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r \alpha_{\mu\nu\lambda\sigma}^{rt} \quad (4.194)$$

Não é difícil efetuar os somatórios iniciais, encontrando-se:

$$\frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^t} (4.93) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu}\right) \sum_s \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^s \left(\alpha_{\tau\nu\lambda\sigma}^{ts} + \alpha_{\nu\tau\lambda\sigma}^{ts}\right) \quad (4.195)$$

$$+ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu}\right) \sum_r \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^r \left(\alpha_{\mu\nu\tau\nu}^{rt} + \alpha_{\mu\nu\nu\tau}^{rt}\right) \quad (4.196)$$

O outro termo cuja derivada devemos calcular, (4.94) tem uma estrutura muito semelhante, do tipo:

$$(4.94) = -\frac{1}{2} \sum_r \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^r \alpha_{\mu\nu\lambda\sigma}^{rr} \quad (4.197)$$

Aplicando um raciocínio análogo, alcança-se o resultado

$$\frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^t} (4.94) = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu}\right) \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^t \left(\alpha_{\tau\nu\lambda\sigma}^{tt} + \alpha_{\nu\tau\lambda\sigma}^{tt}\right) \quad (4.198)$$

$$- \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\tau\nu}\right) \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^t \left(\alpha_{\mu\nu\tau\nu}^{tt} + \alpha_{\mu\nu\nu\tau}^{tt}\right) \quad (4.199)$$

Note-se que a definição de  $\alpha_{\mu\nu\lambda\sigma}^{rs}$  é diferente para os termos (4.93) e (4.94) considerados.

#### 4.4.5 Derivada do termo atômico residual (4.95)

No processo de rearranjo da expressão da energia total, vimos que a inclusão de blindagens segundo a proposta original do método HAM produzia um termo atômico residual, (4.95). Este termo surge como consequência da aplicação de uma definição para blindagens atômicas que inclui troca, (4.60). Case se utilizem as blindagens simples (sem troca), tal como definidas em (4.63), o termo residual simplesmente não aparece na expressão da energia total.

O termo em questão,

$$(4.95) = \frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_{\mu \neq \nu}^A N_{\mu}^r N_{\nu}^r (\mu\nu|\mu\nu)^{rr}, \quad (4.200)$$

ao sofrer a operação da derivada, produz:

$$\frac{\partial}{\partial P_{\tau\nu}^s} (4.95) = \frac{1}{2} \sum_r \sum_A \sum_{\mu \neq \nu}^A \left[ \frac{\partial N_{\mu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} N_{\nu}^r + N_{\mu}^r \frac{\partial N_{\nu}^r}{\partial P_{\tau\nu}^s} \right] (\mu\nu|\mu\nu)^{rr} \quad (4.201)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_A \sum_{\mu \neq \nu}^A \left[ \Delta_{\mu\tau\nu}^s N_\nu^s + N_\mu^s \Delta_{\nu\tau\nu}^s \right] (\mu\nu | \mu\nu)^{ss} \quad (4.202)$$

Estes somatórios sobre pares de orbitais atômicos de um mesmo átomo acabam por reduzir-se a zero na maioria das vezes, a exemplo do que se observa em (4.187).

Com este resultado, o elemento  $F_{\mu\nu}^r$  da matriz de Fock está formalmente construído. As equações de Roothaan-Hall podem ser agora resolvidas por um algoritmo SCF, obtendo-se como resultado os orbitais moleculares e suas respectivas energias.

## 5 SIMPLIFICAÇÕES ÚTEIS

Há uma série de simplificações matemáticas importantes que podem ser proveitosamente utilizadas em nosso formalismo sem prejuízo do rigor. Vejamos quais são elas.

### 5.1 SIMPLIFICAÇÕES PARA OS TERMOS $\beta_{\mu\nu}^r$

Os termos do tipo  $\beta_{\mu\nu}^r$  são definidos por meio de (4.27), (4.35) e (4.88). No caso particular de  $\mu = \nu$ , como já vimos, o termo  $\beta_{\mu\mu}^r$  é identicamente nulo.

$$\beta_{\mu\mu}^r = 0 \quad (5.1)$$

Além disso, quando os orbitais  $\mu$  e  $\nu$  não se sobrepõem apreciavelmente, por exemplo por pertencerem ao caroço de átomos distintos, então vale o resultado aproximado:

$$\beta_{\mu\nu}^r \approx 0 \quad (5.2)$$

Quando as funções de base  $\phi_\mu^r = \phi_\mu^r(r_A, \theta_A, \phi_A)$  onde  $A = A(\mu)$  são construídas como produto de uma parte radial e um harmônico esférico normalizado,

$$\phi_\mu^r(r_A, \theta_A, \phi_A) = R_\mu^r(r_A)Y_\mu(\theta_A, \phi_A) \quad (5.3)$$

encontramos algumas simplificações importantes para as integrais de um centro  $T_{\mu\nu}^r$ ,  $V_A^{\mu\nu,r}$  e  $S_{\mu\nu}^r$  que decorrem das propriedades de simetria angular dos harmônicos esféricos. Pode-se mostrar que, para  $\mu, \nu \in A$ ,

$$T_{\mu\nu}^r = T_{\mu\nu}^r \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \quad (5.4)$$

$$V_A^{\mu\nu,r} = V_A^{\mu\nu,r} \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \quad (5.5)$$

$$S_{\mu\nu}^r = S_{\mu\nu}^r \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \quad (5.6)$$

onde  $l_\mu$  é o número quântico de momento angular orbital e  $m_\mu$  é o número quântico magnético do orbital atômico  $\mu$ . Destas expressões, é possível perceber imediata-



mente que

$$\beta_{kin}^{\mu\nu,r} = \beta_{kin}^{\mu\nu,r} \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \quad (5.7)$$

$$\beta_A^{\mu\nu,r} = \beta_A^{\mu\nu,r} \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \quad (5.8)$$

O significado destes resultados é que poderemos, se assim o desejarmos, evitar o trabalho de calcular  $\beta_{\mu\nu}^r$  em muitos casos. Aqui, fica eliminada a maioria dos cálculos envolvendo  $\mu, \nu$  em um mesmo átomo, e as poucas integrais monoatômicas que restam são fáceis, tanto com funções gaussianas (GTOs) como com funções de Slater (STOs) ou outras funções exponenciais (ETOs) mais gerais. Quando os orbitais  $\mu, \nu$  situam-se em átomos muito distantes ou não se sobrepõem de qualquer maneira apreciável, também podemos dispensar o cálculo de  $\beta_{\mu\nu}^r$ .

## 5.2 SIMPLIFICAÇÕES PARA $V_{AB}$

O termo eletrostático diatômico  $V_{AB}$  é suscetível de uma série de simplificações uma vez que faça uma separação entre os orbitais atômicos de valência e os internos (ou de caroço), e apliquem-se certas aproximações muito razoáveis aos últimos. Nesta seção vamos efetuar esta separação e a obter conseqüentemente uma nova expressão para  $V_{AB}$ , desmembrada em termos eletrostáticos caroço-caroço, caroço-valência e valência-valência.

### 5.2.1 As interações caroço-caroço

O caroço atômico é aquela parte do átomo que engloba o núcleo e a porção interna da eletrosfera, que praticamente não é perturbada pelas interações químicas ordinárias. Tendo em vista a natureza do termo  $V_{AB}$ , que é contribuição eletrostática diatômica, e considerando que os caroços de dois átomos nunca se interpenetram em situações químicas normais, é possível obter alguns resultados úteis.

A não-interpenetração dos caroços atômicos decorre da repulsão eletrostática entre eles. A título de exemplo, as camadas internas do átomo de argônio estendem-se até uma distância de cerca de 0,5 a 0,6 Å do núcleo. Na molécula de  $\text{ArH}^+$ , o comprimento de ligação é de aproximadamente 1,26 Å, de forma que o núcleo de hidrogênio absolutamente não penetra o caroço do átomo de argônio, repellido pelo campo elétrico que se manifesta sob a camada de valência.

Embora seja muito claro quais são os orbitais internos em elementos como o carbono ou o oxigênio, a distinção já não é tão clara em elementos como o mercúrio, o estanho ou o chumbo. Em última análise, a classificação de orbitais como sendo internos ou de valência deve ser feita por uma escolha cuidadosa, mas que nem por isso deixa de ter algo de arbitrário.

A subdivisão do átomo em caroço e orbitais de valência permite escrever as inte-

rações elétron-núcleo em  $V_{AB}$  como

$$\sum_r \sum_{\mu}^A N_{\mu}^r V_B^{\mu\mu,r} = \sum_r \sum_{\mu(int)}^A N_{\mu}^r V_B^{\mu\mu,r} + \sum_r \sum_{\mu(val)}^A N_{\mu}^r V_B^{\mu\mu,r} \quad (5.9)$$

e as interações elétron-elétron como

$$\sum_{rs} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B N_{\mu}^r N_{\nu}^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} = \sum_{rs} \sum_{\mu(int)}^A \sum_{\nu(int)}^B N_{\mu}^r N_{\nu}^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} \quad (5.10)$$

$$+ \sum_{rs} \sum_{\mu(int)}^A \sum_{\nu(val)}^B N_{\mu}^r N_{\nu}^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} \quad (5.11)$$

$$+ \sum_{rs} \sum_{\mu(val)}^A \sum_{\nu(int)}^B N_{\mu}^r N_{\nu}^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} \quad (5.12)$$

$$+ \sum_{rs} \sum_{\mu(val)}^A \sum_{\nu(val)}^B N_{\mu}^r N_{\nu}^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} \quad (5.13)$$

Admitindo-se a hipótese de que os caroços atômicos constituem distribuições de carga que não se interpenetram, é possível descrever suas interações eletrostáticas em termos da interação de multipolos elétricos. Os caroços atômicos, quando não perturbados pelo meio exterior, apresentam estrutura esfericamente simétrica. Considerando que os caroços são “duros”, isto é, pouco polarizáveis, resulta que o termo de monopolo é de longe o mais importante na expansão multipolar. Isto significa que é adequado admitir em primeira instância caroços atômicos esféricos, cuja interação portanto depende apenas da distância  $R_{AB}$  entre eles:

$$\sum_r \sum_{\mu(int)}^A N_{\mu}^r V_B^{\mu\mu,r} = - \sum_{\mu(int)}^A N_{\mu} Z_B R_{AB}^{-1} \quad (5.14)$$

$$= -Z_B R_{AB}^{-1} \sum_{\mu(int)}^A N_{\mu} \quad (5.15)$$

$$= -Z_B R_{AB}^{-1} N_{int,A} \quad (5.16)$$

onde  $N_{int,A}$  é a população eletrônica de caroço de  $A$ . Além disso,

$$\sum_{rs} \sum_{\mu(int)}^A \sum_{\nu(int)}^B N_{\mu}^r N_{\nu}^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} = \sum_{\mu(int)}^A \sum_{\nu(int)}^B N_{\mu} N_{\nu} R_{AB}^{-1} + f_{AB}(R_{AB}) \quad (5.17)$$

$$= N_{int,A} N_{int,B} R_{AB}^{-1} + f_{AB}(R_{AB}) \quad (5.18)$$

$$\approx N_{int,A} N_{int,B} R_{AB}^{-1} \quad (5.19)$$

onde  $f_{AB}(R_{AB})$  é uma função que fornece os efeitos de correlação eletrônica entre os elétrons internos dos átomos  $A$  e  $B$ . Esta energia de correlação eletrônica caroço-

caroço assume valores muito pequenos mesmo nas distâncias relativamente curtas das ligações químicas, devido à sua baixa polarizabilidade. Por exemplo, em um cálculo CC3 com base cc-pCVQZ para a molécula de HCN, foi obtida uma energia de correlação de apenas  $-3,15 \mu E_h$  entre os dois caroços atômicos. Além disso, esta energia de correlação eletrônica refere-se a uma interação de dispersão de London, que decai muito rapidamente com a distância:  $f_{AB}(R_{AB}) \approx C_6 R_{AB}^{-6}$ .

A soma das parcelas de  $V_{AB}$  que envolvem apenas os caroços, dentro das aproximações adotadas, é dada por:

$$V_{AB}^{int,int} = Z_A Z_B R_{AB}^{-1} - Z_B N_{A,int} R_{AB}^{-1} - Z_A N_{B,int} R_{AB}^{-1} + N_{A,int} N_{B,int} R_{AB}^{-1} \quad (5.20)$$

$$= (Z_A - N_{A,int}) (Z_B - N_{B,int}) R_{AB}^{-1} \quad (5.21)$$

$$= Z'_A Z'_B R_{AB}^{-1} \quad (5.22)$$

onde  $Z'_A = Z_A - N_{A,int}$  é a carga nuclear efetiva do átomo  $A$ .

## 5.2.2 As interações caroço-valência

As interações envolvendo o caroço de um átomo e os orbitais de valência de outro também podem ser submetidas a algumas simplificações, cujo espírito é reduzir o conjunto dos diversos orbitais internos de um átomo a uma única entidade matemática que interage com os orbitais de valência do outro átomo.

A interação entre os orbitais de valência de  $A$  e os orbitais internos de  $B$  é expressa por

$$\sum_{rs} \sum_{\mu(val)}^A \sum_{\nu(int)}^B N_{\mu}^r N_{\nu}^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} \quad (5.23)$$

Cada subnível interno do átomo constitui uma estrutura essencialmente esférica, que nas situações químicas usuais está completamente preenchido. Admitindo que a parte radial dos orbitais atômicos do mesmo subnível interno é igual, podemos obter a soma sobre todas as distribuições eletrônicas  $\phi_{\nu}^{*s} \phi_{\nu}^s$  do subnível  $k$ :

$$\sum_{\nu}^k \phi_{\nu}^{*s} \phi_{\nu}^s = \sum_{\mu}^k R_{\nu}^{*s} R_{\nu}^s Y_{\nu}^* Y_{\nu} \quad (5.24)$$

$$= R_k^* R_k \sum_{\nu}^k Y_{\nu}^* Y_{\nu} \quad (5.25)$$

$$= R_k^* R_k \frac{2l_k + 1}{4\pi} \quad (5.26)$$

onde foi utilizado o teorema de Unsöld,

$$\sum_{l=-m}^m Y_{l,m}^*(\theta, \phi) Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{2l + 1}{4\pi} \quad (5.27)$$

Note que  $2l_k + 1$  nada mais é que o número de orbitais atômicos existentes no subnível  $k$ , e que o fator  $1/4\pi$  é simplesmente o valor de  $Y_{00}^*(\theta, \phi)Y_{00}(\theta, \phi)$ .

Agora, a interação entre os orbitais de valência de  $A$  e os orbitais internos de  $B$  pode ser reescrita em termos dos subníveis internos

$$\sum_{rs} \sum_{\mu(val)}^A \sum_{\nu(int)}^B N_{\mu}^r N_{\nu}^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} = \sum_r \sum_{\mu(val)}^A N_{\mu}^r \sum_s \sum_{k(int)}^B \sum_{\nu}^k N_{\nu}^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} \quad (5.28)$$

$$= \sum_r \sum_{\mu(val)}^A N_{\mu}^r \sum_s \sum_{k(int)}^B \sum_{\nu}^k (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} \quad (5.29)$$

onde o índice  $k$  assinala subníveis do átomo  $B$  e admitiu-se na segunda linha que a população eletrônica de cada spin-orbital interno é exatamente  $N_{\nu}^s = 1$ . É fácil ver que

$$\sum_{\nu}^k (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} = \int \int \phi_{\mu}^{*r}(1) \phi_{\mu}^r(1) \frac{1}{r_{12}} \sum_{\nu}^k \phi_{\nu}^{*s}(2) \phi_{\nu}^s(2) d\tau_1 d\tau_2 + \sum_{\nu}^k \epsilon_{\mu\mu,\nu}^{rs} \quad (5.30)$$

$$= \frac{2l_k + 1}{4\pi} \int \int \phi_{\mu}^{*r}(1) \phi_{\mu}^r(1) \frac{1}{r_{12}} R_{\nu}^{*s}(2) R_{\nu}^s(2) d\tau_1 d\tau_2 + \epsilon_{\mu\mu,k}^{rs} \quad (5.31)$$

$$= (2l_k + 1) (\mu\mu|k)^{rs} \quad (5.32)$$

$$= N_k^s (\mu\mu|k)^{rs} \quad (5.33)$$

onde  $(\mu\mu|k)^{rs}$  representa a interação entre um elétron em  $\phi_{\mu}^{*r} \phi_{\mu}^r$  e um elétron de spin  $s$  no subnível interno  $k$ . Portanto,

$$\sum_{rs} \sum_{\mu(val)}^A \sum_{\nu(int)}^B N_{\mu}^r N_{\nu}^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} = \sum_r \sum_{\mu(val)}^A N_{\mu}^r \sum_s \sum_{k(int)}^B N_k^s (\mu\mu|k)^{rs} \quad (5.34)$$

$$= \sum_r \sum_{\mu(val)}^A N_{\mu}^r \sum_{k(int)}^B N_k (\mu\mu|k)^{rs} \quad (5.35)$$

onde foi realizada a soma sobre  $s = \alpha, \beta$  e adotada a notação

$$(\mu\mu|k)^{rs} = \frac{1}{2} [(\mu\mu|k)^{r\alpha} + (\mu\mu|k)^{r\beta}] \quad (5.36)$$

É possível reduzir esta expressão a uma forma ainda mais simples escrevendo

$$\sum_{rs} \sum_{\mu(val)}^A \sum_{\nu(int)}^B N_{\mu}^r N_{\nu}^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} = \sum_r \sum_{\mu(val)}^A N_{\mu}^r N_{int,B} (\mu\mu|K_B)^{rs} \quad (5.37)$$

onde  $(\mu\mu|K_B)^{rs}$  representa a interação média entre um elétron em  $\phi_{\mu}^{*r} \phi_{\mu}^r$  e um elétron do caroço de  $B$ , considerando este como um todo.

Nos casos particulares ROHF e RHF, em que  $\phi_{\mu}^{\alpha} = \phi_{\mu}^{\beta} = \phi_{\mu}$ , podemos simplificar

ainda mais estas expressões, obtendo-se

$$\sum_{rs} \sum_{\mu(val)}^A \sum_{\nu(int)}^B N_{\mu}^r N_{\nu}^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} = \sum_{\mu(val)}^A N_{\mu} \sum_{k(int)}^B N_k (\mu\mu|k)' \quad (5.38)$$

$$= \sum_{\mu(val)}^A N_{\mu} N_{int,B} (\mu\mu|K_B)' \quad (5.39)$$

onde empregamos definições análogas a (4.117) para as repulsões eletrônicas.

A expressão para as interações entre elétrons de valência e núcleo não admitem simplificações em virtude da separação caroço-valência.

### 5.2.3 Expressão simplificada para $V_{AB}$

Nossa expressão simplificada para o termo  $V_{AB}$  transforma-se, com as deduções feitas, na seguinte expressão com termos do tipo caroço-caroço, caroço-valência e valência-valência:

$$V_{AB} = Z'_A Z'_B R_{AB}^{-1} \quad (5.40)$$

$$+ \sum_r \sum_{\mu(val)}^A N_{\mu}^r (V_B^{\mu\mu,r} + N_{int,B} (\mu\mu|K_B)^{r'}) \quad (5.41)$$

$$+ \sum_s \sum_{\nu(val)}^B N_{\nu}^s (V_A^{\nu\nu,r} + N_{int,A} (\nu\nu|K_A)^{s'}) \quad (5.42)$$

$$+ \sum_{rs} \sum_{\mu(val)}^A \sum_{\nu(val)}^B N_{\mu}^r N_{\nu}^s (\mu\mu|\nu\nu)^{rs} \quad (5.43)$$

## 5.3 SIMPLIFICAÇÃO DOS TERMOS DE REPULSÃO ELETRÔNICA

Os termos de repulsão eletrônica (4.93) e (4.94) podem ser simplificados em determinados casos. Em particular, essas simplificações surgem quando se consideram separadamente os casos das contribuições de um, dois, e muitos centros, bem como os casos em que alguns dos índices  $\mu\nu\lambda\sigma$  assumem valores iguais.

Vamos introduzir a notação  $E_R(\mu\nu\lambda\sigma)$  para designar a contribuição de repulsão eletrônica

$$E_R(\mu\nu\lambda\sigma) = \frac{1}{2} \sum_{rs} P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^s [(\mu\nu|\lambda\sigma)^{rs} - S_{\mu\nu}^r S_{\lambda\sigma}^s (\mu\mu|\lambda\lambda)^{rs}] \quad (5.44)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_r P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^r [(\mu\sigma|\lambda\nu)^{rr} - S_{\mu\lambda}^r S_{\nu\sigma}^r (\mu\mu|\mu\mu)^{rr}] \quad (5.45)$$

de modo que a energia de repulsão eletrônica que consideramos torna-se a soma

$$(4.93) + (4.94) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} E_R(\mu\nu\lambda\sigma) \quad (5.46)$$

Tabela III: Classes de termos de repulsão eletrônica  $E_R(\mu\nu\lambda\sigma)$

Número de centros	Centros de $\mu\nu\lambda\sigma$
1	AAAA
2	AAAB AABA ABAA AABB ABAB ABBA ABBB
3	AABC ABAC ABCA ABBC ABCB ABCC
4	ABCD

A tabela III apresenta os diferentes tipos de contribuições  $E_R(\mu\nu\lambda\sigma)$  à energia de repulsão eletrônica, de acordo com os centros atômicos envolvidos.

### 5.3.1 Contribuições de um centro

Vamos admitir que os orbitais atômicos de cada centro são ortogonais, isto é,  $S_{\mu\nu}^r = \delta_{\mu\nu}$  para todo par  $\mu, \nu \in A$ . Esta ortogonalidade é trivial para orbitais atômicos com partes angulares diferentes em virtude das propriedades dos harmônicos esféricos. No caso de OAs com partes angulares iguais, a ortogonalidade pode ser facilmente obtida pelo processo de ortogonalização de Gram-Schmidt.

Uma importante propriedade dos elementos da matriz de densidade  $P_{\mu\nu}^r$  é que para  $\mu, \nu$  ortogonais em um mesmo átomo,

$$P_{\mu\nu}^r = P_{\mu\mu}^r \delta_{\mu\nu} \quad (5.47)$$

Esta propriedade fornece-nos uma importante chave para descobrir em que situações a contribuição  $E_R(\mu\nu\lambda\sigma)$  de um centro é nula. Com efeito, em se utilizando uma base atômica ortogonal, todos os termos  $E_R(\mu\nu\lambda\sigma)$  em que  $\mu \neq \nu$  ou  $\lambda \neq \sigma$  são zero. No caso  $\mu = \nu = \lambda = \sigma$ , é fácil ver que ocorre um cancelamento das integrais. Por fim, o único caso não-nulo é quando ocorre  $\mu = \nu \neq \lambda = \sigma$ , em que resulta:

$$E_R(\mu\mu\lambda\lambda) = -\frac{1}{2} \sum_r P_{\mu\mu}^r P_{\lambda\lambda}^r (\mu\lambda|\lambda\mu)^{rr} \quad (5.48)$$

Quando trabalhamos com uma base atômica não-ortogonalizada, as coisas ficam

Tabela IV: Contribuições de um centro aos termos de repulsão eletrônica (4.93) + (4.94) em bases atômicas ortogonais.

Índices iguais	Tipo de contribuição	Em base ortogonal
4	$E_R(\mu\mu\mu\mu)$	0
3, 1	$E_R(\mu\mu\mu\sigma)$	0
	$E_R(\mu\mu\lambda\mu)$	0
	$E_R(\mu\nu\mu\mu)$	0
	$E_R(\mu\nu\nu\nu)$	0
2, 2	$E_R(\mu\mu\lambda\lambda)$	$\neq 0$
	$E_R(\mu\nu\mu\nu)$	0
2, 1, 1	$E_R(\mu\mu\lambda\sigma)$	0
	$E_R(\mu\nu\mu\sigma)$	0
	$E_R(\mu\nu\lambda\mu)$	0
	$E_R(\mu\nu\lambda\nu)$	0
	$E_R(\mu\nu\nu\sigma)$	0
	$E_R(\mu\nu\lambda\lambda)$	0
	$E_R(\mu\nu\lambda\sigma)$	0
1, 1, 1, 1	$E_R(\mu\nu\lambda\sigma)$	0

mais complicadas. Em certos casos, não é possível realizar qualquer tipo de simplificação envolvendo a parte que diz respeito à correlação eletrônica. Entretanto, mesmo em uma base não-ortogonalizada temos naturalmente a ortogonalidade entre orbitais atômicos com partes angulares diferentes, tal como ocorre nos OAs de valência.

Na determinação das contribuições  $E_R(\mu\nu\lambda\sigma)$  de um centro existem, em princípio, quatorze situações a considerar. Digamos que os índices  $\mu, \nu, \lambda, \sigma$  são todos diferentes entre si. A tabela IV apresenta quais as contribuições  $E_R$  são nulas e quais não o são, quando calculadas com uma base em que os orbitais atômicos são ortogonais.

É interessante notar alguns aspectos acerca do termo (5.48). Podemos subdividir a população eletrônica de Mulliken  $N_\mu^r$  (4.17) em uma parte propriamente atômica e uma parte de ligação:

$$N_\mu^r = N_\mu^r(at) + N_\mu^r(lig) \quad (5.49)$$

$$N_\mu^r(at) = \sum_{\nu}^{A(\mu)} P_{\mu\nu}^r S_{\mu\nu}^r \quad (5.50)$$

$$N_\mu^r(lig) = \sum_{B \neq A(\mu)} \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu}^r S_{\mu\nu}^r \quad (5.51)$$

Ao se adotar uma base atômica ortogonal, a expressão para  $N_\mu^r(at)$  reduz-se a  $P_{\mu\mu}^r$ . Portanto, o termo de um centro não-nulo (5.48) pode ser expresso como:

$$E_R(\mu\mu\lambda\lambda) = -\frac{1}{2} \sum_r N_\mu^r(at) N_\lambda^r(at) (\mu\lambda|\lambda\mu)^{rr} \quad (5.52)$$

Tabela V: Simplificações aplicáveis aos termos de repulsão eletrônica de dois centros

Centros de $\mu\nu\lambda\sigma$	Simplificações aplicáveis
<i>AAAB</i>	$P_{\mu\nu}^r = P_{\mu\mu}^r \delta_{\mu\nu}, S_{\mu\nu}^r = \delta_{\mu\nu}, S_{\mu\lambda}^r = \delta_{\mu\lambda}$
<i>AABA</i>	$P_{\mu\nu}^r = P_{\mu\mu}^r \delta_{\mu\nu}, S_{\mu\nu}^r = \delta_{\mu\nu}, S_{\nu\sigma}^r = \delta_{\nu\sigma}$
<i>ABAA</i>	$P_{\lambda\sigma}^r = P_{\lambda\lambda}^r \delta_{\lambda\sigma}, S_{\lambda\sigma}^r = \delta_{\lambda\sigma}, S_{\mu\lambda}^r = \delta_{\mu\lambda}$
<i>AABB</i>	$P_{\mu\nu}^r = P_{\mu\mu}^r \delta_{\mu\nu}, P_{\lambda\sigma}^r = P_{\lambda\lambda}^r \delta_{\lambda\sigma}, S_{\mu\nu}^r = \delta_{\mu\nu}, S_{\lambda\sigma}^r = \delta_{\lambda\sigma}$
<i>ABAB</i>	$S_{\mu\lambda}^r = \delta_{\mu\lambda}, S_{\nu\sigma}^r = \delta_{\nu\sigma}$
<i>ABBA</i>	nenhuma
<i>ABBB</i>	$P_{\lambda\sigma}^r = P_{\lambda\lambda}^r \delta_{\lambda\sigma}, S_{\lambda\sigma}^r = \delta_{\lambda\sigma}, S_{\nu\sigma}^r = \delta_{\nu\sigma}$

Quando o sistema é constituído por um único centro, esta expressão conduz ao cancelamento do termo (4.95) na expressão da energia, se se opta pela definição de blindagens (4.59)-(4.61). Nesse caso é fácil ver que a expressão da energia total (4.90)-(4.95) reduz-se simplesmente a

$$E = -\frac{1}{2} \sum_r \sum_{\mu} N_{\mu}^r \zeta_{\mu}^{r2} \quad (5.53)$$

### 5.3.2 Contribuições de dois centros

As contribuições de dois centros de  $E_R(\mu\nu\lambda\sigma)$  ocorrem em sete variedades, conforme apresentado na tabela III. Tratando sistematicamente todos estes casos, com base nos mesmos princípios que aplicamos acima, obtemos as importantes simplificações expressas na tabela V.

As maiores simplificações são obtidas com o caso *AABB*, em que sobrevivem apenas os termos com  $\mu = \nu$  e  $\lambda = \sigma$ , isto é,  $E_R(\mu\mu\lambda\lambda)$ . Obtém-se, então,

$$E_R(\mu\mu\lambda\lambda) = \frac{1}{2} \sum_{rs} P_{\mu\mu}^r P_{\lambda\lambda}^s [(\mu\nu|\lambda\lambda)^{rs} - (\mu\mu|\lambda\lambda)^{rs}] \quad (5.54)$$

$$-\frac{1}{2} \sum_r P_{\mu\mu}^r P_{\lambda\lambda}^r [(\mu\lambda|\lambda\mu)^{rr} - S_{\mu\lambda}^r S_{\mu\lambda}^r (\mu\mu|\mu\mu)^{rr}] \quad (5.55)$$

$$E_R(\mu\mu\lambda\lambda) = -\frac{1}{2} \sum_r P_{\mu\mu}^r P_{\lambda\lambda}^r [(\mu\lambda|\lambda\mu)^{rr} - S_{\mu\lambda}^{r2} (\mu\mu|\mu\mu)^{rr}] \quad (5.56)$$

É interessante notar que expressões deste tipo reduzem-se a zero quando a aproximação de Mulliken é empregada.

Os termos dos tipos *AAAB*, *AABA*, *ABAA*, *ABBB* também estão sujeitos a consideráveis simplificações. Como estes quatro casos são análogos, apresentaremos os resultados apenas para o caso *AAAB*. Nesse caso, somente sobrevivem os termos



Tabela VI: Simplificações aplicáveis aos termos de repulsão eletrônica de três centros

Centros de $\mu\nu\lambda\sigma$	Simplificações aplicáveis
$AABC$	$P_{\mu\nu}^r = P_{\mu\mu}^r \delta_{\mu\nu}, S_{\mu\nu}^r = \delta_{\mu\nu}$
$ABAC$	$S_{\mu\lambda}^r = \delta_{\mu\lambda}$
$ABCA$	nenhuma
$ABBC$	nenhuma
$ABCB$	nenhuma
$ABCC$	$P_{\lambda\sigma}^r = P_{\lambda\lambda}^r \delta_{\lambda\sigma}, S_{\lambda\sigma}^r = \delta_{\lambda\sigma}$

em que  $\mu = \nu$ , isto é,  $E_R(\mu\mu\lambda\sigma)$ . Obtém-se, então,

$$E_R(\mu\mu\lambda\sigma) = \frac{1}{2} \sum_{rs} P_{\mu\mu}^r P_{\lambda\sigma}^s [(\mu\mu|\lambda\sigma)^{rs} - S_{\lambda\sigma}^s(\mu\mu|\lambda\lambda)^{rs}] \quad (5.57)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_r P_{\mu\mu}^r P_{\lambda\sigma}^r [(\mu\sigma|\lambda\mu)^{rr} - \delta_{\mu\lambda} S_{\nu\sigma}^r(\mu\mu|\mu\mu)^{rr}] \quad (5.58)$$

Note a simplificação adicional que se obtém com  $\mu \neq \lambda$ .

O termo do tipo  $ABAB$  admite também algumas simplificações, embora em grau consideravelmente menor. Nesse caso,

$$E_R(\mu\nu\lambda\sigma) = \frac{1}{2} \sum_{rs} P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^s [(\mu\nu|\lambda\sigma)^{rs} - S_{\mu\nu}^r S_{\lambda\sigma}^s(\mu\mu|\lambda\lambda)^{rs}] \quad (5.59)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_r P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^r [(\mu\sigma|\lambda\nu)^{rr} - \delta_{\mu\lambda} \delta_{\nu\sigma}(\mu\mu|\mu\mu)^{rr}] \quad (5.60)$$

O termo do tipo  $ABBA$  não admite simplificações.

### 5.3.3 Contribuições de três centros

Aplicando os mesmos princípios que utilizamos acima, podemos obter algumas simplificações para as contribuições de três centros  $E_R(\mu\nu\lambda\sigma)$ . A tabela VI apresenta as simplificações aplicáveis. Como podemos ver, essas simplificações são em número consideravelmente menor.

As simplificações para termos dos tipos  $AABC$  e  $ABCC$  apresentam essencialmente a mesma estrutura, de modo que apresentaremos apenas os resultados para o primeiro. Introduzindo  $P_{\mu\nu}^r = P_{\mu\mu}^r \delta_{\mu\nu}$  e  $S_{\mu\nu}^r = \delta_{\mu\nu}$  na definição de  $E_R(\mu\nu\lambda\sigma)$ , observa-se que apenas sobrevivem os termos em que  $\mu = \nu$ , de modo que resulta

$$E_R(\mu\mu\lambda\sigma) = \frac{1}{2} \sum_{rs} P_{\mu\mu}^r P_{\lambda\sigma}^s [(\mu\mu|\lambda\sigma)^{rs} - S_{\lambda\sigma}^s(\mu\mu|\lambda\lambda)^{rs}] \quad (5.61)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_r P_{\mu\mu}^r P_{\lambda\sigma}^r [(\mu\sigma|\lambda\mu)^{rr} - S_{\mu\lambda}^r S_{\nu\sigma}^r(\mu\mu|\mu\mu)^{rr}] \quad (5.62)$$

Os termos do tipo  $ABAC$  podem ser minimamente simplificados mediante a intro-

dução de  $S_{\mu\lambda}^r = \delta_{\mu\nu}$  na definição de  $E_R(\mu\nu\lambda\sigma)$ . Então, resulta que

$$E_R(\mu\nu\lambda\sigma) = \frac{1}{2} \sum_{rs} P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^s [(\mu\nu|\lambda\sigma)^{rs} - S_{\mu\nu}^r S_{\lambda\sigma}^s (\mu\mu|\lambda\lambda)^{rs}] \quad (5.63)$$

$$-\frac{1}{2} \sum_r P_{\mu\nu}^r P_{\lambda\sigma}^r [(\mu\sigma|\lambda\nu)^{rr} - \delta_{\mu\lambda} S_{\nu\sigma}^r (\mu\mu|\mu\mu)^{rr}] \quad (5.64)$$

### 5.3.4 Contribuições de quatro centros

As contribuições de quatro centros não podem ser simplificadas como foi feito com os demais termos.

## 6 APROXIMAÇÕES PARA MODELAGEM SEMI-EMPÍRICA

A escolha de funções e parâmetros numéricos semi-empíricos é uma questão que sempre exige cuidado e julgamento crítico da parte do pesquisador. Esta etapa do desenvolvimento de um método é crucial para que se possa produzir resultados da maior qualidade e aplicabilidade possíveis.

### 6.1 EXPOENTES ORBITAIS VARIÁVEIS

Existem muitas maneiras de se abordar a questão dos expoentes orbitais variáveis com o objetivo de modelá-los. De todo modo, é necessário que os expoentes semi-empíricos  $\tilde{\zeta}_\mu$  sejam modelados como função de um conjunto de  $m$  variáveis  $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_m)$  referentes ao átomo e ao ambiente molecular e  $n$  parâmetros numéricos ajustáveis  $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_n)$ :

$$\tilde{\zeta}_\mu = f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \quad (6.1)$$

Caso se tenha acesso a valores de referência para os expoentes orbitais, pode-se realizar a modelagem diretamente por uma minimização de erro do tipo

$$\epsilon = \min_{\mathbf{p}} \sum_k (\tilde{\zeta}_{\mu,k} - \zeta_{\mu,k})^2 = \min_{\mathbf{p}} \sum_k (f(\mathbf{x}_k, \mathbf{p}) - \zeta_{\mu,k})^2 \quad (6.2)$$

Caso não se possuam os valores de referência para os expoentes, deve-se recorrer à parametrização contra outras variáveis, como energias moleculares, momentos de dipolo, etc., sobre os quais os expoentes-modelo influem.

Os autores do método HAM propuseram uma fórmula para a modelagem dos expoentes orbitais que foi validada basicamente por resultados espectroscópicos e comparações da energia eletrônica de átomos em uma variedade de estados e diferentes números de elétrons. Afora esta, uma abordagem natural é pelo emprego de funções polinomiais, que exploraremos adiante. É comum a ambas abordagens a opção por não parametrizar elementos químicos individuais, mas sim blocos inteiros da tabela periódica.

### 6.1.1 A modelagem HAM

A modelagem proposta para o método HAM baseava-se fundamentalmente no conceito de blindagem. O expoente  $\tilde{\zeta}_\mu^r$  da modelagem pode ser relacionado com a blindagem-modelo efetiva  $\tilde{s}_\mu^r$  por meio da equação

$$\tilde{\zeta}_\mu^r = \frac{Z_A - \tilde{s}_\mu^r}{n_\mu} \quad (6.3)$$

onde  $A$  é o átomo a que pertence o OA  $\mu$ . Esta blindagem-modelo efetiva é dada, por sua vez, em termos das eficiências de blindagem  $\tilde{\sigma}_{\nu\mu}^{sr}$ :

$$\tilde{s}_\mu^r = \sum_s \sum_\nu^{A(\mu)} (N_\nu^s - \delta_{\mu\nu} \delta_{sr}) \tilde{\sigma}_{\nu\mu}^{sr} \quad (6.4)$$

As eficiências de blindagem  $\tilde{\sigma}_{\nu\mu}^{sr}$  não são parâmetros numéricos fixos no método HAM. Pelo contrário, são grandezas variáveis da forma geral

$$\tilde{\sigma}_{\nu\mu}^{sr} = \alpha_{\nu\mu}^{sr} - \frac{\beta_{\nu\mu}^{sr}}{\tilde{\zeta}_\mu^r} \quad (6.5)$$

Pode causar estranheza que se tenha optado por fazer  $\tilde{\sigma}_{\nu\mu}^{sr}$  uma função de  $\tilde{\zeta}_\mu^r$ , quando ao mesmo tempo este último é também função daquele. Pode-se temer que um esquema desse tipo necessite de soluções auto-consistentes, determinadas iterativamente; felizmente, a forma particular das funções conduz diretamente a uma equação do segundo grau resolvida trivialmente, como veremos logo mais.

No método HAM/3<sup>107</sup> em particular foi utilizada uma forma em que  $\beta_{\nu\mu}^{sr}$  é função de  $Z_A$ ,

$$\tilde{\sigma}_{\nu\mu}^{sr} = a_{\nu\mu}^{sr} - \frac{b_{\nu\mu}^{sr} + c_{\nu\mu}^{sr} Z_A}{\tilde{\zeta}_\mu^r} \quad (6.6)$$

e na equação (6.3) o número atômico  $Z_A$  sofre pequena correção relativística:

$$Z_A^{rel} = Z + r_\mu Z^3 \quad (6.7)$$

onde a constante  $r_\mu$  é pequena:

$$r_{1s} = 6,16 \cdot 10^{-6} \quad (6.8)$$

$$r_{2s} = 8,07 \cdot 10^{-6} \quad (6.9)$$

$$r_{2p} = 3,89 \cdot 10^{-6} \quad (6.10)$$

Introduzindo a expressão semi-empírica (6.6) na equação de blindagem (6.4), resulta

imediatamente uma expressão do tipo

$$\tilde{s}_\mu^r = P_\mu^r - \frac{Q_\mu^r}{\tilde{\zeta}_\mu^r} \quad (6.11)$$

onde

$$P_\mu^r = \sum_s \sum_\nu^{A(\mu)} (N_\nu^s - \delta_{\mu\nu} \delta_{sr}) \alpha_{\nu\mu}^{sr} \quad (6.12)$$

$$Q_\mu^s = \sum_s \sum_\nu^{A(\mu)} (N_\nu^s - \delta_{\mu\nu} \delta_{sr}) \beta_{\nu\mu}^{sr} \quad (6.13)$$

Estes resultados, quando substituídos em (6.3) conduzem a

$$n_\mu \tilde{\zeta}_\mu^r = Z_A - \left( P_\mu^r - \frac{Q_\mu^r}{\tilde{\zeta}_\mu^r} \right) \quad (6.14)$$

$$n_\mu \tilde{\zeta}_\mu^{r^2} = (Z_A - P_\mu^r) \tilde{\zeta}_\mu^r + Q_\mu^r \quad (6.15)$$

Esta equação do segundo grau em  $\tilde{\zeta}_\mu^r$  conduz a duas soluções, mas na prática observa-se que apenas uma delas conduz a resultados com significado:

$$\tilde{\zeta}_\mu^r = \frac{(Z_A - P_\mu^r) + \sqrt{(Z_A - P_\mu^r)^2 + 4n_\mu Q_\mu^r}}{2n_\mu} \quad (6.16)$$

No método HAM/4<sup>104,108</sup>, os termos  $\alpha_{\nu\mu}^{sr}$  e  $\beta_{\nu\mu}^{sr}$  foram modelados com

$$\alpha_{\nu\mu}^{sr} = a_{\nu\mu}^{sr} + d_{\nu\mu}^{sr} Z_A - e_{\nu\mu}^{sr} N_\nu^s \quad (6.17)$$

$$\beta_{\nu\mu}^{sr} = b_{\nu\mu}^{sr} + c_{\nu\mu}^{sr} Z_A \quad (6.18)$$

Como a parametrização HAM/4 foi realizada para átomos do hidrogênio ao criptônio, foi utilizada uma correção relativística levemente diferente<sup>108</sup>. Além disso, foi adotada uma outra fórmula para blindagens, em que o expoente-modelo  $\tilde{\zeta}_\mu^r$  é substituído por um pseudo-expoente  $\tilde{\tilde{\zeta}}_\mu^r$ :

$$\tilde{\sigma}_{\nu\mu}^{sr} = \alpha_{\nu\mu}^{sr} - \frac{\beta_{\nu\mu}^{sr}}{\tilde{\tilde{\zeta}}_\mu^r} \quad (6.19)$$

$$\tilde{\tilde{\zeta}}_\mu^r = Z_A - \sum_s \sum_\nu^A (N_\nu^s - \delta_{\nu\mu} \delta_{sr}) \alpha_{\nu\mu}^{sr} = Z_A - P_\mu^r \quad (6.20)$$

Esta expressão conduz diretamente a um valor para o expoente  $\tilde{\tilde{\zeta}}_\mu^r$  mediante substitui-

ção em (6.3):

$$\tilde{\zeta}_\mu^r = \frac{Z_A - P_\mu^r(Z_A - P_\mu^r) + Q_\mu^r}{n_\mu(Z_A - P_\mu^r)} \quad (6.21)$$

Aparentemente, esta expressão foi adotada em razão de problemas de dependência linear que ocorriam na proposta HAM/3.

No caso dos sistemas eletrônicos de camada fechada, i.e., em que não há elétrons desemparelhados, as modelagens adotadas nos métodos HAM/3 e HAM/4 eram simplificadas da seguinte maneira: os parâmetros utilizados para construir  $\alpha_{\nu\mu}^{sr}$  e  $\beta_{\nu\mu}^{sr}$  são combinados em um conjunto de parâmetros sem referência a spins, que determinam  $\alpha_{\nu\mu}$  e  $\beta_{\nu\mu}$ . Estes parâmetros contêm a média dos termos de spins paralelos e antiparalelos quando se trata de orbitais com partes espaciais distintas (de tal modo que, p.ex.,  $\tilde{\sigma}_{1s2s} = \tilde{\sigma}_{1s2s}^{par} + \tilde{\sigma}_{1s2s}^{anti}$ ); nos casos em que a parte espacial é a mesma, desconsidera-se a contribuição referente a spins paralelos (de modo que, p.ex.,  $\tilde{\sigma}_{1s1s} = \tilde{\sigma}_{1s1s}^{anti}$ ). Com efeito, os parâmetros para gerar os termos do tipo  $\tilde{\sigma}_{1s1s}^{par}$  não são sequer considerados nos métodos tipo HAM.

A tabela VII apresenta, a título de ilustração, os parâmetros utilizados pelo método HAM/3<sup>107</sup> para as blindagens  $\tilde{\sigma}_{\nu\mu}^{sr}$ . Os parâmetros para cálculos em camada fechada são dados pela média aritmética dos parâmetros para spins paralelos e antiparalelos quando os há; nos demais casos, reduzem-se ao parâmetro para spins antiparalelos.

A principal consequência prática de se realizar estas simplificações é que o número de parâmetros numéricos a determinar é diminuído à metade, o que pode facilitar muito o processo de parametrização.

### 6.1.2 A modelagem por funções polinomiais

Uma possibilidade de modelagem dos expoentes orbitais é pelo emprego de funções polinomiais. Esta abordagem é inspirada no fato de que muitas funções reais bem-comportadas podem ser expressas como séries de potência (séries de Taylor ou MacLaurin). Evidentemente, não se pode afirmar que os expoentes orbitais sejam completamente determinados por um punhado de variáveis independentes que convenham à modelagem; tudo o que se pode esperar — e vale a pena investigar — é que esta seja uma abordagem praticável e conducente a bons resultados.

Considere, por exemplo, uma aproximação de primeira ordem com  $K$  variáveis independentes, para a qual necessitam-se  $K + 1$  parâmetros semi-empíricos:

$$\tilde{\zeta}_\mu^r = p_0 + \sum_{i=1}^K p_i x_i \quad (6.22)$$

Se desejarmos adotar uma aproximação de segunda ordem, devemos adicionar os termos quadráticos simples (tipo  $p_i x_i^2$ ) e cruzados (tipo  $p_i x_j x_k$ ), de modo que para  $K$  variáveis independentes, existem  $\frac{1}{2} [(K + 1)^2 + (K + 1)]$  parâmetros semi-empíricos

Tabela VII: Parâmetros utilizados no método HAM/3 para eficiências de blindagem  $\tilde{\sigma}_{\nu\mu}^{sr}$ .

Blindagem	$\nu\mu$	$a_{\nu\mu}^{sr}$	$b_{\nu\mu}^{sr}$	$c_{\nu\mu}^{sr}$	
$\tilde{\sigma}_{\nu\mu}^{\alpha\beta}$	1s1s	0,42320018	0,00535688	0,10850046	
	2s1s	0,0	0,0	0,0	
	2p1s	0,0	0,0	0,0	
	1s2s	0,81147656	-0,01045298	-0,01468092	
	2s2s	0,26099092	0,04027565	-0,01683921	
	2p2s	0,09380453	-0,13861674	0,00639068	
	1s2p	0,89614688	0,05252657	-0,03895827	
	2s2p	0,48411734	0,25746323	-0,05210169	
	2p <sub>x</sub> 2p <sub>x</sub>	0,45657165	0,02202149	0,02620898	
	2p <sub>x</sub> 2p <sub>y</sub>	0,37960710	0,02913969	0,01217109	
	$\tilde{\sigma}_{\nu\mu}^{\alpha\alpha}$	1s1s	—	—	—
		2s1s	0,0	0,0	0,0
2p1s		0,0	0,0	0,0	
1s2s		0,72573164	-0,03315235	-0,01407734	
2s2s		—	—	—	
2p2s		0,25728828	-0,12933014	0,03192253	
1s2p		0,82960674	0,02391131	-0,04136912	
2s2p		0,25996183	0,17935061	-0,04316377	
2p <sub>x</sub> 2p <sub>x</sub>		—	—	—	
2p <sub>x</sub> 2p <sub>y</sub>		0,36334920	0,01268583	0,01364199	

otimizáveis.

Em princípio, espera-se que o expoente  $\tilde{\zeta}_\mu^r$  dependa fortemente de grandezas tais como a carga nuclear  $Z$  e a população eletrônica de Mulliken  $N$ . Estas duas variáveis deterão conjuntamente a informação sobre a carga  $Q = Z - N$  do átomo, que certamente é relevante. Em um nível de maior refinamento, pode-se esperar que as populações eletrônicas  $N_\mu$  dos OAs individuais do átomo tenham efeitos distintos sobre  $\tilde{\zeta}_\mu^r$ , de modo que pode ser significativo utilizá-las em lugar de  $N$ . Em um terceiro nível, pode ser interessante tentar determinar influências distintas sobre  $\tilde{\zeta}_\mu^r$  da parte de elétrons envolvidos em ligações e elétrons não-envolvidos em ligações. Segundo a lógica utilizada na atribuição de populações de Mulliken, o elemento  $P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$  representa a população eletrônica associada ao par  $\mu\nu$ . Uma maneira de medir a população eletrônica não-envolvida em ligações químicas é justamente somando as populações parciais  $P_{\mu_A\nu_A}S_{\mu_A\nu_A}$ , que pertencem exclusivamente ao átomo  $A$ .

Portanto, algumas possíveis escolhas de variáveis independentes para a modelagem de expoentes envolvendo elementos até o neônio e camada fechada podem ser:

$$\mathbf{x} = (Z, N) \quad (6.23)$$

$$\mathbf{x} = (Z, N_{1s}, N_{2s}, N_{2p}) \quad (6.24)$$

$$\mathbf{x} = (Z, N_{1s}, N_{2s}, N_{2p}, P_{1s1s}, P_{2s2s}, P_{2p2p}) \quad (6.25)$$

## 6.2 OUTROS PONTOS A MODELAR

O desenvolvimento de um programa de cálculo semi-empírico operacional deve abordar necessariamente a modelagem de outros pontos, como: o cálculo da energia cinética e atração nuclear, a interação eletrostática diatômica, as integrais de dois elétrons e a correlação eletrônica. Neste trabalho não realizou-se o tratamento destas questões, mas decidiu-se deixar indicados os caminhos pelos quais estes problemas podem ser resolvidos.

### 6.2.1 Energia cinética e atração nuclear

O cálculo da energia cinética e da atração nuclear com funções de base do tipo STO é bastante simples e envolve fórmulas bem-conhecidas. O único caso mais trabalhoso é o cálculo da energia de atração nuclear envolvendo três centros

$$V_C^{\mu\nu,r} = \langle \phi_\mu^r | \hat{V}_C | \phi_\nu^r \rangle \quad (6.26)$$

em que  $\mu$  pertence a  $A$  e  $\nu$  pertence a  $B$ . No entanto, mesmo esta integral pode ser calculada com relativa facilidade por meio de métodos bem-conhecidos<sup>184–189</sup>.

Estas integrais entram nos termos  $\beta_{\mu\nu}^r$ , que muitas vezes já estão previamente sim-



plificados, ou são nulos. As integrais de atração nuclear também entram nos termos diatômicos  $V_{AB}$ . Dada a facilidade com que podem ser calculados, não parece haver motivo para empregar modelagens alternativas.

### 6.2.2 Interação eletrostática diatômica

A modelagem da interação eletrostática  $V_{AB}$  pode ser convenientemente separada em parcelas para interações caroço-caroço, caroço-valência e valência-valência, como foi indicado anteriormente. Tais cálculos envolvem a determinação trivial das energias de interação núcleo-núcleo e núcleo-elétron, além do cálculo não-trivial das energias de interação intereletrônicas.

Embora tenhamos reservado abaixo um título específico para a questão das integrais gerais de dois elétrons, cabe aqui discutir a modelagem das integrais intereletrônicas diatômicas do tipo  $(\mu_A \nu_A | \lambda_B \sigma_B)$ . A maneira convencional de calculá-las nos principais métodos semi-empíricos é pelo uso de interações suavizadas entre distribuições de cargas pontuais<sup>17,190</sup>. Esta abordagem também é aplicável para descrever a interação entre a eletrosfera do caroço atômico de  $A$  e quaisquer orbitais atômicos de  $B$ .

### 6.2.3 Integrais gerais de dois elétrons

O problema geral das integrais de dois elétrons em uma base de orbitais de Slater é um problema notoriamente espinhoso, tanto que o uso generalizado de funções gaussianas em cálculos *ab initio* só veio a acontecer depois de muitas tentativas frustradas de “domesticar” as integrais de repulsão eletrônica multicêntricas com STOs.

Existem programas computacionais modernos para o cálculo de todas as integrais necessárias envolvendo STOs<sup>191,192</sup>, mas o cálculo das integrais difíceis envolve a expansão das funções de Slater como combinações de gaussianas<sup>193</sup>.

Não convém ao formalismo que desenvolvemos acima recorrer a algum tipo de aproximação ZDO e simplesmente ignorar determinadas integrais. Um bom procedimento no nosso caso seria tomar como ponto de partida a expansão de Rüdemberg<sup>194</sup>, da qual a famosa aproximação de Mulliken<sup>195,196</sup> é uma simplificação. Embora antigas, estas propostas permaneceram relevantes ao longo dos anos<sup>197,198</sup>.

A idéia por trás da proposta de Rüdemberg é que se pode descrever qualquer função como uma combinação linear das funções de base de um conjunto de base completo. Ora, as funções de base usadas para descrever estruturas eletrônicas podem não ser um conjunto completo, mas mesmo assim podem ser capazes de descrever bastante bem uma distribuição de carga  $\phi_\mu \phi_\nu$ .

A principal vantagem desta abordagem é que se pode escrever uma distribuição de carga definida como o produto de duas funções pela combinação linear de várias funções de um centro, de modo que as integrais de repulsão de eletrônica que

envolveriam até quatro centros distintos são reduzidas para uma soma de integrais bicêntricas.

Este tipo de abordagem foi muito utilizada no passado; existem na literatura várias referências e antigas propostas de implementação para cálculo *ab initio*<sup>199–204</sup>. Mais recentemente as idéias relativas a esse tipo de expansão foram aplicadas ao desenvolvimento das técnicas modernas de cálculo de integrais multicêntricas envolvendo funções de Slater e outras<sup>205–208</sup>. Estes trabalhos ilustram um ponto importante, que é a elevada precisão que se pode atingir com tais abordagens desde que se use uma expansão com funções adequadamente escolhidas.

#### **6.2.4 Correlação eletrônica**

Os efeitos de correlação dinâmica podem ser facilmente incorporados em um formalismo semi-empírico do tipo proposto acima, visto que as propriedades de aditividade em relação a átomos, OAs, ligações e orbitais localizados são bem conhecidas<sup>173–179</sup> e não apresentam grandes dificuldades de modelamento.

Os efeitos de correlação não-dinâmica, por outro lado, não devem ser bem tratados pelo formalismo proposto, pois ele é inteiramente inspirado em um formalismo HF-SCF. Apenas sistemas que não apresentem características multiconfiguracionais expressivas poderão ser corretamente tratados. É claro que poderíamos tentar “forçar” o modelo a reproduzir efeitos de correlação não-dinâmica por meio de uma parametrização com estados de transição e outras espécies do gênero, mas não seria um procedimento válido: não cabe tentar obter a resposta certa pela razão errada.

## 7 RESULTADOS NUMÉRICOS

### 7.1 CONTRIBUIÇÃO À MODELAGEM DE EXPOENTES ORBITAIS

A opção por empregar orbitais atômicos flexíveis (i.e. com expoentes variáveis) exige estudos prévios para determinar quais são as variáveis relevantes e que tipo de forma funcional é adequada para estimar os valores assumidos pelos expoentes.

#### 7.1.1 A abordagem de expoentes orbitais variáveis

O simples bom senso eletrostático fornece uma série de indicações úteis para se prever quando um orbital atômico será mais compacto ( $\zeta$  maior) ou mais difuso ( $\zeta$  menor). Vejamos quais são as principais. Em primeiro lugar, é evidente que os OAs internos terão expoentes maiores, visto que estão mais próximos do núcleo e são menos blindados pelos elétrons nos outros OAs. Também é bastante claro que os OAs de átomos com número atômico maior tenderão a ser mais compactos, em função da maior atração nuclear. Uma terceira consideração bastante evidente é que os expoentes orbitais serão maiores em átomos carregados mais positivamente, pois então os efeitos de blindagem eletrônica são diminuídos.

Algumas considerações mais sutis podem fornecer outras indicações úteis a respeito dos expoentes. Deve-se esperar que os expoentes de OAs de menor momento angular, como orbitais  $s$ , apresentem expoentes maiores que os orbitais de maior momento angular, como  $p$  ou  $d$ . O motivo para tal é que os orbitais com maior número de planos nodais passando pelo núcleo produzem distribuições eletrônicas mais afastadas dele e, portanto, sujeitas a uma menor atração nuclear. Outra consideração que deve ser feita é que os orbitais envolvidos em ligações químicas devem ser mais compactos que aqueles de átomos isolados ou simplesmente não-envolvidos em ligações. A explicação é que um elétron na ligação química está sujeito à atração nuclear de dois átomos em vez da de um só.

Em linhas gerais, deve-se esperar que os expoentes ótimos para orbitais atômicos em cálculos no nível Hartree-Fock sejam menores do que aqueles encontrados em cálculos que incluam a correlação dinâmica. A inclusão dos efeitos de correlação dinâmica tende a afastar os elétrons uns dos outros e assim diminuir a blindagem

eletrônica. Conseqüentemente, os efeitos da atração nuclear tornam-se mais pronunciados em cálculos correlacionados e os OAs tornam-se mais compactos.

Apesar da diferença entre os expoentes em cálculos com ou sem inclusão da correlação dinâmica, cálculos de ambos os tipos devem apresentar comportamentos da mesma natureza diante das demais variáveis que influem sobre o valor de  $\zeta$ . Por essa razão, cálculos no nível HF-SCF com uma base mínima e otimização dos expoentes orbitais são uma boa alternativa para estudar a influência de diversas variáveis sobre estes expoentes. Cálculos com a inclusão explícita da correlação eletrônica por abordagens como MPPT ou CC apresentam algumas dificuldades. Ocorre que esse tipo de cálculo só produz bons resultados para a correlação dinâmica mediante o emprego de bases não-mínimas, caso em que não se pode atribuir (ao menos de forma direta) valores para os expoentes orbitais. Além disso, a descrição da função de onda em termos de vários determinantes também torna complicada a atribuição de valores aos expoentes. A inclusão da correlação eletrônica por cálculos DFT com uma base mínima, entretanto, é uma alternativa viável.

Nesta seção, apresentamos os resultados da otimização de expoentes orbitais em cálculos HF-SCF com uma base mínima, analisamos o seu comportamento em relação aos diversos ambientes químicos e discutimos diferentes formas por meio das quais os expoentes podem ser modelados.

### 7.1.2 Detalhes computacionais

Foram realizados cálculos com sistemas atômicos e moleculares abrangendo todos os elementos do hidrogênio ao neônio com bases mínimas construídas com funções tipo STO-6G<sup>209,210</sup>. Tais funções são aproximações de STOs construídas com gaussianas, e seus expoentes podem ser facilmente variados de modo a corresponder a STOs desejados. Foi imposta a restrição de que os diferentes OAs de um dado subnível (i.e.  $2p_x, 2p_y, 2p_z$ ) de um mesmo átomo tivessem o mesmo expoente orbital. Todas as espécies foram tratadas em seus estados eletrônicos fundamentais com o formalismo RHF (nos casos de camada fechada) ou ROHF (nos casos de camada aberta). Todos os expoentes orbitais de cada sistema foram variados simultaneamente até ser encontrado um valor mínimo para a energia eletrônica do sistema. Não foi permitida variação da geometria molecular.

Todos os cálculos químico-quânticos foram realizados com os programas do pacote Gaussian 98<sup>211</sup>, com o qual é possível realizar otimizações das funções de base. Os sistemas e as geometrias moleculares empregadas estão descritos no apêndice A.

O ajuste de parâmetros numéricos aos dados *ab initio* de referência foi realizado segundo o esquema convencional de minimização do erro quadrático total pela variação dos parâmetros. O algoritmo de busca adotado foi a aplicação sucessiva de minimizações Newton-Raphson na direção do gradiente.

### 7.1.3 Expoentes orbitais otimizados

As tabelas VIII, IX, X e XI a seguir apresentam os expoentes otimizados obtidos, assim como algumas informações adicionais sobre a ocupação e o número total de elétrons no átomo em questão. Aqui, convencionamos que  $N$  é a população eletrônica de Mulliken no átomo, e  $N_{AT}$  é a população eletrônica não envolvida em ligações, dada por

$$N_{AT} = \sum_{\mu\nu}^A P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (7.1)$$

Além disso, definiremos a população eletrônica  $2p$  não envolvida em ligações por meio de

$$N_{2p,AT} = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu}, \quad \mu = 2p_x, 2p_y, 2p_z \quad (7.2)$$

Os demais símbolos têm o significado usual. Estas informações adicionais são utilizadas mais adiante como variáveis independentes em modelos empíricos para a previsão do valor assumido pelo expoente.

Pode-se observar que os átomos com maior população eletrônica tendem a possuir expoentes menores, ao passo que a carga nuclear faz aumentar os expoentes. Pode-se perceber ainda que muitos orbitais  $1s$  de caroço não possuem população eletrônica de exatamente dois elétrons. Isto, naturalmente, é um efeito de não-ortogonalidade com os STOs utilizados para orbitais  $2s$ .

As figuras 3, 4, 5 e 6 apresentam estes expoentes em função do número atômico. Observa-se que expoentes das camadas de valência são distribuídos ao longo de intervalos consideráveis, tipicamente de até 0,5 unidade para os elementos Li-Ne, embora possa atingir quase 1,0 unidade no caso do hidrogênio. Os expoentes de orbitais internos, por outro lado, concentram-se em faixas muito estreitas (tipicamente de 0,01 unidade) e aproximam-se muito de uma reta no gráfico 4. As modelagens para expoentes orbitais deverão ser capazes de dar conta destas distribuições, a fim de que possam ser posteriormente aplicadas em novas metodologias semi-empíricas.

Tabela VIII: Resultados da otimização de orbitais  $1s$  para H, He

$Z$	$N_{1s}$	$P_{1s1s}$	$\zeta_{1s}$	Obs.
1	2,00000	2,00000	0,6874	$H^-$
1	1,00000	1,00000	1,0000	H
1	1,00000	0,59581	1,1890	$H_2$
1	0,66667	0,33029	1,3952	$H_3^+$
1	0,31770	0,12205	1,5344	$HeH^+$
1	0,37620	0,14192	1,4341	$He_2H^+$
1	1,35021	0,98596	0,9778	LiH
1	1,44257	1,10379	0,9302	$LiH_2^-$
1	1,01536	0,74538	1,1255	$LiCH_3$
1	0,78468	0,51556	1,2484	$LiNH_3^+$
1	0,96632	0,56842	1,1889	$BeH^+$
1	1,18571	0,78081	1,0929	$BeH_2$
1	1,51039	1,24814	0,9317	$BeH_3^-$
1	0,81390	0,42687	1,3136	$BH_2^+$
1	1,09798	0,73278	1,1409	$BH_3$
1	1,32946	1,08792	1,0011	$BH_4^-$
1	1,02620	0,71086	1,1898	$B_2H_6$ (meio)
1	1,08255	0,72188	1,1356	$B_2H_6$ (ponta)
1	1,06117	0,80067	1,1156	$B(CH_3)_4^-$
1	0,76378	0,42124	1,3224	$CH_3^+$
1	0,94462	0,56209	1,1922	$CH_3^-$
1	0,98364	0,68113	1,1630	Metano
1	0,82028	0,42797	1,2954	Etino
1	0,92708	0,58032	1,2107	Eteno
1	0,98642	0,69023	1,1682	Etano
1	0,81744	0,47880	1,2747	$C_2H_5^+$ (ponta)
1	0,88181	0,67421	1,1647	$C_2H_5^+$ (meio)
1	0,93732	0,59343	1,2155	Aleno
1	0,98897	0,70661	1,1550	2-Butino
1	0,92134	0,57142	1,2136	Butadieno (1)
1	0,92163	0,57129	1,2132	Butadieno (2)
1	0,95080	0,61445	1,1974	Butadieno (3)
1	0,99834	0,71213	1,1469	Neopentano
1	0,99309	0,71068	1,1579	Ciclopentano
1	0,94492	0,60455	1,2049	Benzeno
1	1,00487	0,72814	1,1470	Cicloexano (equat.)
1	1,00788	0,73153	1,1455	Cicloexano (axial)

(continua)

$Z$	$N_{1s}$	$P_{1s1s}$	$\zeta_{1s}$	Obs.
1	0,80343	0,41369	1,2965	HCN
1	0,96304	0,66608	1,1732	Acetonitrila
1	0,90807	0,58840	1,2192	$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$
1	0,99540	0,69509	1,1744	$\text{H}_2\text{CO}$
1	0,98037	0,67468	1,1971	$\text{CH}_3\text{F}$
1	0,96643	0,73010	1,1433	$\text{NH}_2^-$
1	0,81537	0,51693	1,2504	$\text{NH}_3$
1	0,71162	0,42590	1,3110	$\text{NH}_4^+$
1	0,95353	0,75444	1,1739	$\text{OH}^-$
1	0,77908	0,55028	1,2667	$\text{H}_2\text{O}$
1	0,61317	0,36376	1,3578	$\text{H}_3\text{O}^+$
1	0,74332	0,50412	1,3247	$\text{H}_2\text{O}_2$
1	0,66504	0,41963	1,1915	$\text{H}_5\text{O}_2^+$ (meio)
1	0,67336	0,42884	1,3221	$\text{H}_5\text{O}_2^+$ (ponta)
1	0,77522	0,57434	1,2822	HF
1	0,52978	0,31935	1,3911	$\text{H}_2\text{F}^+$
1	0,69629	0,44919	1,2499	$\text{FHF}^-$
1	0,46785	0,31183	1,3704	$\text{NeH}^+$
2	2,00000	2,00000	1,6874	He
2	1,68230	1,48665	1,8790	$\text{HeH}^+$
2	1,81190	1,70854	1,7965	$\text{He}_2\text{H}^+$
2	1,72834	1,68105	1,8027	$\text{HeF}^+$

Tabela IX: Resultados da otimização de orbitais  $1s$  para Li-Ne

$Z$	$N$	$N_{AT}$	$N_{1s}$	$N_{2s}$	$N_{2p}$	$\zeta_{1s}$	Obs.
3	3,00000	3,00000	1,99692	1,00308	0,00000	2,6910	Li
3	2,64979	2,28554	1,99457	0,39737	0,25786	2,6913	LiH
3	3,11486	2,43959	1,99902	0,52500	0,59084	2,6866	LiH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
3	2,71659	2,53830	1,99170	0,44857	0,27633	2,6935	LiCH <sub>3</sub>
3	2,33467	2,19683	1,98346	0,15747	0,19374	2,7072	LiNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
4	4,00000	4,00000	2,00000	2,00000	0,00000	3,6860	Be
4	3,00000	3,00000	1,99584	1,00416	0,00000	3,6907	Be <sup>+</sup>
4	3,03368	2,63578	1,99457	0,73977	0,29934	3,6904	BeH <sup>+</sup>
4	3,62858	2,81290	1,99645	0,82497	0,80715	3,6865	BeH <sub>2</sub>
4	3,46883	2,53499	1,99238	0,50340	0,97304	3,6942	BeH <sub>3</sub> <sup>-</sup>
5	4,37219	3,59078	1,99703	1,25349	1,12167	4,6799	BH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
5	4,70607	3,49713	1,99463	0,96806	1,74338	4,6849	BH <sub>3</sub>
5	4,68215	3,26314	1,99158	0,72414	1,96644	4,6926	BH <sub>4</sub> <sup>-</sup>
5	4,97854	3,89758	1,99480	0,91998	2,06376	4,6887	B(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
5	4,80870	3,48304	1,99300	0,88941	1,92629	4,6885	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
6	5,70867	4,60938	1,99641	1,35326	2,35900	5,6752	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
6	7,16614	5,90734	1,99571	1,13445	4,03598	5,6836	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>
6	6,06545	4,53393	1,99454	1,13740	2,93352	5,6809	Metano
6	6,17972	4,85433	1,99637	1,09001	3,09334	5,6777	Etino
6	6,14583	4,78859	1,99538	1,13098	3,01947	5,6800	Eteno
6	6,04075	4,59510	1,99474	1,15085	2,89517	5,6811	Etano
6	5,92422	4,63600	1,99548	1,22700	2,70174	5,6783	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
6	5,42066	4,57465	1,97604	0,12425	3,32036	5,6775	Aleno (meio)
6	6,41503	5,11464	1,99582	1,23432	3,18489	5,6806	Aleno (ponta)
6	6,12696	4,91060	1,99635	1,07333	3,05728	5,6779	2-Butino (meio)
6	5,90613	4,39865	1,99431	1,10787	2,80395	5,6818	2-Butino (ponta)
6	6,21267	4,88035	1,99548	1,14131	3,07588	5,6799	Butadieno (ponta)
6	5,99356	4,68036	1,99522	1,10491	2,89343	5,6800	Butadieno (meio)
6	5,93308	4,75348	1,99528	1,18093	2,75688	5,6817	Neopentano (meio)
6	6,02172	4,61751	1,99493	1,16965	2,85714	5,6809	Neopentano (CH <sub>3</sub> )
6	6,01381	4,68346	1,99506	1,17685	2,84190	5,6812	Ciclopentano
6	6,05508	4,73961	1,99522	1,10542	2,95444	5,6802	Benzeno
6	5,98724	4,65712	1,99496	1,16538	2,82690	5,6811	Cicloexano
6	6,23734	4,76679	1,99518	1,21177	3,03039	5,6814	LiCH <sub>3</sub>
6	6,11610	5,01235	1,99664	1,07916	3,04032	5,6755	HCN
6	5,93700	4,78904	1,99582	0,96088	2,98029	5,6763	NCCN
6	5,84257	4,44437	1,99434	1,11691	2,84219	5,6817	Acetonitrila (CH <sub>3</sub> )
6	6,01231	5,00104	1,99665	1,06433	2,95133	5,6754	Acetonitrila (CN)
6	5,79640	4,59949	1,99537	1,08325	2,71778	5,6784	H <sub>2</sub> CO
6	5,85637	5,35325	1,99915	1,69850	2,15871	5,6764	CO
6	5,37258	4,40512	1,99606	0,91714	2,45940	5,6736	CO <sub>2</sub>
6	5,88491	4,54364	1,99474	1,12982	2,76037	5,6799	CH <sub>3</sub> F

(continua)



$Z$	$N$	$N_{AT}$	$N_{1s}$	$N_{2s}$	$N_{2p}$	$\zeta_{1s}$	Obs.
7	8,06715	7,47517	1,99825	1,76504	4,30386	6,6772	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
7	7,55388	6,48042	1,99693	1,50808	4,04887	6,6735	NH <sub>3</sub>
7	7,15352	5,79662	1,99624	1,44109	3,71619	6,6708	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
7	7,00000	6,40958	1,99879	1,75492	3,24629	6,6708	N <sub>2</sub>
7	7,08047	6,37302	1,99859	1,78017	3,30170	6,6731	HCN
7	7,06300	6,35955	1,99861	1,78078	3,28362	6,6728	NCCN
7	7,14512	6,44101	1,99860	1,78107	3,36544	6,6733	Acetonitrila
7	6,97794	5,96516	1,99683	1,48405	3,49707	6,6724	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>
7	6,33467	6,07089	1,99678	1,51940	3,79510	6,6722	LiNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
8	9,04647	8,84739	1,99928	1,92460	5,12260	7,6700	OH <sup>-</sup>
8	8,44183	7,90139	1,99860	1,83563	4,60761	7,6659	H <sub>2</sub> O
8	8,16050	7,28350	1,99782	1,69150	4,47117	7,6630	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
8	8,25668	7,85779	1,99898	1,87433	4,38338	7,6646	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
8	8,32076	7,61677	1,99818	1,76099	4,56160	7,6644	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
8	8,21281	7,80480	1,99892	1,87338	4,34051	7,6654	H <sub>2</sub> CO
8	8,14363	7,64051	1,99871	1,85280	4,29212	7,6650	CO
8	8,31371	7,83777	1,99880	1,86420	4,45072	7,6662	CO <sub>2</sub>
9	10,00000	10,00000	2,00000	2,00000	6,00000	8,6608	F <sup>-</sup>
9	9,00000	9,00000	2,00000	2,00000	5,00000	8,6536	F
9	9,22478	9,02390	1,99950	1,95037	5,27491	8,6566	HF
9	8,27166	8,22436	1,99994	1,99667	4,27504	8,6487	HeF <sup>+</sup>
9	8,94045	8,47958	1,99890	1,85905	5,08250	8,6539	H <sub>2</sub> F <sup>+</sup>
9	9,00000	8,87886	1,99981	1,97328	5,02691	8,6539	F <sub>2</sub>
9	9,65185	9,55226	1,99965	1,96279	5,68941	8,6589	FHF <sup>-</sup>
9	9,17398	9,00201	1,99957	1,95257	5,22183	8,6561	CH <sub>3</sub> F
10	10,00000	10,00000	2,00000	2,00000	6,00000	9,6460	Ne
10	9,53215	9,37614	1,99970	1,97163	5,56083	9,6432	NeH <sup>+</sup>

Tabela X: Resultados da otimização de orbitais  $2s$  para Li-Ne

$Z$	$N$	$N_{AT}$	$N_{1s}$	$N_{2s}$	$N_{2p}$	$P_{2s2s}$	$\zeta_{2s}$	Obs.
3	3,00000	3,00000	1,99692	1,00308	0,00000	1,02739	0,6395	Li
3	2,64979	2,28554	1,99457	0,39737	0,25786	0,19208	0,7073	LiH
3	3,11486	2,43959	1,99902	0,52500	0,59084	0,21313	0,5874	LiH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
3	2,71659	2,53830	1,99170	0,44857	0,27633	0,38875	0,7811	LiCH <sub>3</sub>
3	2,33467	2,19683	1,98346	0,15747	0,19374	0,10143	0,9108	LiNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
4	4,00000	4,00000	2,00000	2,00000	0,00000	2,07370	0,9558	Be
4	3,00000	3,00000	1,99584	1,00416	0,00000	1,05737	1,0878	Be <sup>+</sup>
4	3,03368	2,63578	1,99457	0,73977	0,29934	0,51046	1,1301	BeH <sup>+</sup>
4	3,62858	2,81290	1,99645	0,82497	0,80715	0,43671	1,0742	BeH <sub>2</sub>
4	3,46883	2,53499	1,99238	0,50340	0,97304	0,15949	1,1172	BeH <sub>3</sub> <sup>-</sup>
5	4,37219	3,59078	1,99703	1,25349	1,12167	0,93241	1,4489	BH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
5	4,70607	3,49713	1,99463	0,96806	1,74338	0,55252	1,4498	BH <sub>3</sub>
5	4,68215	3,26314	1,99158	0,72414	1,96644	0,31736	1,4857	BH <sub>4</sub> <sup>-</sup>
5	4,97854	3,89758	1,99480	0,91998	2,06376	0,68261	1,3115	B(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
5	4,80870	3,48304	1,99300	0,88941	1,92629	0,50297	1,4524	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
6	5,70867	4,60938	1,99641	1,35326	2,35900	1,03569	1,7616	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
6	7,16614	5,90734	1,99571	1,13445	4,03598	0,73831	1,6906	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>
6	6,06545	4,53393	1,99454	1,13740	2,93352	0,73829	1,7569	Metano
6	6,17972	4,85433	1,99637	1,09001	3,09334	0,70373	1,7466	Etino
6	6,14583	4,78859	1,99538	1,13098	3,01947	0,75889	1,7483	Eteno
6	6,04075	4,59510	1,99474	1,15085	2,89517	0,78814	1,7375	Etano
6	5,92422	4,63600	1,99548	1,22700	2,70174	0,92290	1,7435	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
6	5,42066	4,57465	1,97604	0,12425	3,32036	0,02547	1,7732	Aleno (meio)
6	6,41503	5,11464	1,99582	1,23432	3,18489	0,90740	1,7531	Aleno (ponta)
6	6,12696	4,91060	1,99635	1,07333	3,05728	0,73698	1,7363	2-Butino (meio)
6	5,90613	4,39865	1,99431	1,10787	2,80395	0,70785	1,7609	2-Butino (ponta)
6	6,21267	4,88035	1,99548	1,14131	3,07588	0,77783	1,7423	Butadieno (ponta)
6	5,99356	4,68036	1,99522	1,10491	2,89343	0,75477	1,7522	Butadieno (meio)
6	5,93308	4,75348	1,99528	1,18093	2,75688	0,94138	1,6812	Neopentano (meio)
6	6,02172	4,61751	1,99493	1,16965	2,85714	0,83012	1,7308	Neopentano (CH <sub>3</sub> )
6	6,01381	4,68346	1,99506	1,17685	2,84190	0,86846	1,7147	Ciclopentano
6	6,05508	4,73961	1,99522	1,10542	2,95444	0,75359	1,7499	Benzeno
6	5,98724	4,65712	1,99496	1,16538	2,82690	0,85723	1,7167	Cicloexano
6	6,23734	4,76679	1,99518	1,21177	3,03039	0,83702	1,7058	LiCH <sub>3</sub>
6	6,11610	5,01235	1,99664	1,07916	3,04032	0,80503	1,7617	HCN
6	5,93700	4,78904	1,99582	0,96088	2,98029	0,65912	1,8069	NCCN
6	5,84257	4,44437	1,99434	1,11691	2,84219	0,71872	1,7579	Acetonitrila (CH <sub>3</sub> )
6	6,01231	5,00104	1,99665	1,06433	2,95133	0,84120	1,7531	Acetonitrila (CN)
6	5,79640	4,59949	1,99537	1,08325	2,71778	0,78009	1,7876	H <sub>2</sub> CO
6	5,85637	5,35325	1,99915	1,69850	2,15871	1,88903	1,5965	CO
6	5,37258	4,40512	1,99606	0,91714	2,45940	0,73851	1,8587	CO <sub>2</sub>
6	5,88491	4,54364	1,99474	1,12982	2,76037	0,79959	1,7673	CH <sub>3</sub> F

(continua)

$Z$	$N$	$N_{AT}$	$N_{1s}$	$N_{2s}$	$N_{2p}$	$P_{2s2s}$	$\zeta_{2s}$	Obs.
7	8,06715	7,47517	1,99825	1,76504	4,30386	1,91722	1,8895	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
7	7,55388	6,48042	1,99693	1,50808	4,04887	1,30986	1,9867	NH <sub>3</sub>
7	7,15352	5,79662	1,99624	1,44109	3,71619	1,14699	2,0459	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
7	7,00000	6,40958	1,99879	1,75492	3,24629	1,95123	1,9306	N <sub>2</sub>
7	7,08047	6,37302	1,99859	1,78017	3,30170	1,93497	1,9163	HCN
7	7,06300	6,35955	1,99861	1,78078	3,28362	1,92446	1,9221	NCCN
7	7,14512	6,44101	1,99860	1,78107	3,36544	1,93489	1,9128	Acetonitrila
7	6,97794	5,96516	1,99683	1,48405	3,49707	1,35537	1,9884	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>
7	6,33467	6,07089	1,99678	1,51940	3,79510	1,28453	1,9948	LiNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
8	9,04647	8,84739	1,99928	1,92460	5,12260	2,15446	2,1835	OH <sup>-</sup>
8	8,44183	7,90139	1,99860	1,83563	4,60761	1,95626	2,2482	H <sub>2</sub> O
8	8,16050	7,28350	1,99782	1,69150	4,47117	1,58733	2,3149	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
8	8,25668	7,85779	1,99898	1,87433	4,38338	2,03032	2,2502	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
8	8,32076	7,61677	1,99818	1,76099	4,56160	1,77091	2,2760	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
8	8,21281	7,80480	1,99892	1,87338	4,34051	2,04281	2,2402	H <sub>2</sub> CO
8	8,14363	7,64051	1,99871	1,85280	4,29212	2,03852	2,2560	CO
8	8,31371	7,83777	1,99880	1,86420	4,45072	2,04398	2,2391	CO <sub>2</sub>
9	10,00000	10,00000	2,00000	2,00000	6,00000	2,10541	2,4928	F <sup>-</sup>
9	9,00000	9,00000	2,00000	2,00000	5,00000	2,11622	2,5639	F
9	9,22478	9,02390	1,99950	1,95037	5,27491	2,11937	2,5583	HF
9	8,27166	8,22436	1,99994	1,99667	4,27504	2,19198	2,6416	HeF <sup>+</sup>
9	8,94045	8,47958	1,99890	1,85905	5,08250	1,90112	2,6144	H <sub>2</sub> F <sup>+</sup>
9	9,00000	8,87886	1,99981	1,97328	5,02691	2,11738	2,5777	F <sub>2</sub>
9	9,65185	9,55226	1,99965	1,96279	5,68941	2,10806	2,5237	FHF <sup>-</sup>
9	9,17398	9,00201	1,99957	1,95257	5,22183	2,11721	2,5569	CH <sub>3</sub> F
10	10,00000	10,00000	2,00000	2,00000	6,00000	2,11914	2,8792	Ne
10	9,53215	9,37614	1,99970	1,97163	5,56083	2,10118	2,9331	NeH <sup>+</sup>

Tabela XI: Resultados da otimização de orbitais  $2p$  para Li-Ne

$Z$	$N$	$N_{AT}$	$N_{1s}$	$N_{2s}$	$N_{2p}$	$N_{2p,AT}$	$\zeta_{2p}$	Obs.
3	3,00000	3,00000	1,99692	1,00308	0,00000	0,00000	-	Li
3	2,64979	2,28554	1,99457	0,39737	0,25786	0,09085	0,8387	LiH
3	3,11486	2,43959	1,99902	0,52500	0,59084	0,21368	0,6382	LiH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
3	2,71659	2,53830	1,99170	0,44857	0,27633	0,16537	0,8769	LiCH <sub>3</sub>
3	2,33467	2,19683	1,98346	0,15747	0,19374	0,10157	0,9318	LiNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
4	4,00000	4,00000	2,00000	2,00000	0,00000	0,00000	-	Be
4	3,00000	3,00000	1,99584	1,00416	0,00000	0,00000	-	Be <sup>+</sup>
4	3,03368	2,63578	1,99457	0,73977	0,29934	0,15105	1,2883	BeH <sup>+</sup>
4	3,62858	2,81290	1,99645	0,82497	0,80715	0,38225	1,1658	BeH <sub>2</sub>
4	3,46883	2,53499	1,99238	0,50340	0,97304	0,35440	1,1877	BeH <sub>3</sub> <sup>-</sup>
5	4,37219	3,59078	1,99703	1,25349	1,12167	0,71023	1,5123	BH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
5	4,70607	3,49713	1,99463	0,96806	1,74338	0,96294	1,4852	BH <sub>3</sub>
5	4,68215	3,26314	1,99158	0,72414	1,96644	0,94380	1,4841	BH <sub>4</sub> <sup>-</sup>
5	4,97854	3,89758	1,99480	0,91998	2,06376	1,23444	1,3923	B(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
5	4,80870	3,48304	1,99300	0,88941	1,92629	0,99377	1,4960	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
6	5,70867	4,60938	1,99641	1,35326	2,35900	1,63238	1,7932	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
6	7,16614	5,90734	1,99571	1,13445	4,03598	3,19928	1,4245	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>
6	6,06545	4,53393	1,99454	1,13740	2,93352	1,82955	1,7595	Metano
6	6,17972	4,85433	1,99637	1,09001	3,09334	2,17688	1,6410	Etino
6	6,14583	4,78859	1,99538	1,13098	3,01947	2,06397	1,6722	Eteno
6	6,04075	4,59510	1,99474	1,15085	2,89517	1,84296	1,7574	Etano
6	5,92422	4,63600	1,99548	1,22700	2,70174	1,75895	1,7828	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
6	5,42066	4,57465	1,97604	0,12425	3,32036	2,52907	1,6455	Aleno (meio)
6	6,41503	5,11464	1,99582	1,23432	3,18489	2,25045	1,6786	Aleno (ponta)
6	6,12696	4,91060	1,99635	1,07333	3,05728	2,20200	1,6460	2-Butino (meio)
6	5,90613	4,39865	1,99431	1,10787	2,80395	1,72251	1,7937	2-Butino (ponta)
6	6,21267	4,88035	1,99548	1,14131	3,07588	2,13784	1,6555	Butadieno (ponta)
6	5,99356	4,68036	1,99522	1,10491	2,89343	1,95935	1,7117	Butadieno (meio)
6	5,93308	4,75348	1,99528	1,18093	2,75688	1,85478	1,7569	Neopentano (meio)
6	6,02172	4,61751	1,99493	1,16965	2,85714	1,82616	1,7550	Neopentano (CH <sub>3</sub> )
6	6,01381	4,68346	1,99506	1,17685	2,84190	1,85521	1,7492	Ciclopentano
6	6,05508	4,73961	1,99522	1,10542	2,95444	2,01995	1,6938	Benzeno
6	5,98724	4,65712	1,99496	1,16538	2,82690	1,83918	1,7621	Cicloexano
6	6,23734	4,76679	1,99518	1,21177	3,03039	1,96650	1,7054	LiCH <sub>3</sub>
6	6,11610	5,01235	1,99664	1,07916	3,04032	2,24364	1,6472	HCN
6	5,93700	4,78904	1,99582	0,96088	2,98029	2,15779	1,6837	NCCN
6	5,84257	4,44437	1,99434	1,11691	2,84219	1,75800	1,7846	Acetonitrila (CH <sub>3</sub> )
6	6,01231	5,00104	1,99665	1,06433	2,95133	2,19778	1,6654	Acetonitrila (CN)
6	5,79640	4,59949	1,99537	1,08325	2,71778	1,85954	1,7336	H <sub>2</sub> CO
6	5,85637	5,35325	1,99915	1,69850	2,15871	1,54064	1,7254	CO
6	5,37258	4,40512	1,99606	0,91714	2,45940	1,70661	1,7971	CO <sub>2</sub>
6	5,88491	4,54364	1,99474	1,12982	2,76037	1,78412	1,7809	CH <sub>3</sub> F

(continua)

$Z$	$N$	$N_{AT}$	$N_{1s}$	$N_{2s}$	$N_{2p}$	$N_{2p,AT}$	$\zeta_{2p}$	Obs.
7	8,06715	7,47517	1,99825	1,76504	4,30386	3,64187	1,7456	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
7	7,55388	6,48042	1,99693	1,50808	4,04887	3,23713	1,9115	NH <sub>3</sub>
7	7,15352	5,79662	1,99624	1,44109	3,71619	2,71302	2,0725	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
7	7,00000	6,40958	1,99879	1,75492	3,24629	2,54715	2,0165	N <sub>2</sub>
7	7,08047	6,37302	1,99859	1,78017	3,30170	2,52242	2,0044	HCN
7	7,06300	6,35955	1,99861	1,78078	3,28362	2,52061	2,0013	NCCN
7	7,14512	6,44101	1,99860	1,78107	3,36544	2,59027	1,9854	Acetonitrila
7	6,97794	5,96516	1,99683	1,48405	3,49707	2,68077	2,0608	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>
7	6,33467	6,07089	1,99678	1,51940	3,79510	2,85271	2,0165	LiNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
8	9,04647	8,84739	1,99928	1,92460	5,12260	4,79318	2,0383	OH <sup>-</sup>
8	8,44183	7,90139	1,99860	1,83563	4,60761	4,04496	2,2142	H <sub>2</sub> O
8	8,16050	7,28350	1,99782	1,69150	4,47117	3,78522	2,3188	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
8	8,25668	7,85779	1,99898	1,87433	4,38338	3,93305	2,2258	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
8	8,32076	7,61677	1,99818	1,76099	4,56160	3,93997	2,2708	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
8	8,21281	7,80480	1,99892	1,87338	4,34051	3,86453	2,2472	H <sub>2</sub> CO
8	8,14363	7,64051	1,99871	1,85280	4,29212	3,70494	2,2854	CO
8	8,31371	7,83777	1,99880	1,86420	4,45072	3,89495	2,2352	CO <sub>2</sub>
9	10,00000	10,00000	2,00000	2,00000	6,00000	6,00000	2,3439	F <sup>-</sup>
9	9,00000	9,00000	2,00000	2,00000	5,00000	5,00000	2,5498	F
9	9,22478	9,02390	1,99950	1,95037	5,27491	5,01822	2,5331	HF
9	8,27166	8,22436	1,99994	1,99667	4,27504	4,16448	2,6899	HeF <sup>+</sup>
9	8,94045	8,47958	1,99890	1,85905	5,08250	4,68763	2,6269	H <sub>2</sub> F <sup>+</sup>
9	9,00000	8,87886	1,99981	1,97328	5,02691	4,87952	2,5541	F <sub>2</sub>
9	9,65185	9,55226	1,99965	1,96279	5,68941	5,56699	2,4349	FHF <sup>-</sup>
9	9,17398	9,00201	1,99957	1,95257	5,22183	4,99872	2,5412	CH <sub>3</sub> F
10	10,00000	10,00000	2,00000	2,00000	6,00000	6,00000	2,8791	Ne
10	9,53215	9,37614	1,99970	1,97163	5,56083	5,39973	2,9890	NeH <sup>+</sup>

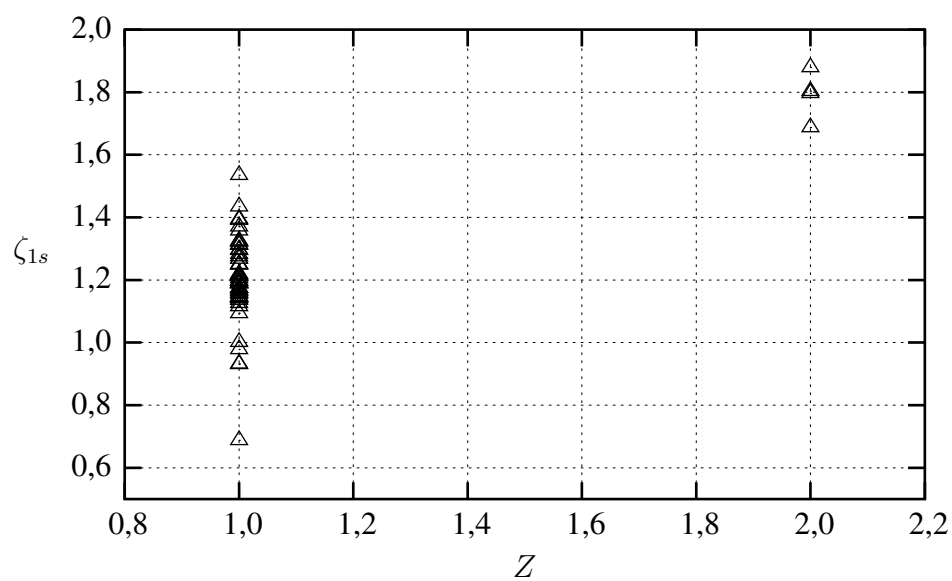


Figura 3: Expoentes de orbitais atômicos  $1s$  para H,He otimizados no nível HF-SCF

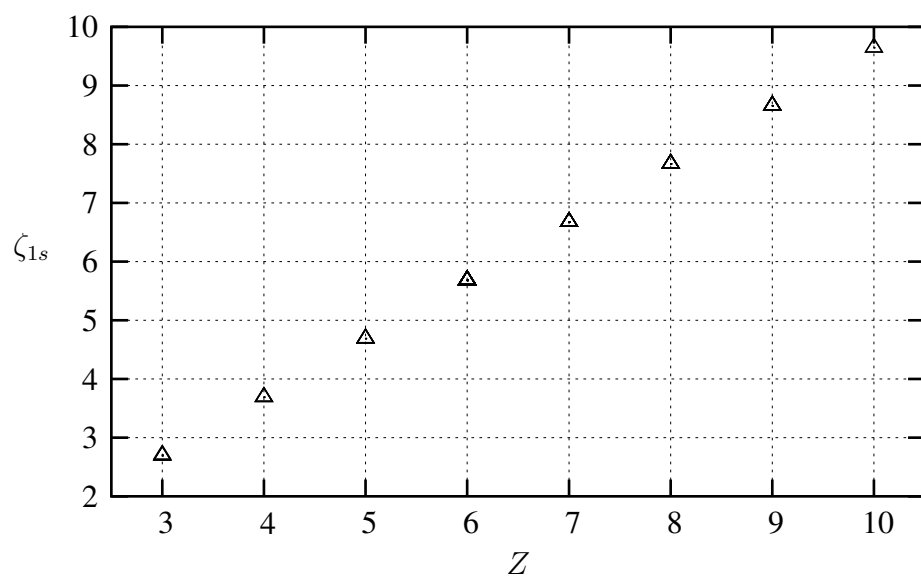


Figura 4: Expoentes de orbitais atômicos  $1s$  para Li-Ne otimizados no nível HF-SCF

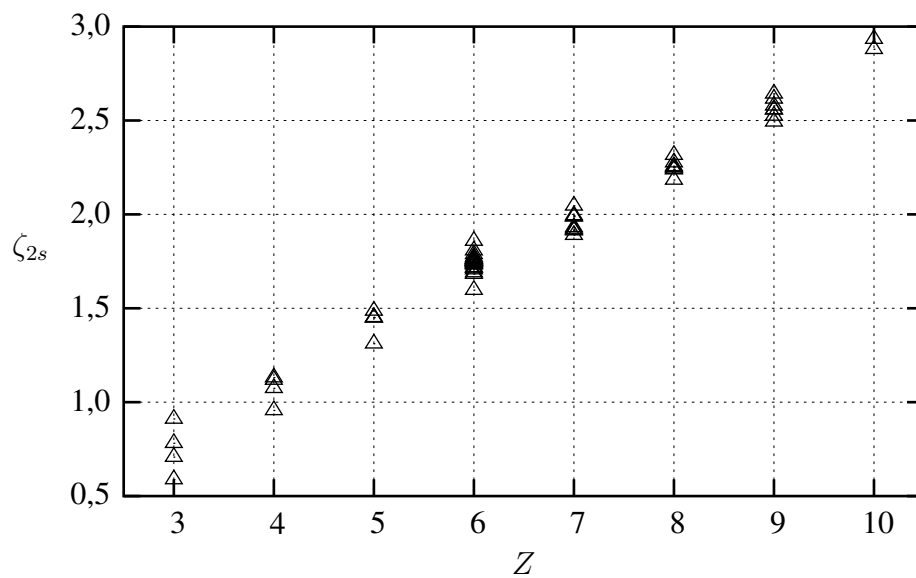


Figura 5: Expoentes de orbitais atômicos  $2s$  para Li-Ne otimizados no nível HF-SCF

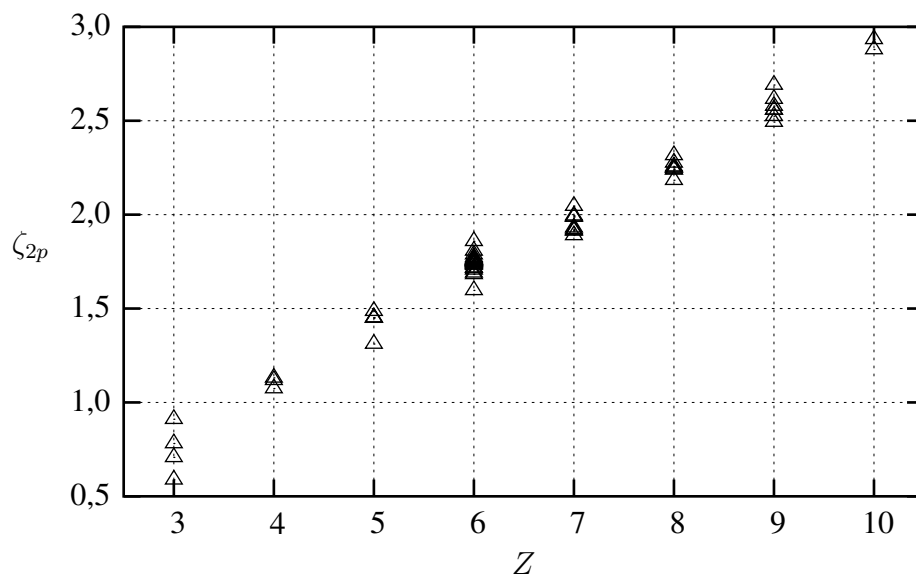


Figura 6: Expoentes de orbitais atômicos  $2p$  para Li-Ne otimizados no nível HF-SCF

#### 7.1.4 Modelagem da flexibilidade orbital

Nos procedimentos de modelagem dos expoentes orbitais, optou-se por descartar os dados referentes a sistemas de camada aberta, visto que a polarização de spin deve causar efeitos peculiares e foram calculados relativamente poucos sistemas de camada aberta.

Dividiu-se o conjunto dos dados de referência em subconjuntos para parametrização referentes aos períodos da tabela periódica. Assim, desenvolveram-se parâmetros para orbitais  $1s$  do primeiro período (H-He) e para orbitais  $1s$ ,  $2s$  e  $2p$  do segundo período (Li-Ne).

Nas otimizações de parâmetros numéricos, uma boa maneira de medir o erro médio é pela fórmula

$$\epsilon_{P-V} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{N_P} (\tilde{\zeta}_{\mu,k} - \zeta_{\mu,k})^2}{N_P - N_V}} \quad (7.3)$$

onde  $N_P$  é o número de pontos no conjunto de dados e  $N_V$  é o número de variáveis (parâmetros ajustáveis) empregados no modelo. Esta é uma medida de erro médio convenientemente dada nas mesmas unidades que os expoentes orbitais estudados. Além disso, leva em conta o número de parâmetros ajustáveis do modelo; por essa razão, é uma medida adequada para a comparação entre modelos com diferentes números de variáveis de otimização.

Foi constatado que a otimização de parâmetros com os modelos do tipo HAM/3 e HAM/4 é, em certos casos, bem mais difícil do que com séries de potências, devido a problemas de convergência e quase-dependência linear entre parâmetros. Os modelos tipo HAM, principalmente o HAM/3, não convergem mesmo depois de muitos ciclos de otimização NR: o erro médio vai diminuindo cada vez mais lentamente, ao passo que os parâmetros numéricos não se aproximam de nenhum valor particular. Isto pode ser observado nas tabelas XII, XIII e XIV, que fornecem a evolução dos parâmetros tipo HAM/3 ao longo dos ciclos de otimização NR para as funções  $1s$ ,  $2s$  e  $2p$  do bloco Li-Ne. (Obs.: aqui seguimos os passos do grupo de Åsbrink e Lindholm e desprezamos os efeitos das camadas superiores sobre os orbitais de caroço atômico).

Os parâmetros tipo HAM/3 para as funções  $1s$  do bloco H-He não sofrem de problemas de convergência e alcançam um mínimo estável. Este mínimo é alcançado após apenas 120 ciclos NR e apresenta as seguintes propriedades:

$$\epsilon_{P-V} = 0,1424 \quad (7.4)$$

$$a_{1s1s} = 1,4255 \quad (7.5)$$

$$b_{1s1s} = -0,5092 \quad (7.6)$$

$$c_{1s1s} = 1,2899 \quad (7.7)$$



Tabela XII: Não-convergência da modelagem HAM/3 para funções  $1s$  de Li-Ne

Ciclos NR	$\epsilon_{P-V}$	$a_{1s1s}$	$b_{1s1s}$	$c_{1s1s}$
200	0,006883	0,455	0,098	0,106
1000	0,006747	0,463	0,119	0,110
5000	0,006738	0,479	0,115	0,125
10000	0,006727	0,498	0,110	0,144
20000	0,006707	0,533	0,100	0,179
40000	0,006672	0,597	0,083	0,242
80000	0,006612	0,706	0,054	0,350

Tabela XIII: Não-convergência da modelagem HAM/3 para funções  $2s$  de Li-Ne

Ciclos	$\epsilon_{P-V}$	$a_{1s2s}$	$b_{1s2s}$	$c_{1s2s}$	$a_{2s2s}$	$b_{2s2s}$	$c_{2s2s}$	$a_{2p2s}$	$b_{2p2s}$	$c_{2p2s}$
1000	0,045815	3,506	-0,568	0,713	2,045	0,285	0,182	2,025	0,323	0,390
2000	0,045757	3,512	-0,578	0,718	2,031	0,285	0,177	2,046	0,316	0,397
4000	0,045653	3,520	-0,598	0,726	2,003	0,286	0,165	2,084	0,303	0,409
8000	0,045475	3,533	-0,641	0,742	1,951	0,294	0,142	2,151	0,278	0,429
16000	0,045199	3,561	-0,721	0,773	1,860	0,322	0,098	2,261	0,225	0,464
80000	0,043989	3,990	-1,151	1,019	1,203	0,743	-0,244	2,713	-0,128	0,622

Tabela XIV: Não-convergência da modelagem HAM/3 para funções  $2p$  de Li-Ne

Ciclos	$\epsilon_{P-V}$	$a_{1s2s}$	$b_{1s2s}$	$c_{1s2s}$	$a_{2s2s}$	$b_{2s2s}$	$c_{2s2s}$	$a_{2p2s}$	$b_{2p2s}$	$c_{2p2s}$
1000	0,046363	3,476	-0,622	0,716	2,315	0,256	0,235	2,360	0,257	0,498
2000	0,045941	3,433	-0,726	0,732	2,223	0,195	0,206	2,408	0,211	0,512
4000	0,044755	3,314	-0,996	0,764	1,876	-0,030	0,110	2,637	0,157	0,574
8000	0,042861	3,022	-1,380	0,769	1,098	-0,491	-0,081	3,078	0,165	0,685
16000	0,040866	2,552	-1,695	0,701	-0,206	-1,002	-0,398	3,498	0,253	0,783
80000	0,036718	1,333	-1,705	0,359	-5,399	-0,612	-1,942	4,299	0,266	1,012

Em uma modelagem do tipo HAM/4, também alcançamos facilmente um mínimo estável para os parâmetros de OAs  $1s$  de H,He. Entretanto, apesar do maior número de parâmetros, a qualidade do ajuste não é melhor que a obtida com um modelo tipo HAM/3:

$$\epsilon_{P-V} = 0,1522 \quad (7.8)$$

$$a_{1s1s} = -0,4845 \quad (7.9)$$

$$b_{1s1s} = -3,2788 \quad (7.10)$$

$$c_{1s1s} = 2,5458 \quad (7.11)$$

$$d_{1s1s} = 0,3694 \quad (7.12)$$

$$e_{1s1s} = 0,2702 \quad (7.13)$$

Os gráficos 7 e 8 tornam clara a pobreza do ajuste obtido para as funções  $1s$  (H,He) com os moldes HAM/3 e HAM/4. O resultado da modelagem é que os expoentes de referência menores são subestimados nos modelos, ao passo que os maiores são superestimados. Portanto, estas abordagens parecem ter propriedades de exagerar as tendências do expoente. Em ambos os gráficos pode-se enxergar a forma de um “S”, o que evidencia a sistematicidade do erro nestas modelagens.

A modelagem pela abordagem polinomial mostrou-se mais frutífera para estas funções. Foram realizadas tentativas de modelagem com funções do primeiro e do segundo grau envolvendo as variáveis independentes  $Z$ ,  $N_{1s}$  e  $P_{1s1s}$ . A função do primeiro grau envolvendo estas três variáveis,

$$\tilde{\zeta}_{1s} = p_1 + p_2Z + p_3N_{1s} + p_4P_{1s1s} \quad (7.14)$$

mostrou-se muito mais satisfatória ( $\epsilon_{P-V} = 0,0297$ ) do que as funções tipo HAM. Foram obtidos os seguintes valores para os parâmetros:

$$p_1 = 0,5409 \quad (7.15)$$

$$p_2 = 1,0482 \quad (7.16)$$

$$p_3 = -0,2935 \quad (7.17)$$

$$p_4 = -0,1838 \quad (7.18)$$

A função do segundo grau mais geral envolvendo estas três variáveis,

$$\tilde{\zeta}_{1s} = p_1 + p_2Z + p_3N_{1s} + p_4P_{1s1s} + p_5ZN_{1s} + p_6ZP_{1s1s} + p_7N_{1s}^2 + p_8P_{1s1s}^2 + p_9N_{1s}P_{1s1s} \quad (7.19)$$

foi obtida pela otimização simultânea de 9 parâmetros numéricos; entretanto, não se observou uma melhoria expressiva na qualidade do ajuste ( $\epsilon_{P-V} = 0,0278$ ). (O termo

do tipo  $p_n Z^2$  foi omitido, pois não pode acrescentar informação alguma em um conjunto de dados englobando apenas dois elementos químicos). Portanto, optou-se por adotar o modelo polinomial do primeiro grau, cujos resultados estão mostrados na figura 9. O único ponto que se desvia apreciavelmente da reta  $y = x$  neste gráfico refere-se ao hidrogênio central do nosso sistema  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , que representa um estado de transição simétrico da transferência protônica entre  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

A modelagem dos expoentes das funções  $1s$  do bloco Li-Ne pelo esquema HAM/3 produziu os resultados mostrados na figura 10, que são visualmente bastante satisfatórios. A modelagem HAM/3 exhibe o problema da deriva dos parâmetros numéricos sem redução expressiva do erro, o que dificulta a localização de um ótimo bem definido. Entretanto, após cerca de  $8 \times 10^4$  ciclos NR, já se obtêm o erro e os parâmetros:

$$\epsilon_{P-V} = 0,0066 \quad (7.20)$$

$$a_{1s1s} = 0,7061 \quad (7.21)$$

$$b_{1s1s} = 0,0535 \quad (7.22)$$

$$c_{1s1s} = 0,3504 \quad (7.23)$$

A modelagem do tipo HAM/4 produziu resultados piores que a HAM/3, além de ser mais dificultosa. O problema da deriva dos parâmetros sem qualquer redução expressiva do erro também se manifesta aqui. Quando os parâmetros  $d_{1s1s}$  e  $e_{1s1s}$  são fixados em zero, não se alcançam valores razoáveis para os outros parâmetros mesmo depois de alguns milhões de ciclos de otimização, como se vê pelos resultados exibidos na figura 11. Com efeito, após  $4 \times 10^6$  ciclos NR, o erro médio e os parâmetros encontrados são

$$\epsilon_{P-V} = 0,1253 \quad (7.24)$$

$$a_{1s1s} = -31,1501 \quad (7.25)$$

$$b_{1s1s} = -1004,80 \quad (7.26)$$

$$c_{1s1s} = 9,9013 \quad (7.27)$$

Quando se permite que  $d_{1s1s}$  e  $e_{1s1s}$  variem livremente, resultados sensivelmente melhores podem ser obtidos após cerca de  $5 \times 10^5$  ciclos, mas ainda permanecem pelo menos uma ordem de grandeza piores que aqueles obtidos com a modelagem tipo HAM/3:

$$\epsilon_{P-V} = 0,0140 \quad (7.28)$$

$$a_{1s1s} = 1,4488 \quad (7.29)$$

$$b_{1s1s} = -2,2784 \quad (7.30)$$

$$c_{1s1s} = 1,5648 \quad (7.31)$$

$$d_{1s1s} = -0,9860 \quad (7.32)$$

$$e_{1s1s} = 0,0038 \quad (7.33)$$

Este conjunto de parâmetros apresenta alguns pontos com erro muito substancial: o orbital  $1s$  do carbono central do aleno, por exemplo, apresentou por este modelo  $\tilde{\zeta}_{1s} = 5,592$ , embora todos os carbonos apresentem os expoentes de referência na faixa  $\zeta_{1s} = 5,677 \pm 0,005$ . Podemos argumentar que o valor desviante obtido foi causado pela excepcionalmente baixa população de Mulliken do OA  $1s$  do carbono central do aleno, a qual se deve à não-imposição de ortogonalidade entre os STOs referentes aos orbitais  $1s$  e  $2s$ . A modelagem HAM/4, portanto, produziu uma dependência espúria de  $N_{1s}$ .

Existem algumas conclusões interessantes que podem ser obtidas por meio de análises simples desta modelagem. De fato, quando os expoentes  $1s$  não sofrem a influência das camadas superiores e são modelados pelo esquema HAM/4, podemos aplicar a equação (6.21) de modo que:

$$\tilde{\zeta}_{1s} = \frac{Z + Q_{1s}}{Z - P_{1s}} - P_{1s} \quad (7.34)$$

$$\tilde{\zeta}_{1s} = \frac{Z + \beta_{1s1s}(N_{1s} - 1)}{Z - \alpha_{1s1s}(N_{1s} - 1)} - \alpha_{1s1s}(N_{1s} - 1) \quad (7.35)$$

Os orbitais  $1s$  de caroço sempre contêm aproximadamente 2 elétrons. Vamos supor, portanto, que  $N_{1s} = 2$ . Além disso, vamos admitir que fixamos  $d_{1s1s} = e_{1s1s} = 0$ . Então,

$$\tilde{\zeta}_{1s} = \frac{Z + b_{1s1s} + c_{1s1s}Z}{Z - a_{1s1s}} - a_{1s1s} \quad (7.36)$$

$$= \frac{(1 + c_{1s1s})Z + b_{1s1s}}{Z - a_{1s1s}} - a_{1s1s} \quad (7.37)$$

Facilmente pode ser visto que uma função com esse formato não se presta para modelar um conjunto de dados do tipo quase-reta:

$$\zeta_{1s} \approx aZ + b \quad (7.38)$$

Mas, se relaxarmos as restrições sobre  $d_{1s1s}$  e  $e_{1s1s}$ , resulta que

$$\tilde{\zeta}_{1s} = \frac{(1 + c)Z + b}{(1 - d)Z - (a + 2e)} - dZ - (a + 2e) \quad (7.39)$$

onde por conveniência não escrevemos os índices  $1s1s$  dos parâmetros ajustáveis. A inspeção desta equação revela de imediato que o parâmetro  $e_{1s1s}$  é supérfluo. Com efeito, sua inclusão não muda nada os resultados comparativamente ao caso em que

é fixado em zero, como se vê na figura 12. O parâmetro  $d_{1s1s}$  evidentemente é fundamental para que  $\tilde{\zeta}_\mu(Z)$  possa aproximar-se de uma reta.

A melhor modelagem para os orbitais  $1s$  foi novamente obtida pelo esquema polinomial. O emprego de uma função do número atômico apenas,

$$\tilde{\zeta}_{1s} = p_1 + p_2 Z \quad (7.40)$$

produz os resultados mostrados na figura 13. O erro e os parâmetros numéricos obtidos foram:

$$\epsilon_{P-V} = 0,0038 \quad (7.41)$$

$$p_1 = -0,2805 \quad (7.42)$$

$$p_2 = 0,9931 \quad (7.43)$$

A qualidade destes resultados é da mesma ordem de grandeza que os obtidos na modelagem HAM/3. Apesar do menor número de parâmetros, o erro é mais baixo na modelagem polinomial.

É possível melhorar muito levemente a qualidade dos resultados mediante a introdução de uma dependência da população de Mulliken  $N$  do átomo:

$$\tilde{\zeta}_{1s} = p_1 + p_2 Z + p_3 N \quad (7.44)$$

Nesse caso, o erro pode ser reduzido para  $\epsilon_{P-V} = 0,0036$ . Isto indica que a influência das camadas superiores sobre os elétrons  $1s$  é realmente muito pequena (ou, melhor dizendo, o efeito da *variabilidade* das camadas superiores em diferentes ambientes químicos é muito pequeno). Tal influência compõe-se pequenas variações sobre os já pequenos de efeitos de blindagem.

Os orbitais  $2s$  e  $2p$  podem ser modelados pelos esquemas HAM/3, HAM/4 e polinomial e produzem resultados de qualidade razoavelmente similar. A modelagem pelo esquema HAM/3 forneceu, após  $3 \times 10^5$  ciclos de otimização NR, os parâmetros dados na tabela XV para orbitais  $2s, 2p$ . Os erros obtidos na modelagem HAM/3 foram:

$$\epsilon_{P-V}(2s) = 0,0400 \quad (7.45)$$

$$\epsilon_{P-V}(2p) = 0,0438 \quad (7.46)$$

A modelagem HAM/4 para orbitais  $2s$  e  $2p$  forneceram os resultados apresentados na tabela XVI. O erro associado a estas parametrizações é:

$$\epsilon_{P-V}(2s) = 0,0298 \quad (7.47)$$

$$\epsilon_{P-V}(2p) = 0,0314 \quad (7.48)$$

Tabela XV: Parâmetros otimizados para orbitais  $2s, 2p$  na modelagem HAM/3.

$\nu\mu$	$a_{\nu\mu}$	$b_{\nu\mu}$	$c_{\nu\mu}$
$1s2s$	8,3556	-3,0923	2,8014
$2s2s$	-8,8023	5,3990	-4,2638
$2p2s$	3,5544	-1,9019	1,0530
$1s2p$	4,1371	-4,2195	1,8707
$2s2p$	11,0834	2,8009	2,4961
$2p2p$	-2,5243	-2,2770	-0,8507

Tabela XVI: Parâmetros otimizados para orbitais  $2s, 2p$  na modelagem HAM/4.

$\nu\mu$	$a_{\nu\mu}$	$b_{\nu\mu}$	$c_{\nu\mu}$	$d_{\nu\mu}$	$e_{\nu\mu}$
$1s2s$	0,4111	-0,9348	0,9001	-0,2840	0,2776
$2s2s$	1,4327	0,1678	-0,8179	-0,1339	0,3726
$2p2s$	-0,1497	-0,9784	0,0739	0,0652	-0,0352
$1s2p$	-0,6226	-2,1280	0,6504	-0,1492	0,6384
$2s2p$	-0,7163	-2,2826	0,3179	0,0701	0,1768
$2p2p$	0,1878	-1,3875	0,0904	-0,0574	0,0553

Existem muitas maneiras de modelar os expoentes  $2s$  e  $2p$  utilizando funções polinomiais. Aqui, escolhemos descartar o uso de  $N_{1s}$  como variável independente, visto que a população de todos orbitais de caroço  $1s$  dos dados de referência é essencialmente igual a 2. Realizaram-se, portanto, algumas parametrizações com os seguintes conjuntos de três ou quatro variáveis independentes:

$$\mathbf{x}_{2s} = (Z, N_{2s}, N_{2p}) \quad (7.49)$$

$$\mathbf{x}'_{2s} = (Z, N_{2s}, N_{2p}, P_{2s2s}) \quad (7.50)$$

$$\mathbf{x}_{2p} = (Z, N_{2s}, N_{2p}) \quad (7.51)$$

$$\mathbf{x}'_{2p} = (Z, N_{2s}, N_{2p}, N_{2p,AT}) \quad (7.52)$$

Os expoentes orbitais foram modelados, com estas variáveis independentes, por meio de polinômios do primeiro e do segundo grau, em um total de oito situações distintas, apresentadas na tabela XVII.

Pode-se observar que o uso de polinômios do segundo grau produz resultados significativamente mais precisos que polinômios do primeiro grau. O número de parâmetros numéricos, em compensação, também cresce bastante. Este fato motivou, em um segundo momento, uma busca por funções do segundo grau simplificadas, capazes de fornecer os melhores resultados possíveis com um mínimo de parâmetros numéricos. Com este objetivo em mente, tomaram-se como ponto de partida as

Tabela XVII: Resumo de modelagens de orbitais  $2s, 2p$  com polinômios de grau  $k$  envolvendo  $n$  parâmetros ajustáveis.

Expoente	$\mathbf{x}$	$k$	$n$	$\epsilon_{P-V}$
$\tilde{\zeta}_{2s}$	$\mathbf{x}_{2s}$	1	4	0,0513
		2	10	0,0389
	$\mathbf{x}'_{2s}$	1	5	0,0409
		2	15	0,0324
$\tilde{\zeta}_{2p}$	$\mathbf{x}_{2p}$	1	4	0,0475
		2	10	0,0355
	$\mathbf{x}'_{2p}$	1	5	0,0369
		2	15	0,0205

Tabela XVIII: Parâmetros de modelagem polinomial para  $\tilde{\zeta}_{2s}(\mathbf{x}'_{2s})$  e  $\tilde{\zeta}_{2p}(\mathbf{x}'_{2p})$  referentes às equações (7.53) e (7.54).

Parâmetro	$\tilde{\zeta}_{2s}(\mathbf{x}'_{2s})$	$\tilde{\zeta}_{2p}(\mathbf{x}'_{2p})$
$p_1$	-0,52340	-0,69871
$p_2$	0,44361	0,54199
$p_3$	-0,06988	-0,12782
$p_4$	-0,07786	-0,10828
$p_5$	-0,01909	-0,29421
$p_6$	—	0,02360

funções do segundo grau  $\tilde{\zeta}_{2s}(\mathbf{x}'_{2s})$  e  $\tilde{\zeta}_{2p}(\mathbf{x}'_{2p})$  envolvendo 15 parâmetros numéricos. A seguir, foram-se omitindo os termos que menos contribuíam, até que se obtiveram as seguintes funções para os expoentes  $\tilde{\zeta}_{2s}$  e  $\tilde{\zeta}_{2p}$ :

$$\tilde{\zeta}_{2s} = p_1 + p_2 Z + p_3 N_{2s} + p_4 N_{2p} + p_5 Z P_{2s2s} \quad (7.53)$$

$$\tilde{\zeta}_{2p} = p_1 + p_2 Z + p_3 N_{2s} + p_4 N_{2p} + p_5 N_{2p,AT} + p_6 N_{2s}^2 \quad (7.54)$$

O emprego destas funções permite que se alcancem os erros

$$\epsilon_{P-V}(2s) = 0,0370 \quad (7.55)$$

$$\epsilon_{P-V}(2p) = 0,0280 \quad (7.56)$$

com apenas cinco e seis parâmetros ajustáveis respectivamente. Estes parâmetros estão apresentados na tabela XVIII. O acréscimo de mais termos a estas funções permite que se reduza o erro muito lenta e gradativamente. Por essa razão, pareceu-nos mais conveniente utilizar, nos estudos subseqüentes, as funções  $\tilde{\zeta}_{2s}(\mathbf{x}'_{2s})$  e  $\tilde{\zeta}_{2p}(\mathbf{x}'_{2p})$  tal como apresentadas em (7.53) e (7.54). As figuras 16 e 19 mostram os resultados obtidos com estas funções.

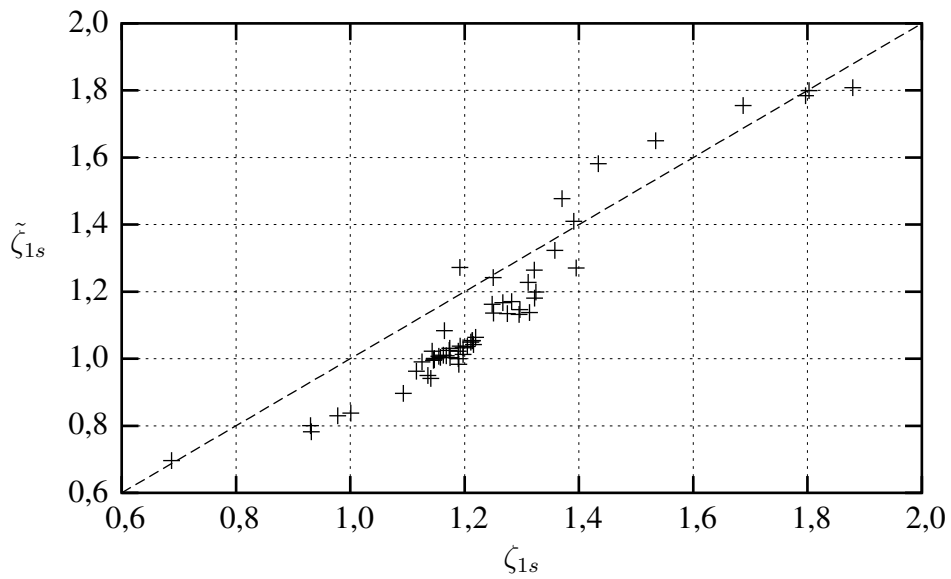


Figura 7: Expoentes de orbitais atômicos  $1s$  para H,He: modelagem tipo HAM/3 versus valores de referência.

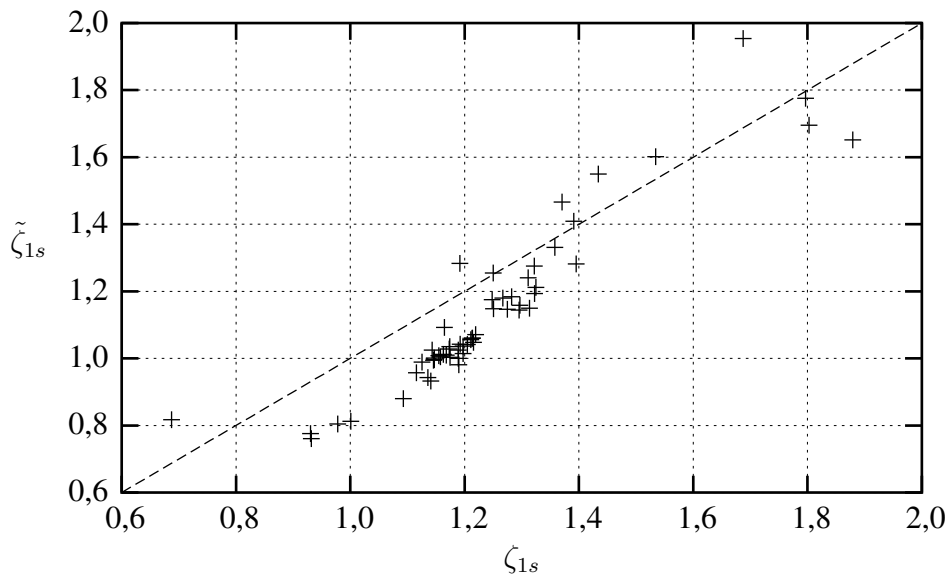


Figura 8: Expoentes de orbitais atômicos  $1s$  para H,He: modelagem tipo HAM/4 versus valores de referência.



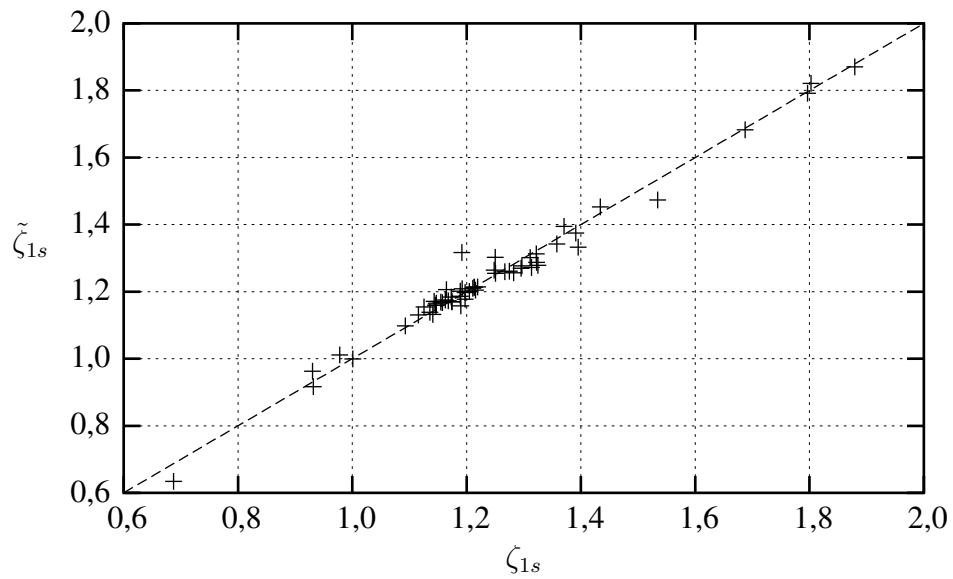


Figura 9: Expoentes de orbitais atômicos  $1s$  para H,He: modelagem polinomial versus valores de referência.

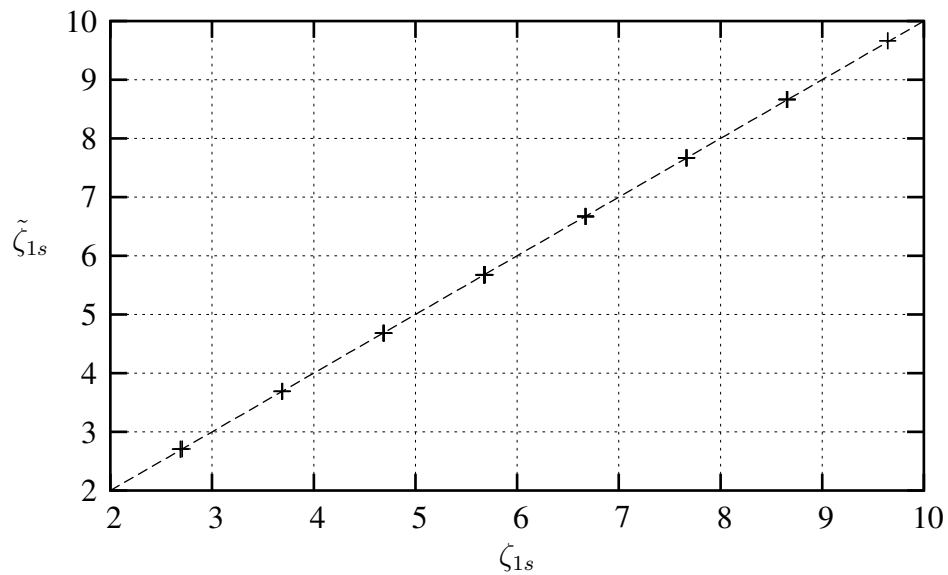


Figura 10: Expoentes de orbitais atômicos  $1s$  para Li-Ne: modelagem tipo HAM/3 versus valores de referência.

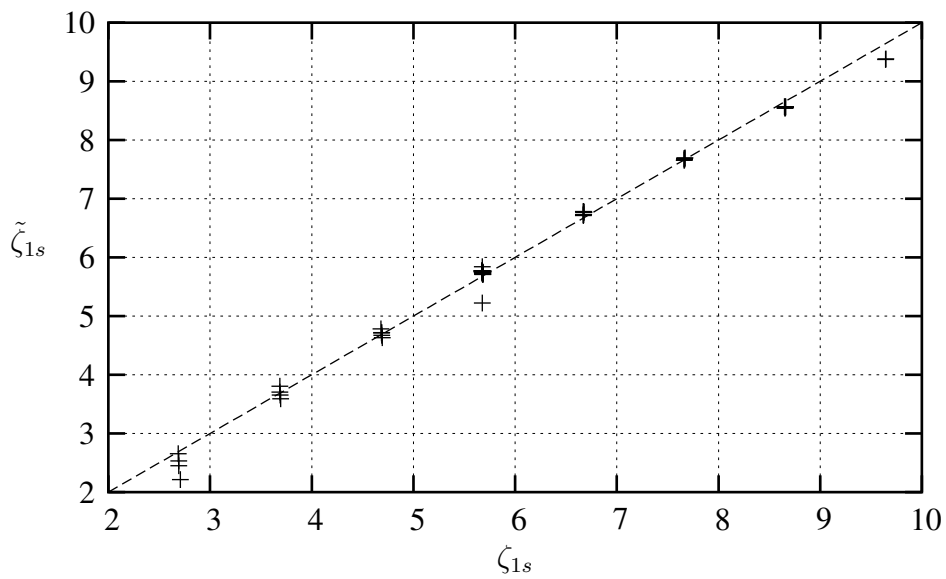


Figura 11: Expoentes de orbitais atômicos  $1s$  para Li-Ne: modelagem tipo HAM/4 com  $d_{1s1s}, e_{1s1s}$  fixados em zero versus valores de referência.

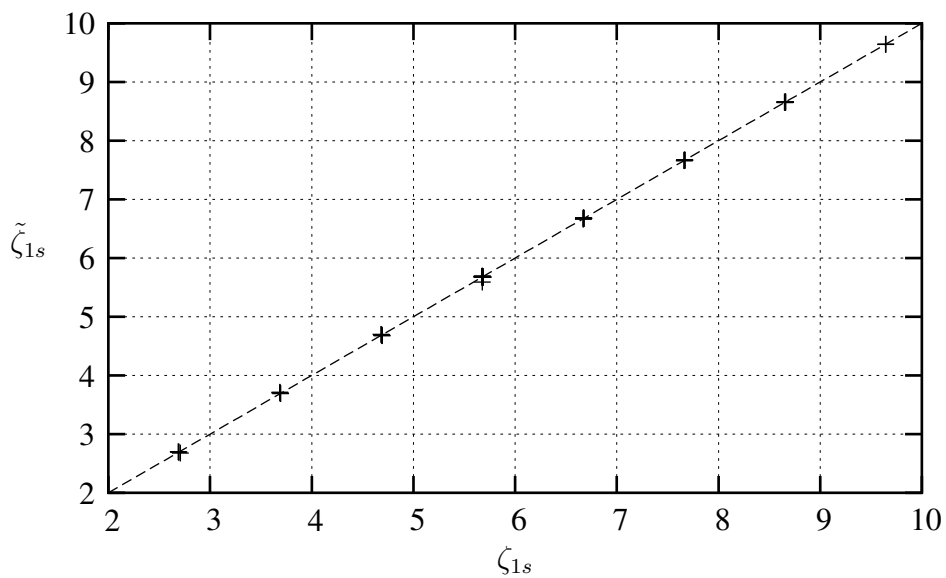


Figura 12: Expoentes de orbitais atômicos  $1s$  para Li-Ne: modelagem tipo HAM/4 com  $e_{1s1s}$  fixado em zero versus valores de referência. O gráfico correspondente com  $e_{1s1s}$  livre é visualmente indistinguível deste.

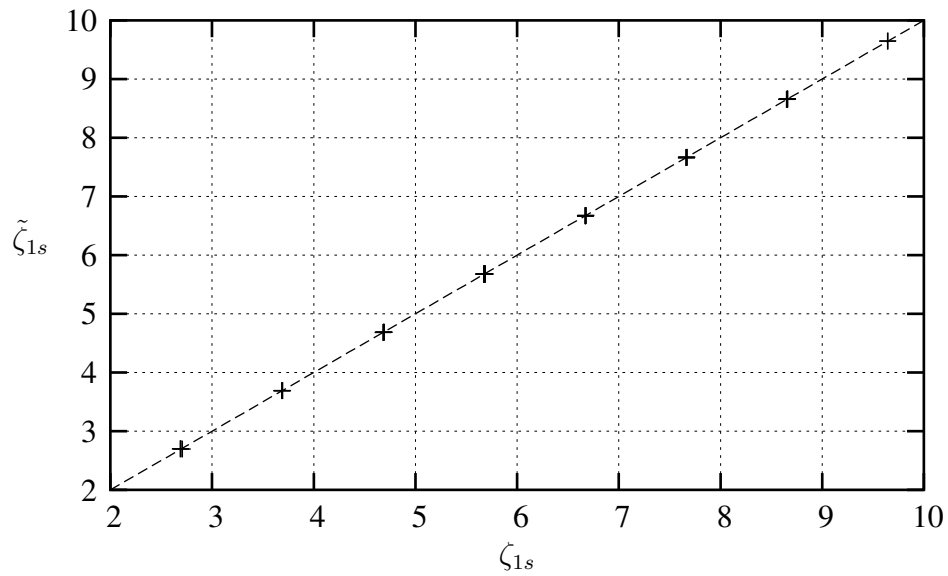


Figura 13: Expoentes de orbitais atômicos  $1s$  para Li-Ne: modelagem polinomial versus valores de referência.

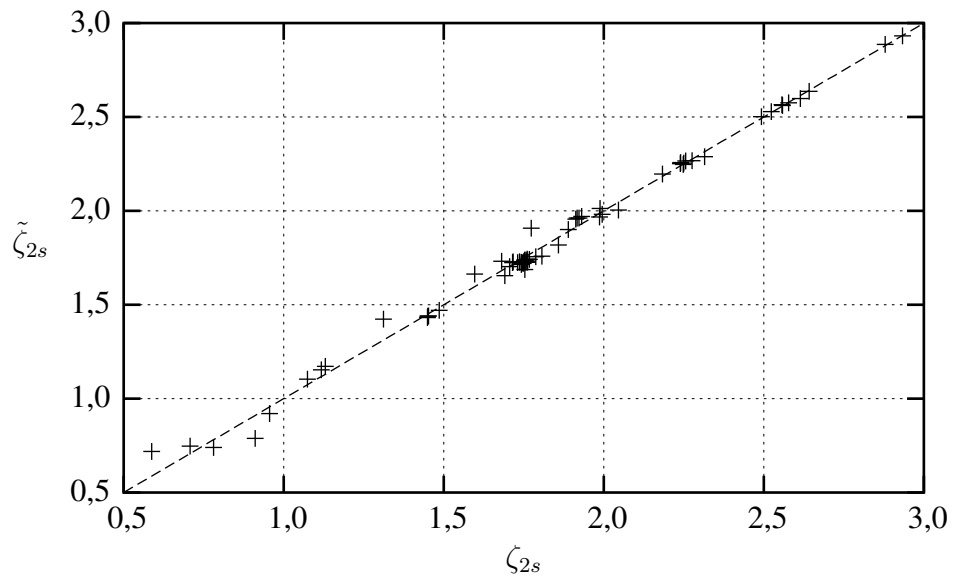


Figura 14: Expoentes de orbitais atômicos  $2s$  para Li-Ne: modelagem tipo HAM/3 versus valores de referência.

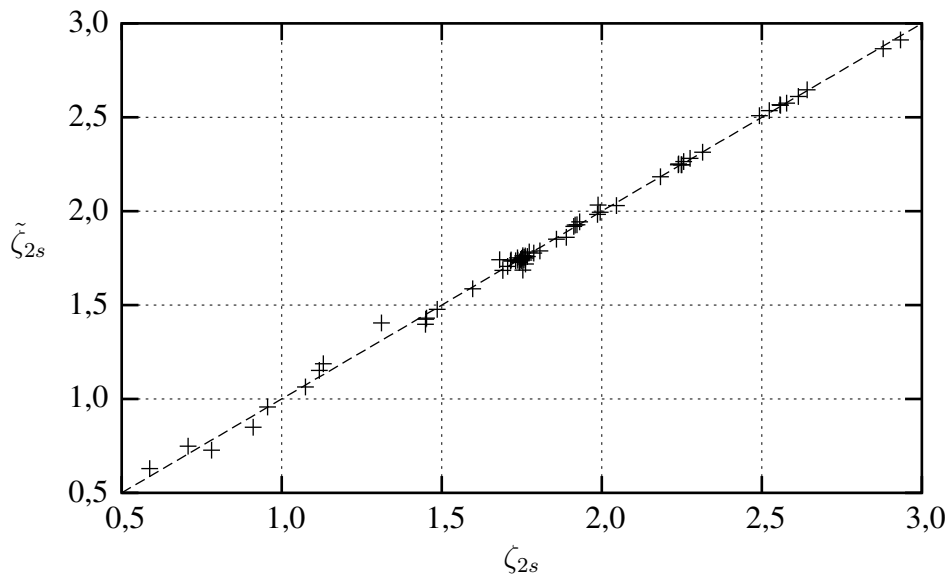


Figura 15: Expoentes de orbitais atômicos  $2s$  para Li-Ne: modelagem tipo HAM/4 versus valores de referência.

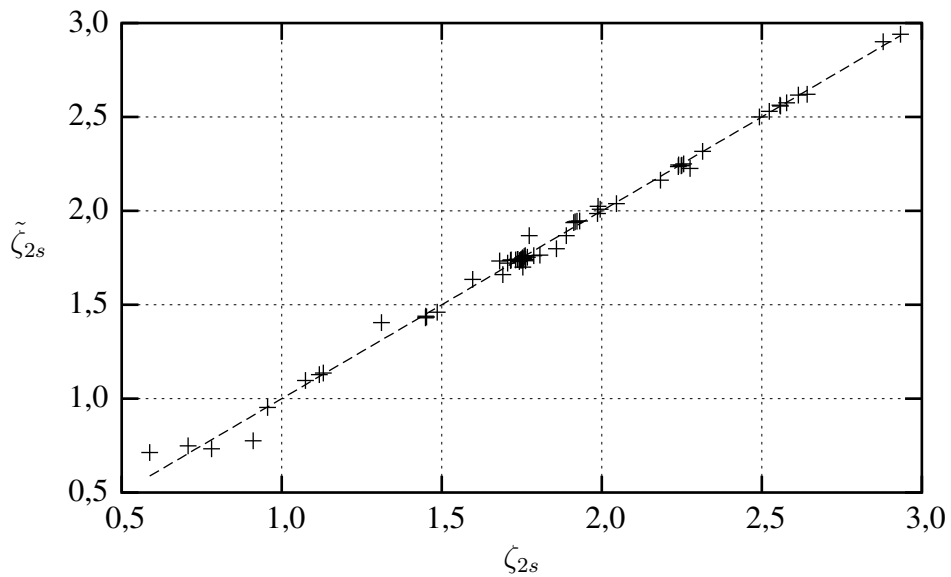


Figura 16: Expoentes de orbitais atômicos  $2s$  para Li-Ne: modelagem polinomial versus valores de referência.

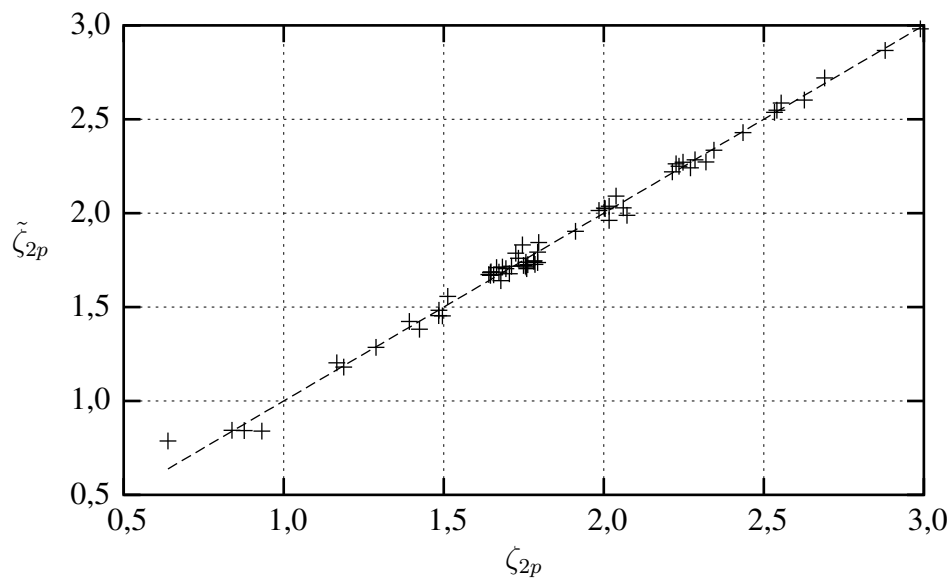


Figura 17: Expoentes de orbitais atômicos  $2p$  para Li-Ne: modelagem tipo HAM/3 versus valores de referência.

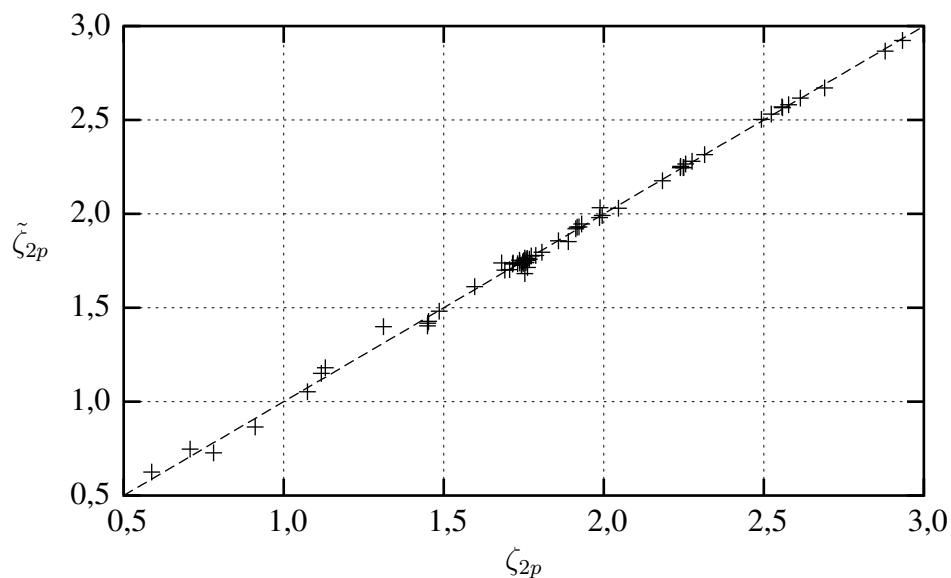


Figura 18: Expoentes de orbitais atômicos  $2p$  para Li-Ne: modelagem tipo HAM/4 versus valores de referência.

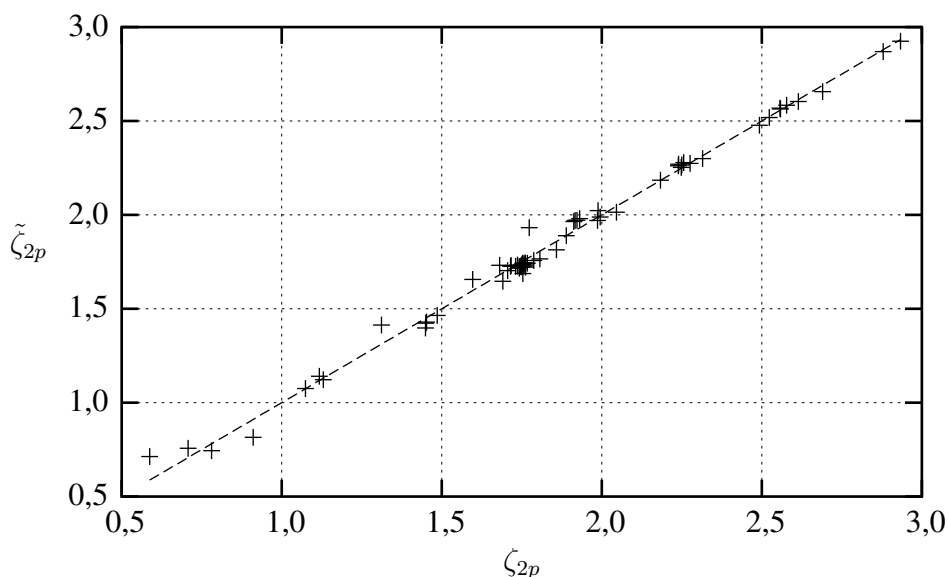


Figura 19: Expoentes de orbitais atômicos  $2p$  para Li-Ne: modelagem polinomial versus valores de referência.

### 7.1.5 Conclusões

Mostrou-se que é possível realizar a modelagem de expoentes orbitais tomando como referência o resultado de cálculos *ab initio* simples. Tudo indica que cálculos de referência mais sofisticados também poderão ser facilmente modelados.

Estas modelagens fornecem valores otimizados dos expoentes de orbitais atômicos como função de certas grandezas conhecidas ou facilmente acessíveis, tais como número atômico e populações eletrônicas. A parametrização por blocos de tabela periódica mostrou-se uma alternativa prática para contornar os problemas da proliferação de parâmetros ajustáveis e da eventual escassez de dados para elementos específicos.

Realizaram-se otimizações de parâmetros para modelagens conforme os esquemas tipo HAM/3, HAM/4 e polinomial. Os erros associados a estas abordagens estão condensados na tabela XIX. A modelagem pelo esquema polinomial apresenta-se mais simples e robusta que as modelagens tipo HAM, além de ser a mais precisa na maior parte das vezes.

A modelagem de OAs  $1s$  para hidrogênio e hélio mostrou-se muito superior com uma função polinomial; as modelagens HAM/3 e HAM/4 apresentam sérios problemas de erro sistemático que prejudicaram o ajuste.

No caso dos OAs  $1s$  internos do lítio ao neônio, a modelagem HAM/3 apresentou resultados quase tão bons quanto os obtidos com a equação de reta adotada na modelagem polinomial. A abordagem HAM/4, que se esperaria mais precisa em razão de

Tabela XIX: Erros médios de expoentes orbitais encontrados com parametrizações nos esquemas HAM/3, HAM/4 e polinomial, para diferentes blocos da tabela periódica.

Orbitais	HAM/3	HAM/4	Polinomial	(Melhor polinomial)
1s (H,He)	0,1424	0,1522	0,0297	(0,0278)
1s (Li-Ne)	0,0066	0,0140	0,0038	(0,0036)
2s (Li-Ne)	0,0400	0,0298	0,0370	(0,0324)
2p (Li-Ne)	0,0438	0,0314	0,0280	(0,0205)

ser mais sofisticada e possuir mais parâmetros ajustáveis, teve o pior desempenho, e a análise do comportamento no caso do carbono central do aleno denunciou uma dependência de variável espúria.

No caso das funções  $2s$  e  $2p$  do bloco Li-Ne, o esquema tipo HAM/4 mostrou-se superior à abordagem HAM/3. A abordagem polinomial produziu resultados de qualidade semelhante (todos os erros dentro da mesma ordem de grandeza), mas com um número reduzido de parâmetros: pela abordagem polinomial, utilizaram-se 5 ou 6 parâmetros ajustáveis, ao passo que o esquema HAM/4 necessitou de 15. Uma abordagem polinomial com 15 parâmetros ajustáveis melhorou muito pouco a qualidade dos resultados. Isto sugere que quase toda a informação disponível nas variáveis independentes utilizadas pode ser recuperada com um esquema polinomial simples de 5 ou 6 parâmetros.

## 7.2 CONTRIBUIÇÃO AO CÁLCULO DA CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

A parametrização de um modelo semi-empírico contra dados *ab initio* exige que se tenha um conjunto de resultados de referência do mais alto nível. No caso de energias moleculares, é absolutamente imprescindível a inclusão de efeitos de correlação eletrônica, cujo cálculo é laborioso. Nesta seção, apresentamos uma contribuição<sup>212</sup> para o cálculo da energia de correlação eletrônica dinâmica com grau de exatidão suficientemente elevado para a produção de resultados *ab initio* de referência, adequados para parametrizações semi-empíricas.

### 7.2.1 Convergência sistemática da energia de correlação

Nos últimos anos, muita atenção tem sido dedicada ao estudo das propriedades de convergência sistemática da energia de correlação eletrônica em cálculos com bases cc-pVXZ<sup>213–228</sup>. É bem conhecido que conjuntos de base de um elétron são por natureza inadequados para a descrição da cúspide intereletrônica<sup>146</sup>, e conseqüentemente a energia de correlação eletrônica dinâmica converge muito lentamente com o aumento do tamanho da base. Contudo, é possível construir conjuntos de base em que em que a energia de correlação converge de uma maneira sistemática e uniforme. Este é o caso das bases da família cc-pVXZ (X=D,T,Q,5,etc.) desenvolvidas por Dunning<sup>229–234</sup>. Estas bases foram utilizadas em estudos sobre a convergência da energia de correlação eletrônica com o aumento do número cardinal da base. Os primeiros trabalhos publicados a respeito deste tema propunham um modelo de convergência exponencial para energias de correlação assim como para outras propriedades<sup>226,227</sup>. De acordo com este modelo, a energia de correlação  $E_X$  em cálculos cc-pVXZ converge de acordo com a forma

$$E_X = E_\infty + Ae^{-BX} \quad (7.57)$$

onde  $E_\infty$  é a energia de correlação no limite CBS. Foi demonstrado que este modelo não descreve adequadamente a convergência da energia de correlação eletrônica, já que a função exponencial força  $E_X$  ao seu valor-limite muito mais rapidamente do que é efetivamente observado. Além disso, a equação (7.57) necessita de três pontos para a extrapolação ao limite CBS, ao passo que outros modelos, mais precisos, necessitam de apenas dois pontos. Deve-se notar, entretanto, que o modelo de convergência exponencial permanece válido para energias Hartree-Fock<sup>235</sup>.

Foi observado posteriormente<sup>214,216</sup> que a energia de correlação parece convergir de acordo com uma lei de potência tipo  $X^{-3}$ :

$$E_X = E_\infty + AX^{-3} \quad (7.58)$$



Trabalhos recentes exploram modificações desta fórmula<sup>215,217–220,222,223,225</sup>, tipicamente por meio do uso de expoentes não-inteiros  $k$  e parâmetros de deslocamento  $\gamma$  para o número cardinal da base:

$$E_X = E_\infty + A(X + \gamma)^{-k} \quad (7.59)$$

A teoria CC (*coupled-cluster*) é um dos mais populares instrumentos para o cálculo de energias de correlação eletrônica. No formalismo CC, a energia total pode ser escrita em termos do operador de *cluster*  $\hat{T}$  e da função de onda Hartree-Fock  $\Phi_0$ . Com o hamiltoniano eletrostático usual, apenas as contribuições de excitações duplas sobrevivem além do termo HF:

$$E = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle \quad (7.60)$$

$$= \langle \Phi_0 | \hat{H} | (1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2) \Phi_0 \rangle \quad (7.61)$$

Estas excitações duplas contribuem diretamente para a energia de correlação CC por dois mecanismos. Em primeiro lugar, há a contribuição proveniente do operador  $\hat{T}_2$ , e a seguir temos a contribuição de segunda ordem do operador  $\hat{T}_1$ . As contribuições de níveis de excitação superiores entram na expressão da energia apenas indiretamente, pela via de seu efeito sobre as amplitudes. Portanto, a energia de correlação CC pode ser formalmente escrita como  $E_{corr} = E_S + E_D$ , a soma das contribuições de excitações simples e duplas conexas. Por vezes, é possível escrever a contribuição de triplas conexas como um termo aditivo. Tal é o caso do modelo CCSD(T), no qual a energia de triplas conexas sobrevém como um termo perturbativo, não-iterativo. Entretanto, não é possível isolar a contribuição energética das triplas conexas em modelos iterativos como CC3 ou CCSDT. Nestes casos, a maneira mais conveniente de medir o efeito das triplas é por subtração, por exemplo,  $E_T = E_{CCSDT} - E_{CCSD}$ .

Na maioria das situações, a contribuição  $E_D$  proveniente de duplas conexas é a contribuição dominante à energia de correlação eletrônica. Foi observado que esta contribuição pode ser dividida em duas partes, uma delas proveniente de pares de elétrons singlete ( $s = 0$ ) e a outra de pares de elétrons triplete ( $s = 1$ )<sup>213,224</sup>. A energia de correlação de pares singlete converge com  $X^{-3}$ ; a de pares triplete, com  $X^{-5}$ .

$$E_{X,D}^{(0)} = E_{\infty,D}^{(0)} + AX^{-3} \quad (7.62)$$

$$E_{X,D}^{(1)} = E_{\infty,D}^{(1)} + BX^{-5} \quad (7.63)$$

A convergência muito mais rápida observada com os pares de elétrons triplete é consistente com o fato de que estes elétrons já se evitam por correlação de Fermi, de maneira que a insuficiência natural da base na descrição da cúspide intereletrônica torna-se menos grave com pares eletrônicos triplete. Este tipo de convergência também foi observado em cálculos MP2<sup>213,221,228</sup>.

Até o presente momento, outros trabalhadores não examinaram a questão da convergência da energia associada a triplas conexas em formalismos CC. Esta contribuição energética é menor que a das duplas, mas não é desprezível e deve ser incluída em cálculos de alto nível de exatidão. Por essa razão, é evidente que fórmulas de extrapolação ao limite CBS para triplas conexas seriam um valioso complemento para aquelas já bem estabelecidas para as duplas. É razoável esperar que a energia de correlação das triplas convirja mais rapidamente que aquela de duplas triplete, porém mais lentamente que a de duplas triplete, pois em qualquer conjunto de três elétrons pelo menos dois terão spins paralelos e deverão evitar-se por correlação de Fermi. Estudando este problema, concluímos que a energia associada às triplas conexas converge segundo uma lei de potência do tipo  $X^{-4}$ . Visto que o caminho que utilizamos para chegar a este resultado é diferente daquele empregado por outros autores para demonstrar as leis de potência das duplas conexas, decidimos empregar o nosso argumento também às duplas singlete e triplete e verificar se se obtêm as mesmas leis de convergência  $X^{-3}, X^{-5}$ .

## 7.2.2 Detalhes computacionais

Todos os cálculos foram realizados com o programa DALTON<sup>236</sup>, modificado para imprimir as contribuições individuais de pares de elétrons singlete e triplete em cálculos CC e MP2. As energias associadas às triplas no formalismo CC3 e CCSD(T) foram determinadas pela subtração das energias CCSD correspondentes:

$$E_{T,CCSD(T)} = E_{CCSD(T)} - E_{CCSD} \quad (7.64)$$

$$E_{T,CC3} = E_{CC3} - E_{CCSD} \quad (7.65)$$

Foram estudados os seguintes sistemas em seus estados eletrônicos singlete de menor energia: CH<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, HF, F<sup>-</sup>, F<sub>2</sub>, HNC, HCN, N<sub>2</sub>, NO<sup>+</sup>, Ne, NeH<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>. Em todos estes casos, foram empregadas bases (aug-)cc-pVXZ, X=D,T,Q,5,6. Realizaram-se cálculos também no nível sétuplo-zeta com os sistemas HF, F<sup>-</sup>, F<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e NO<sup>+</sup>. Os conjuntos de base foram aumentados com funções difusas (aug) no caso das espécies negativamente carregadas. Apenas os elétrons de valência foram incluídos no tratamento de correlação. Adotaram-se as seguintes geometrias moleculares: moléculas de HF e OH<sup>-</sup> com comprimento de ligação  $r = 2,00 a_0$ ; molécula de F<sub>2</sub> com  $r = 2,68 a_0$ ; molécula de N<sub>2</sub> com  $r = 2,20 a_0$ ; molécula de NO<sup>+</sup> com  $r = 2,25 a_0$ ; molécula de NeH<sup>+</sup> com  $r = 1,85 a_0$ ; molécula de CO<sub>2</sub> com simetria  $D_{\infty h}$  e  $r_{CO} = 2,27 a_0$ ; moléculas de HNC e HCN (HAB) com simetria  $C_{\infty v}$ , e comprimentos de ligação  $r_{HA} = 2,05 a_0$  e  $r_{AB} = 2,25 a_0$ ; moléculas de CH<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O com simetria  $C_{2v}$ , átomo pesado na origem dos eixos cartesianos e átomos de hidrogênio em  $(0, \pm 1,65 a_0, 1,28 a_0)$ . Note que o estado fundamental da molécula de CH<sub>2</sub> é na

realidade um estado triplete, e que apesar do considerável caráter multirreferencial, o estado singlete do CH<sub>2</sub> pode ser qualitativamente descrito por um único determinante de Slater.

### 7.2.3 Expoentes $k$ otimizados

Para verificar se a energia de correlação associada às triplas conexas converge a um limite segundo uma função do tipo

$$E_X = E_\infty + AX^{-k} \quad (7.66)$$

é necessário obter uma estimativa de  $k$ . Dado que  $E_\infty$  pode ser estimada pela fórmula de extrapolação de dois pontos

$$E_\infty \approx f(X, Y, k) = \frac{E_X X^k - E_Y Y^k}{X^k - Y^k} \quad (7.67)$$

é evidente que, dados três pontos  $X, Y, Z$ , pode haver no máximo um valor de  $k$  para o qual as extrapolações  $(X, Y)$  e  $(Y, Z)$  concordam, isto é,

$$f(X, Y, k) = f(Y, Z, k) \quad (7.68)$$

Fazendo uso de bases com o número cardinal  $X \geq 4$ , devem ser obtidas estimativas razoáveis para  $k$ , visto que estes conjuntos já são suficientemente saturados na parte radial. Resolvendo esta equação com  $(X, Y, Z) = (4, 5, 6)$ , foram determinados valores ótimos de  $k$  para energias CCSD(T) e CC3 de triplas. O mesmo procedimento foi empregado para determinar expoentes ótimos para energias de duplas singlete e triplete. Os resultados estão apresentados na tabela XX. Pode ser visto que o valor de  $k$  aproxima-se de 4 para a energia de triplas CCSD(T) e CC3. Observa-se ainda que  $k$  aproxima-se de 3 e 5 para a energia de duplas singlete e triplete respectivamente, em concordância com o resultado de outros trabalhos<sup>213,221,224</sup>. Outro dado que se percebe na tabela XX é que o desvio padrão observado é maior nos casos em que o expoente médio também é maior. Isto reflete o fato de que as seqüências que convergem mais depressa podem ser bem-descritas por uma faixa mais larga de valores de  $k$ . O efeito da ampliação do conjunto de base para sétuplo zeta pode ser observado na tabela XXI, que apresenta os valores de  $k$  ótimos para cálculos com  $(X, Y, Z) = (5, 6, 7)$ . Inspeccionando a tabela, pode-se observar que os expoentes ótimos médios para triplas não mais situam-se tão próximos de quatro como na tabela anterior, e que os valores individuais de  $k$  estão mais dispersos ao redor do valor médio. É instrutivo analisar o efeito de uma variação de  $k$  sobre o valor da energia

Tabela XX: Expoentes  $k$  ótimos para contribuições energéticas à energia CC em cálculos (aug-)cc-pVXZ,  $X = Q, 5, 6$ .

Sistema	$E_{D,CCSD}^{(0)}$	$E_{D,CCSD}^{(1)}$	$E_{T,CCSD(T)}$	$E_{T,CC3}$
CH <sub>2</sub>	3,54	10,93	3,81	3,66
CO	3,19	6,04	3,98	4,01
CO <sub>2</sub>	3,26	5,43	4,30	4,27
HF	3,21	5,02	4,31	4,31
F <sup>-</sup>	3,08	4,83	4,01	4,01
F <sub>2</sub>	3,14	4,80	3,99	3,95
HNC	3,30	6,53	4,11	4,10
HCN	3,51	7,14	4,87	4,88
N <sub>2</sub>	3,42	5,03	4,08	4,02
NO <sup>+</sup>	3,30	5,16	4,29	4,25
Ne	3,11	4,89	4,14	4,17
NeH <sup>+</sup>	3,11	3,74	4,01	3,95
H <sub>2</sub> O	3,31	4,89	4,19	4,06
OH <sup>-</sup>	3,14	4,50	3,36	2,35
Média	3,259	5,638	4,103	3,999
Desv. pad.	0,143	1,682	0,316	0,527

extrapolada em diferentes níveis de teoria. A derivada parcial

$$\frac{\partial}{\partial k} f(X, Y, k) = R_{XY}(k) f(X, Y, k) \quad (7.69)$$

fornece a variação absoluta da  $E_{\infty}$  estimada com a variação de  $k$ , e  $R_{XY}$  representa a variação relativa. É fácil, com o auxílio desta expressão, estimar a variação  $\Delta k$  que deve ser adicionada ao valor  $k = 4$ , proposto para extrapolações da contribuição de triplas, para efetuar, digamos, uma variação de 0,1% sobre a  $E_{\infty}$  estimada. Esse cálculo foi realizado para a energia de triplas CCSD(T) do F<sub>2</sub>, NO<sup>+</sup>, N<sub>2</sub>, HF e F<sup>-</sup>. Foi observado que esta variação de 0,1% é tipicamente introduzida em extrapolações (4, 5) com  $\Delta k = 0,11 \pm 0,04$ ; em extrapolações (5, 6) com  $\Delta k = 0,25 \pm 0,10$ ; e em extrapolações (6, 7) com  $\Delta k = 0,44 \pm 0,15$ . Está claro que é mais difícil apresentar uma distribuição estreita de expoentes com as bases de número cardinal mais elevado.

A tabela XXII apresenta valores de  $k$  ótimos para cálculos com  $X = Q, 5, 6, 7$ . Estes são valores ótimos de  $k$  definidos num sentido de mínimos quadrados, visto que não é possível aplicar a equação (7.68) a conjuntos de quatro pontos. Estes resultados corroboram as observações anteriores de que as contribuições de triplas CCSD(T) e CC3 apresentam  $k \approx 4$ , e as duplas singlete e triplete apresentam  $k \approx 3$  e  $k \approx 5$  respectivamente. Pode ser observado que o desvio padrão é muito baixo no caso das duplas singlete, e maior no caso da contribuição de triplas. Considerando que a tabela contém dados para apenas cinco sistemas, não está claro se os desvios da

Tabela XXI: Expoentes  $k$  ótimos para contribuições energéticas à energia CC em cálculos (aug-)cc-pVXZ,  $X = 5,6,7$ .

Sistema	$E_{D,CCSD}^{(0)}$	$E_{D,CCSD}^{(1)}$	$E_{T,CCSD(T)}$	$E_{T,CC3}$
HF	2,98	4,90	4,28	4,40
F <sup>-</sup>	3,01	4,32	3,27	2,68
F <sub>2</sub>	2,96	4,64	3,86	3,84
N <sub>2</sub>	2,29	3,61	3,15	2,97
NO <sup>+</sup>	2,51	3,83	2,95	2,29
Média	2,75	4,26	3,50	3,24
Desv. pad.	0,29	0,48	0,49	0,77

Tabela XXII: Expoentes  $k$  ótimos para contribuições energéticas à energia CC em cálculos (aug-)cc-pVXZ,  $X = Q,5,6,7$ .

Sistema	$E_{D,CCSD}^{(0)}$	$E_{D,CCSD}^{(1)}$	$E_{T,CCSD(T)}$	$E_{T,CC3}$
HF	3,15	4,99	4,30	4,33
F <sup>-</sup>	3,06	4,72	3,84	3,65
F <sub>2</sub>	3,09	4,77	3,96	3,92
N <sub>2</sub>	3,13	4,77	3,86	3,77
NO <sup>+</sup>	3,09	4,90	3,99	3,89
Média	3,10	4,83	3,99	3,91
Desv. pad.	0,03	0,10	0,16	0,23

média são de modo geral maiores para os expoentes  $k$  associados a  $E_T$  do que  $E_D^{(1)}$ . Estes resultados sugerem que uma lei de convergência do tipo  $X^{-4}$  deve fornecer uma boa descrição do comportamento da contribuição de triplas à energia de correlação eletrônica. Isto pode ser evidenciado graficamente traçando-se  $y = \ln(E_X - E_\infty)$  como uma função de  $x = \ln X$ , e deve produzir uma reta com inclinação  $-4$ , como facilmente se percebe pela manipulação da equação (7.66):

$$\ln(E_X - E_\infty) = \ln A - k \ln X \quad (7.70)$$

Apresenta-se este gráfico para triplas CCSD(T) na figura 20, onde  $E_\infty$  foi estimado por meio da equação (7.67) com  $k = 4$  e  $(X, Y) = (6, 7)$ . É perceptível que os pontos aproximam-se de retas com inclinação  $-4$  e que somente os pontos referentes às bases menores ( $X = D, T$ ) desviam-se apreciavelmente desta tendência. Este desvio é esperado devido à falta de saturação radial destas bases menores.

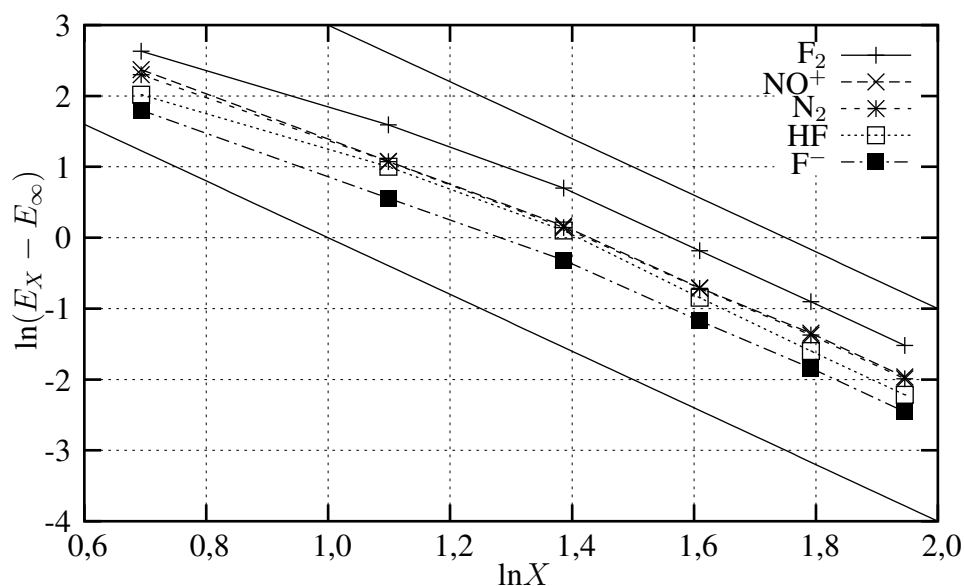


Figura 20: Gráfico de  $\ln(E_X - E_\infty)$  como função de  $\ln X$  para energia de correlação de triplas CCSD(T) em cálculos (aug-)cc-pVXZ,  $X=D,T,Q,5,6,7$ . Duas retas com inclinação  $-4$  foram incluídas para guiar o olho.

## 7.2.4 Extrapolações

A fim de determinar a qualidade que se pode esperar de extrapolações baseadas na equação (7.66), é necessário comparar energias de triplas previstas (extrapoladas) com aquelas determinadas diretamente de cálculos *ab initio*. Energias de referência  $E_T$  para conjunto de base completo (CBS) não estão disponíveis e são computacionalmente proibitivas. Entretanto, pode-se utilizar os dados obtidos com as bases menores para prever a energia de triplas com bases sêxtuplo-zeta ou séptuplo-zeta.

Seja  $E_X$  a energia de triplas calculada no nível (aug-)cc-pVXZ, e seja  $E_X(YZ)$  a previsão para  $E_X$  extraída de  $E_Y$  e  $E_Z$  pelo emprego da equação (7.66) com  $k = 4$ . Então o erro relativo associado a estas extrapolações e a cálculos em diferentes níveis é dado respectivamente por:

$$\epsilon_X(YZ) = \frac{E_X(YZ) - E_X}{E_X} \quad (7.71)$$

$$\epsilon_X(Y) = \frac{E_Y - E_X}{E_X} \quad (7.72)$$

As tabelas XXIII e XXIV mostram os erros relativos a cálculos sêxtuplo-zeta, e as tabelas XXV e XXVI mostram os erros relativos a cálculos séptuplo-zeta. Pode-se observar que o emprego do modelo de extrapolação  $X^{-4}$  proposto melhora significativamente o valor estimado para a energia de correlação de triplas, tanto no sentido de erros mé-

Tabela XXIII: Erro relativo de extrapolações  $\epsilon_6(X, X + 1)$  e erro relativo de cálculos de mais baixo nível  $\epsilon_6(X)$  para energias de correlação de triplas CCSD(T) (todos valores em porcentagem).

Sistema	$\epsilon_6(DT)$	$\epsilon_6(TQ)$	$\epsilon_6(Q5)$	$\epsilon_6(D)$	$\epsilon_6(T)$	$\epsilon_6(Q)$	$\epsilon_6(5)$
BH	-4,70	-0,72	0,051	-42,54	-11,80	-3,72	-0,94
CH <sub>2</sub>	-6,13	-0,95	-0,048	-48,24	-14,02	-4,49	-1,22
CO	-4,87	-1,13	-0,005	-43,27	-12,07	-4,09	-1,09
CO <sub>2</sub>	-5,36	-1,09	0,067	-42,90	-12,40	-4,15	-1,05
HF	-14,73	-3,16	0,158	-76,34	-26,29	-9,42	-2,37
F <sup>-</sup>	-5,05	-1,63	0,004	-49,74	-13,43	-4,83	-1,27
F <sub>2</sub>	-10,73	-2,33	-0,005	-59,58	-19,89	-7,09	-1,88
HNC	-4,43	-0,81	0,022	-40,52	-11,20	-3,62	-0,94
HCN	-3,87	-0,68	0,154	-39,51	-10,55	-3,35	-0,77
N <sub>2</sub>	-4,38	-1,02	0,016	-40,83	-11,22	-3,78	-0,99
NO <sup>+</sup>	-2,97	-0,90	0,048	-34,96	-8,96	-3,08	-0,78
Ne	-20,83	-4,40	0,092	-83,42	-32,57	-12,03	-3,11
NeH <sup>+</sup>	-11,98	-2,68	0,005	-70,55	-22,96	-8,17	-2,16
H <sub>2</sub> O	-10,75	-2,34	0,075	-65,85	-21,08	-7,42	-1,90
OH <sup>-</sup>	-3,84	-1,43	-0,145	-41,53	-10,90	-4,00	-1,16
Média	-7,64	-1,68	0,033	-51,99	-15,96	-5,55	-1,44
Desv. pad.	4,93	1,05	0,073	14,73	6,72	2,57	0,66

dios menores como no de valores particulares menos dispersos em torno da média. Pode-se notar que, como regra geral, as extrapolações  $(X - 1, X)$  produzem resultados de qualidade aproximada  $X + 1$ . A fração da energia de correlação de triplas recuperada é, tipicamente, de  $0,92 \pm 0,05$  para extrapolações (D,T);  $0,98 \pm 0,01$  para extrapolações (T,Q);  $1,0002 \pm 0,0012$  para extrapolações (Q,5); e  $0,9995 \pm 0,0005$  para extrapolações (5,6).

## 7.2.5 Conclusões

Foi determinada uma lei de potência para a descrição da convergência da contribuição de triplas conexas à energia de correlação dinâmica em cálculos CCSD(T) e CC3 com bases do tipo cc-pVXZ. Observou-se que esta parcela da energia de correlação converge ao valor-limite segundo uma forma do tipo  $X^{-4}$ , onde  $X$  é o número cardinal da base. Este modelo permite a realização de extrapolações ao limite CBS e gera resultados de qualidade similar a cálculos  $(X + 1)$ -zeta quando se utilizam dados dos níveis  $(X - 1, X)$ -zeta. A utilização desta extrapolação em conjunto com as fórmulas correspondentes para as outras parcelas da energia de correlação possibilita a obtenção de energias *ab initio* de elevada qualidade, úteis como valores de referência em parametrizações semi-empíricas.

Tabela XXIV: Erro relativo de extrapolações  $\epsilon_6(X, X + 1)$  e erro relativo de cálculos de mais baixo nível  $\epsilon_6(X)$  para energias de correlação de triplas CC3 (todos valores em porcentagem).

Sistema	$\epsilon_6(DT)$	$\epsilon_6(TQ)$	$\epsilon_6(Q5)$	$\epsilon_6(D)$	$\epsilon_6(T)$	$\epsilon_6(Q)$	$\epsilon_6(5)$
BH	-5,31	-0,82	0,035	-43,84	-12,54	-4,00	-1,03
CH <sub>2</sub>	-6,79	-1,12	-0,091	-49,01	-14,71	-4,80	-1,34
CO	-4,97	-1,15	0,003	-41,52	-11,82	-4,04	-1,07
CO <sub>2</sub>	-5,38	-1,11	0,058	-40,40	-11,95	-4,05	-1,03
HF	-16,41	-3,72	0,173	-76,91	-27,76	-10,23	-2,58
F <sup>-</sup>	-4,99	-1,64	-0,012	-42,51	-12,03	-4,45	-1,19
F <sub>2</sub>	-11,62	-2,56	-0,020	-61,14	-20,91	-7,53	-2,00
HNC	-4,71	-0,92	0,021	-40,33	-11,39	-3,75	-0,98
HCN	-4,17	-0,77	0,164	-40,53	-10,99	-3,54	-0,81
N <sub>2</sub>	-4,71	-1,15	0,004	-41,80	-11,66	-4,00	-1,05
NO <sup>+</sup>	-3,10	-0,93	0,041	-33,62	-8,82	-3,07	-0,78
Ne	-21,95	-4,60	0,114	-83,25	-33,44	-12,41	-3,20
NeH <sup>+</sup>	-12,07	-2,55	-0,023	-69,44	-22,83	-8,04	-2,14
H <sub>2</sub> O	-12,16	-2,91	0,026	-67,01	-22,45	-8,20	-2,15
OH <sup>-</sup>	-4,86	-2,16	-0,448	-38,71	-11,21	-4,61	-1,55
Média	-8,21	-1,87	0,003	-51,33	-16,30	-5,78	-1,53
Desv. pad.	5,26	1,13	0,138	15,27	7,10	2,72	0,70

Tabela XXV: Erro relativo de extrapolações  $\epsilon_7(X, X + 1)$  e erro relativo de cálculos de mais baixo nível  $\epsilon_7(X)$  para energias de correlação de triplas CCSD(T) (todos valores em porcentagem).

Sistema	$\epsilon_7(DT)$	$\epsilon_7(TQ)$	$\epsilon_7(Q5)$	$\epsilon_7(56)$	$\epsilon_7(D)$	$\epsilon_7(T)$	$\epsilon_7(Q)$	$\epsilon_7(5)$	$\epsilon_7(6)$
HF	-15,20	-3,39	0,271	0,047	-76,57	-26,99	-10,29	-3,31	-0,96
F <sup>-</sup>	-5,38	-1,88	-0,067	-0,072	-50,05	-13,96	-5,41	-1,88	-0,61
F <sub>2</sub>	-11,18	-2,60	-0,027	-0,020	-59,91	-20,55	-7,85	-2,68	-0,82
N <sub>2</sub>	-4,64	-1,19	-0,043	-0,066	-41,12	-11,65	-4,25	-1,47	-0,49
NO <sup>+</sup>	-3,17	-1,05	0,003	-0,066	-35,21	-9,33	-3,47	-1,17	-0,40
Média	-7,91	-2,02	0,027	-0,035	-52,57	-16,50	-6,25	-2,10	-0,66
Desv. pad.	4,55	0,88	0,124	0,045	14,62	6,45	2,50	0,79	0,21



Tabela XXVI: Erro relativo de extrapolações  $\epsilon_7(X, X + 1)$  e erro relativo de cálculos de mais baixo nível  $\epsilon_7(X)$  para energias de correlação de triplas CC3 (todos valores em porcentagem).

Sistema	$\epsilon_7(DT)$	$\epsilon_7(TQ)$	$\epsilon_7(Q5)$	$\epsilon_7(56)$	$\epsilon_7(D)$	$\epsilon_7(T)$	$\epsilon_7(Q)$	$\epsilon_7(5)$	$\epsilon_7(6)$
HF	-16,92	-3,97	0,316	0,072	-77,15	-28,49	-11,15	-3,57	-1,02
F <sup>-</sup>	-5,38	-1,95	-0,145	-0,127	-42,87	-12,58	-5,06	-1,81	-0,63
F <sub>2</sub>	-12,11	-2,85	-0,053	-0,024	-61,48	-21,60	-8,34	-2,86	-0,88
N <sub>2</sub>	-5,01	-1,36	-0,080	-0,086	-42,11	-12,14	-4,51	-1,58	-0,54
NO <sup>+</sup>	-3,33	-1,11	-0,025	-0,084	-33,90	-9,20	-3,47	-1,20	-0,42
Média	-8,53	-2,25	0,003	-0,050	-51,50	-16,80	-6,51	-2,20	-0,70
Desv.pad.	5,12	1,05	0,162	0,069	15,68	7,17	2,84	0,88	0,22

## 8 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram levantados os principais problemas que precisam ser tratados em novas modelagens semi-empíricas e indicou-se as possíveis soluções e caminhos a tomar.

Foi apresentada a dedução cuidadosa de um formalismo inspirado nos métodos semi-empíricos do tipo HAM, que caracteriza-se por incorporar de maneira natural os efeitos de flexibilidade orbital dentro de um esquema de base mínima, e que evita os problemas de ortogonalidade orbital associados aos métodos da família ZDO. A incorporação da energia de correlação dinâmica pode ser efetuada facilmente.

Apresentou-se a forma assumida pelos elementos da matriz de Fock, e deduziram-se diversas simplificações decorrentes da forma especial assumida pelas equações obtidas.

Realizaram-se propostas para uma modelagem semi-empírica baseada em tal formalismo, contornando algumas dificuldades usuais relativas à escassez de dados de referência e à proliferação de parâmetros ajustáveis, entre outros. Foi demonstrada a viabilidade da parametrização dos expoentes orbitais flexíveis para blocos inteiros da tabela periódica. Ademais, mostrou-se como é possível utilizar dados de referência provenientes de cálculos *ab initio* em parametrizações semi-empíricas.

Foi dada uma contribuição para os métodos de cálculo de energias de correlação de alto nível a baixo custo computacional por extrapolação. Especificamente, demonstrou-se que a energia de correlação de triplas em cálculos CC com bases *correlation-consistent* de Dunning converge segundo um padrão regular, assim como a energia de duplas singlete e triplete, cujo comportamento já era conhecido.

Todos estes resultados fornecem contribuições úteis para o desenvolvimento de novos métodos semi-empíricos, em conformidade com o objetivo do trabalho.

## **APÊNDICE A GEOMETRIAS MOLECULARES DE REFERÊNCIA**

Apresentam-se abaixo as geometrias moleculares utilizadas nos cálculos do estudo sobre expoentes orbitais variáveis.

Tabela XXVII: Geometrias moleculares empregadas nos cálculos HF-SCF com expo-  
nentes orbitais variáveis.

Sistema	Especificação da geometria
H <sup>-</sup>	$K_h$
H	$K_h$
H <sub>2</sub>	$D_{\infty h}$ , $r_{HH} = 74,20$ pm
H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$D_{3h}$ , $r_{HH} = 87,00$ pm
He	$K_h$
HeH <sup>+</sup>	$C_{\infty v}$ , $r_{HeH} = 77,00$ pm
He <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	$D_{\infty h}$ , $r_{HeH} = 92,98$ pm
HeF <sup>+</sup>	$C_{\infty v}$ , $r_{HeF} = 117,2803$ pm
Li	$K_h$
LiH	$C_{\infty v}$ , $r_{LiH} = 160,00$ pm
LiH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$D_{\infty h}$ , $r_{LiH} = 176,20$ pm
LiCH <sub>3</sub>	$C_{3v}$ , $r_{LiC} = 198,2719$ pm, $r_{CH} = 109,2803$ pm, $\theta_{LiCH} = 111,9190^\circ$
LiNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$C_{3v}$ , $r_{LiN} = 196,3541$ pm, $r_{NH} = 100,4075$ pm, $\theta_{LiNH} = 110,9931^\circ$
Be	$K_h$
Be <sup>+</sup>	$K_h$
BeH <sup>+</sup>	$C_{\infty v}$ , $r_{BeH} = 130,90$ pm
BeH <sub>2</sub>	$D_{\infty h}$ , $r_{BeH} = 133,00$ pm
BeH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$D_{3h}$ , $r_{BeH} = 143,40$ pm
BH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$D_{\infty h}$ , $r_{BH} = 116,70$ pm
BH <sub>3</sub>	$D_{3h}$ , $r_{BH} = 118,00$ pm
BH <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$T_d$ , $r_{BH} = 124,50$ pm
B(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$T_d$ , $r_{BC} = 166,50$ pm, $r_{CH} = 109,60$ pm, $\theta_{BCH} = 109,4712^\circ$
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$D_{2h}$ , $r_{BB} = 181,003$ pm, $r_{HH}(\text{meio}) = 194,186$ pm, $\theta_{HBH}(\text{ponta}) = 122,3521^\circ$
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$D_{3h}$ , $r_{CH} = 108,00$ pm
CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$D_{3h}$ , $r_{CH} = 108,00$ pm
CH <sub>4</sub>	$T_d$ , $r_{CH} = 109,40$ pm
CHCH	$D_{\infty h}$ , $r_{CC} = 120,00$ pm, $r_{CH} = 106,00$ pm
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	$D_{2h}$ , $r_{CC} = 134,00$ pm, $r_{CH} = 109,00$ pm, $\theta_{CCH} = 120^\circ$
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	$D_{3d}$ , $r_{CC} = 154,00$ pm, $r_{CH} = 109,00$ pm, $\theta_{CCH} = 109,4712^\circ$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	$C_{2v}$ , $r_{CC} = 137,36$ pm, $r_{CH} = 107,74$ pm, $r_{CH'} = 131,67$ pm, $\theta_{HCC} = 120,682^\circ$ , $\theta_{HCH} = 118,613^\circ$ , $\theta_{CH'C} = 62,879^\circ$
CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	$D_{2d}$ , $r_{CC} = 130,80$ pm, $r_{CH} = 108,70$ pm, $\theta_{CCH} = 120,90^\circ$
CH <sub>3</sub> CCCH <sub>3</sub>	$D_{3h}$ , $r_{C_1C_2} = 144,40$ pm, $r_{C_2C_3} = 121,30$ pm, $r_{CH} = 111,50$ pm, $\theta_{HCC} = 110,70^\circ$

(continua)

Sistema	Especificação da geometria
$\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$	$C_{2h}, r_{C_1C_2} = 134,00 \text{ pm}, r_{C_2C_3} = 146,00 \text{ pm}, r_{CH} = 109,00 \text{ pm},$ $\theta_{HCC} = \theta_{CCC} = 120^\circ$
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	$T_d, r_{CC} = 153,90 \text{ pm}, r_{CH} = 112,00 \text{ pm}, \theta_{CCH} = 109,4712^\circ$
ciclopentano	$D_{5h}, r_{CC} = 131,51 \text{ pm}, r_{CH} = 111,40 \text{ pm}, \theta_{HCH} = 109,40^\circ$
benzeno	$D_{6h}, r_{CC} = 139,70 \text{ pm}, r_{CH} = 108,40 \text{ pm}$
cicloexano	$D_{3d}, r_{CC} = 151,50 \text{ pm}, r_{CH} = 112,10 \text{ pm}, \theta_{CCC} = \theta_{HCC} = 109,4712^\circ$
HCN	$C_{\infty v}, r_{HC} = 106,30 \text{ pm}, r_{CN} = 115,40 \text{ pm}$
NCCN	$D_{\infty h}, r_{NC} = 115,40 \text{ pm}, r_{CC} = 138,90 \text{ pm}$
$\text{CH}_3\text{CN}$	$C_{3v}, r_{CN} = 115,70 \text{ pm}, r_{CC} = 145,80 \text{ pm}, r_{CH} = 110,40 \text{ pm},$ $\theta_{HCC} = 109,50^\circ$
$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	$T_d, r_{NC} = 149,40 \text{ pm}, r_{CH} = 108,00 \text{ pm}, \theta_{CCH} = 109,4712^\circ$
CO	$C_{\infty v}, r_{CO} = 112,80 \text{ pm}$
$\text{CO}_2$	$D_{\infty h}, r_{CO} = 116,20 \text{ pm}$
$\text{H}_2\text{CO}$	$C_{2v}, r_{CO} = 120,80 \text{ pm}, r_{CH} = 111,60 \text{ pm}, \theta_{HCO} = 121,75 \text{ pm}$
$\text{CH}_3\text{F}$	$C_{3v}, r_{CH} = 107,58 \text{ pm}, r_{CF} = 141,60 \text{ pm}, \theta_{HCF} = 108,041^\circ$
$\text{NH}_2^-$	$C_{2v}, r_{NH} = 102,00 \text{ pm}, \theta_{HNH} = 103,00^\circ$
$\text{NH}_3$	$C_{3v}, r_{NH} = 101,00 \text{ pm}, \theta_{HNH} = 112,09^\circ$
$\text{NH}_4^+$	$T_d, r_{NH} = 100,00 \text{ pm}$
$\text{N}_2$	$D_{\infty h}, r_{NN} = 109,40 \text{ pm}$
$\text{OH}^-$	$C_{\infty v}, r_{OH} = 94,00 \text{ pm}$
$\text{H}_2\text{O}$	$C_{2v}, r_{OH} = 96,00 \text{ pm}, \theta_{HOH} = 104,50^\circ$
$\text{H}_3\text{O}^+$	$C_{3v}, r_{OH} = 96,00 \text{ pm}, \theta_{HOH} = 112,09^\circ$
$\text{O}_2$	$D_{\infty h}, r_{OO} = 121,60 \text{ pm}$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$C_2, r_{HO} = 95,00 \text{ pm}, r_{OO} = 147,50 \text{ pm}, \theta_{HOH} = 94,80^\circ,$ $\theta_{HOOH} = 119,80^\circ$
$\text{H}_2\text{OHOH}_2^+$	$C_{2h}, r_{HO} = 94,97 \text{ pm}, r_{OH'} = 118,53 \text{ pm}, \theta_{HOH} = 107,96^\circ,$ $\theta_{HOH'} = 110,48^\circ$
$\text{F}^-$	$K_h$
F	$K_h$
HF	$C_{\infty v}, r_{HF} = 96,00 \text{ pm}$
$\text{H}_2\text{F}^+$	$C_{2v}, r_{HF} = 95,00 \text{ pm}, \theta_{HOH} = 126,40^\circ$
$\text{F}_2$	$D_{\infty h}, r_{FF} = 139,68 \text{ pm}$
$\text{FHF}^-$	$D_{\infty h}, r_{FH} = 112,00 \text{ pm}$
Ne	$K_h$
$\text{NeH}^+$	$C_{\infty v}, r_{NeH} = 102,00 \text{ pm}$

## REFERÊNCIAS

1. Rembold, S. B.; Pastoriza, M. G.; Bruzual, G. *A&A* **2005**, *436*, 57.
2. Taylor, B. K.; Newman, P. R. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8770.
3. Clark, T. *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* **2000**, *530*, 1.
4. Panas, I. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 171.
5. Ruelle, F.; Gonzalez, C.; Octavio, A. *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* **2001**, *537*, 17.
6. Primera, J. R.; Romero, M.; Sánchez, M.; Sierraalta, A.; Ruelle, F. *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* **1999**, *469*, 177.
7. Pople, J.; Beveridge, D. L. *Approximate Molecular-Orbital Theory*; McGraw-Hill: New York, 1970.
8. Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899.
9. Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4907.
10. Dewar, M. J. S.; McKee, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5231.
11. Dewar, M. J. S.; Rzepa, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 58.
12. Dewar, M. J. S.; Rzepa, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 777.
13. Dewar, M. J. S.; Rzepa, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 784.
14. Dewar, M. J. S.; Zoebish, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
15. Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209.
16. Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221.
17. Thiel, W.; Voityuk, A. A. *Theor. Chim. Acta* **1992**, *81*, 391.

18. Thiel, W. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 616.
19. Thiel, W.; Voityuk, A. A. *J. Mol. Struct.* **1994**, *313*, 141.
20. Thiel, W.; Voityuk, A. A. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *44*, 807.
21. Ridley, J.; Zerner, M. C. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *32*, 111.
22. Zerner, M. C.; Loew, G. H.; Kirchner, R. F.; Mueller-Westerhoff, U. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 589.
23. Weber, W.; Thiel, W. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *103*, 495.
24. Field, M. J.; Bash, P. A.; Karplus, M. J. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 700.
25. Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19357.
26. Kuhn, H. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1198.
27. Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397.
28. Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2745.
29. Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2474.
30. Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2780.
31. Hoffmann, R. *Tetrahedron* **1966**, *22*, 521.
32. Hoffmann, R. *Tetrahedron* **1966**, *22*, 539.
33. Wolfsberg, M.; Helmholz, L. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 837.
34. Langlet, J.; Vanderme, H. *Theor. Chim. Acta* **1971**, *21*, 410.
35. Langlet, J.; Gilbert, M.; Malrieu, J. P. *Theor. Chim. Acta* **1971**, *22*, 80.
36. Langlet, J. *Theor. Chim. Acta* **1972**, *27*, 223.
37. Langlet, J.; Malrieu, J. P. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *30*, 59.
38. Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, S129.
39. Pople, J. A.; Beveridge, D. L.; Dobosh, P. A. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2026.
40. Kotzian, M.; Roesch, N.; Zerner, M. C. *Theor. Chim. Acta* **1992**, *81*, 201.
41. Bingham, R. C.; Dewar, M. J. S.; Lo, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1285.

42. Bingham, R. C.; Dewar, M. J. S.; Lo, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1294.
43. Bingham, R. C.; Dewar, M. J. S.; Lo, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1302.
44. Bingham, R. C.; Dewar, M. J. S.; Lo, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1307.
45. Dewar, M. J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1311.
46. Dewar, M. J. S. *Science* **1975**, *187*, 1037.
47. Burstein, K. Y.; Isaev, A. N. *Theor. Chim. Acta* **1984**, *64*, 397.
48. Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1413.
49. Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1420.
50. Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1425.
51. Winget, P.; Selçuki, C.; Horn, A. H. C.; Martin, B.; Clark, T. *J. Mol. Model.* **2003**, disponível na rede.
52. Voityuk, A. A.; Roesch, N. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4089.
53. (a) <http://www.wavefun.com/>; (b) <http://kripto.qui.ub.es/rbosque/PM3tm.html>.
54. <http://www.cachesoftware.com/mopac/index.shtml>.
55. Dewar, M. J. S.; Jie, C.; Yu, J. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5003.
56. Dewar, M. J. S.; Jie, C.; Yu, J. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 7393.
57. Repasky, M. P.; Chandrasekhar, J.; Jorgensen, W. L. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 498.
58. Repasky, M. P.; Chandrasekhar, J.; Jorgensen, W. L. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1601.
59. Halgren, T. A.; Lipscomb, W. N. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 1569.
60. Marynick, D. S.; Lipscomb, W. N. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1982**, *79*, 1341.
61. Weber, W. Tese de PhD. Universität Zürich, 1996.
62. Kolb, M.; Thiel, W. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 775.
63. Kolb, M.; Thiel, W. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 37.
64. Thiel, W. *QCPE Bull.* **1982**, *2*, 63.
65. Voityuk, A. A. *Zh. Strukt. Khim.* **1987**, *28*, 128.



66. Davis, L. P.; Guidry, R. M.; Williams, J. R.; Dewar, M. J. S.; Rzepa, H. S. *J. Comput. Chem.* **1981**, *2*, 433.
67. Dewar, M. J. S.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P.; Friedheim, J.; Grady, G. L. *Organometallics* **1986**, *5*, 375.
68. Dewar, M. J. S.; McKee, M. L.; Rzepa, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3607.
69. Dewar, M. J. S.; Reynolds, C. H. *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 140.
70. Dewar, M. J. S.; Rzepa, H. S. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 158.
71. Havlas, Z.; Nick, S.; Bock, H. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *44*, 449.
72. Bliznyuk, A. A.; Voityuk, A. A. *Zh. Struk. Khim.* **1988**, *29*, 156.
73. Dewar, M. J. S.; Merz, Jr., K. M. *Organometallics* **1986**, *5*, 1494.
74. Dewar, M. J. S.; Grady, G. L.; Healy, E. F. *Organometallics* **1987**, *6*, 186.
75. Dewar, M. J. S.; Healy, E. F. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 542.
76. Dewar, M. J. S.; Grady, G. L.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6771.
77. Dewar, M. J. S.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 358.
78. Dewar, M. J. S.; Grady, G. L.; Merz, Jr., K. M.; Stewart, J. J. P. *Organometallics* **1985**, *4*, 1964.
79. Dewar, M. J. S.; Holloway, M. K.; Grady, G. L.; Stewart, J. J. P. *Organometallics* **1985**, *4*, 1973.
80. Hutter, M. C.; Reimers, J. R.; Rush, N. S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8080.
81. Brothers, E. N.; Merz, Jr., K. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2779.
82. Dewar, M. J. S.; Jie, C.; Zoebish, E. G. *Organometallics* **1988**, *7*, 513.
83. Dewar, M. J. S.; Zoebish, E. G. *THEOCHEM* **1988**, *180*, 1.
84. Dewar, M. J. S.; Holder, A. J. *Organometallics* **1990**, *9*, 508.
85. Dewar, M. J. S.; Jie, C. *Organometallics* **1987**, *6*, 1486.
86. Dewar, M. J. S.; Jie, C. *THEOCHEM* **1989**, *187*, 1.
87. Dewar, M. J. S.; Yuan, Y. C. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3881.

88. Dewar, M. J. S.; Merz, Jr., K. M. *Organometallics* **1988**, *7*, 522.
89. Dewar, M. J. S.; Jie, C. *Organometallics* **1989**, *8*, 1544.
90. Dewar, M. J. S.; Healy, E. F.; Kuhn, D. R.; Holder, A. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 431.
91. Dewar, M. J. S.; Jie, C. *Organometallics* **1989**, *8*, 1547.
92. Anders, E.; Koch, R.; Freunsch, P. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1301.
93. Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 320.
94. Yu, J.; Hehre, W. J. *Wavefunction*, Irvine, CA, 1995.
95. Åsbrink, L.; Fridth, C.; Lindholm, E. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 63.
96. Åsbrink, L.; Fridth, C.; Lindholm, E. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 69.
97. Åsbrink, L.; Fridth, C.; Lindholm, E. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 72.
98. Fridth, C.; Lindholm, L. Å. E. *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *15*, 282.
99. Åsbrink, L.; Fridth, C.; Lindholm, E. . In *Chemical Spectroscopy and Photochemistry in the Vacuum-Ultraviolet*; Sandorfy, C.; Ausloos, P.; Robin, M. B., Eds.; Reidel: Dordrecht, 1974.
100. Chong, D. P. *Theor. Chim. Acta* **1979**, *51*, 55.
101. de Bruijn, S. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 76.
102. de Bruijn, S. *Theor. Chim. Acta* **1979**, *50*, 313.
103. Åsbrink, L.; Fridth, C.; Lindholm, E.; de Bruijn, S. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *66*, 411.
104. Åsbrink, L.; Fridth, C.; Lindholm, E.; de Bruijn, S.; Chong, D. P. *Phys. Scripta* **1980**, *22*, 475.
105. Lindholm, E.; Lundqvist, S. *Phys. Scripta* **1985**, *32*, 220.
106. Lindholm, E.; Åsbrink, L.; Manne, R. *Phys. Scripta* **1983**, *28*, 377.
107. Lindholm, E.; Åsbrink, L. *Molecular Orbitals and their Energies, Studied by the Semiempirical HAM Method*; volume 38 of *Lecture Notes in Chemistry* Springer-Verlag: Berlin, 1985.
108. Åsbrink, L. *Phys. Scripta* **1983**, *28*, 394.

109. Takahata, Y.; Hara, T.; Narita, S.; Shibuya, T. *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* **1998**, *431*, 219.
110. Takahata, Y. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 282.
111. Weinhold, F.; Carpenter, J. E. *J. Molec. Struct.* **1988**, *165*, 189.
112. Cook, D. B.; Hollis, P. C.; McWeeny, R. *Mol. Phys.* **1967**, *13*, 553.
113. Koch, W. *J. Naturforsch. A Phys. Sci.* **1993**, *48*, 819.
114. Winget, P.; Selçuki, C.; Horn, A. H. C.; Martin, B.; Clark, T. *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *110*, 254.
115. Kollmar, C. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *269*, 215.
116. Tu, Y.; Jacobson, S. P.; Laaksonen, A. *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 3009.
117. Filatov, M. J.; Gritsenko, O. V.; Zhidomirov, G. M. *Theor. Chim. Acta* **1987**, *72*, 211.
118. Coffey, P.; Jug, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7575.
119. Nanda, D. N.; Jug, K. *Theor. Chim. Acta* **1980**, *57*, 95.
120. Jug, K.; Iffert, R.; Schulz, J. *Int. J. Quantum Chem.* **1987**, *32*, 265.
121. Zerner, M. C. Semiempirical Molecular Orbital Methods. In *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 2; Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., Eds.; VCH: New York, 1991.
122. Alcamí, M.; De Paz, J. L. G.; Yanez, M. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 468.
123. Bernal-Uruchurtu, M. I.; Ruiz-López, M. F. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 118.
124. Jug, K.; Geudtner, G. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 639.
125. Sherer, E. C.; York, D. M.; Cramer, C. J. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 57.
126. van Mourik, T.; Gdanitz, R. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9620.
127. Laschuk, E. F.; Martins, M. M.; Evangelisti, S. *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, *95*, 303.
128. Kumar, A.; Meath, W. J. *Mol. Phys.* **1992**, *75*, 311.
129. Kumar, A.; Meath, W. J. *Chem. Phys.* **1994**, *189*, 467.

130. Kumar, A.; Meath, W. J.; Bundgen, P.; Thakkar, A. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 4927.
131. McDowell, S. A. C.; Meath, W. J. *Mol. Phys.* **1997**, *90*, 713.
132. Stone, A. J. *The Theory of Intermolecular Forces*; Clarendon: Oxford, 1996.
133. Williams, G. J.; Stone, A. J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 4620.
134. Dehez, F.; Chipot, C.; Millot, C.; Ángyán, J. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *338*, 180.
135. Stone, A. J. *Mol. Phys.* **1985**, *56*, 1065.
136. Rinaldi, D.; Rivail, J.-L. *Theor. Chim. Acta* **1974**, *32*, 57.
137. Rivail, J.-L.; Carter, A. *Mol. Phys.* **1978**, *36*, 1085.
138. Schürer, G.; Gedeck, P.; Gottschalk, M.; Clark, T. *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *75*, 17.
139. Martin, B.; Gedeck, P.; Clark, T. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *77*, 473.
140. London, F. *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 8.
141. Elstner, M.; Hobza, P.; Frauenheim, T.; Suhai, S.; Kaxiras, E. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5149.
142. Chase Jr., M. W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *9*, 1.
143. Pilcher, G. . In *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Vol. 1; Hartly, F. R., Ed.; Wiley: New York, 1990.
144. Muenow, D. W.; Uy, O. M.; Margrave, J. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 3459.
145. Hicks, M. G.; Thiel, W. *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 213.
146. Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *Molecular Electronic-Structure Theory*; Wiley: Chichester, 2000.
147. Mok, D. K. W.; Neumann, R.; Handy, N. C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6225.
148. Hylleraas, E. *Z. Phys.* **1929**, *54*, 347.
149. Kutzelnigg, W. *Theor. Chim. Acta* **1985**, *68*, 445.
150. Klopper, W.; Kutzelnigg, W. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *134*, 17.
151. Kutzelnigg, W.; Klopper, W. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1985.

152. Müller, H.; Kutzelnigg, W.; Noga, J. *Mol. Phys.* **1997**, *92*, 535.
153. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
154. Bartlett, R. J. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1697.
155. Boys, S. F. *Proc. Roy. Soc. A* **1969**, *309*, 195.
156. Boys, S. F.; Handy, N. C. *Proc. Roy. Soc. A* **1969**, *310*, 43.
157. Boys, S. F.; Handy, N. C. *Proc. Roy. Soc. A* **1969**, *310*, 63.
158. Boys, S. F.; Handy, N. C. *Proc. Roy. Soc. A* **1969**, *311*, 309.
159. Essén, H. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *30*, 89.
160. Blomquist, J.; Essén, H. *Chem. Phys.* **1987**, *112*, 173.
161. Roos, B. O.; Jaszunski, M. S. *Theor. Chim. Acta* **1987**, *71*, 375.
162. Reynolds, G.; Martinez, T. J.; Carter, E. A. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6455.
163. Hampel, C.; Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 6286.
164. Schütz, M.; Hetzer, G.; Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5691.
165. Moffit, W. *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **1951**, *210*, 224.
166. Sinanoğlu, O.; Pamuk, H. Ö. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5435.
167. Pamuk, H. Ö. *Theor. Chim. Acta* **1972**, *28*, 85.
168. Pamuk, H. Ö. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7948.
169. Lievin, J.; Breulet, J.; Verhaegen, G. *Theor. Chim. Acta* **1981**, *60*, 339.
170. Lievin, J.; Breulet, J.; Clercq, P.; Metz, J.-Y. *Theor. Chim. Acta* **1982**, *61*, 513.
171. Breulet, J.; Lievin, J. *Theor. Chim. Acta* **1982**, *61*, 59.
172. Metz, J.-Y.; Lievin, J. *Theor. Chim. Acta* **1983**, *62*, 195.
173. Rościszewski, K. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *58*, 471.
174. Clementi, E.; Corongiu, G. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 335.
175. Clementi, E.; Corongiu, G. *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* **2001**, *543*, 39.
176. Bytautas, L.; Ruedenberg, K. *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 757.

177. Maksić, Z. B.; Barić, D.; Petanjek, I. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10873.
178. Smith, D. M.; Barić, D.; Maksić, Z. B. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3474.
179. Barić, D.; Maksić, Z. B. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1612.
180. Valderrama, E.; Mercero, J. M.; Ugalde, J. M. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2001**, *34*, 275.
181. Valderrama, E.; Fradera, X.; Ugalde, J. M. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 1987.
182. Krylov, A. I. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *338*, 375.
183. Koslowski, A.; Beck, M. E.; Thiel, W. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 714.
184. Bosanac, S.; Randic, M. *JCP* **1972**, *56*, 337.
185. Jones, H. W. *Phys. Rev. A* **1984**, *30*, 1.
186. Rico, J. F.; López, R.; Ramírez, G. *JCP* **1989**, *91*, 4204.
187. Rico, J. F.; López, R.; Ramírez, G. *JCP* **1989**, *91*, 4213.
188. Rico, J. F.; López, R.; Ramírez, G. *JCP* **1991**, *94*, 5032.
189. Rico, J. F.; López, R.; Ramírez, G. *JCP* **1992**, *97*, 7613.
190. Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 89.
191. Rico, J. F.; López, R.; Aguado, A.; Ema, I.; Ramírez, G. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1284.
192. Rico, J. F.; López, R.; Aguado, A.; Ema, I.; Ramírez, G. *Int. J. Quantum Chem.* **2001**, *81*, 148.
193. Rico, J. F.; López, R.; Ramírez, G.; Ema, I. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1655.
194. Rüdénberg, K. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1433.
195. Mulliken, R. S. *J. Chim. Phys.* **1949**, *46*, 500.
196. Mulliken, R. S. *J. Chim. Phys.* **1949**, *46*, 521.
197. Ayed, O.; Bernard, E.; Silvi, B. *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* **1986**, *135*, 159.
198. Koch, W. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *76*, 148.
199. Sklar, A. L. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 990.
200. Huzinaga, S. *J. Phys. Soc. Japan* **1958**, *13*, 1189.

201. Cizek, J. *Mol. Phys.* **1963**, *6*, 20.
202. Harris, F. E.; Rein, R. *Theor. Chim. Acta* **1966**, *6*, 73.
203. Barker, R. S.; Eyring, H.; Thorne, C. J.; Baker, D. A. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 699.
204. Löwdin, P. O. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 374.
205. Niukkanen, A. W.; Gribov, L. A. *Theor. Chim. Acta* **1983**, *62*, 461.
206. Maslov, I. V.; Homeier, H. H. H.; Steinborn, E. O. *Int. J. Quantum Chem.* **1995**, *55*, 9.
207. Rico, J. F.; López, R.; Ramírez, G.; Ema, I. *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* **1998**, *433*, 7.
208. Steinborn, E. O.; Homeier, H. H. H.; Rico, J. F.; Ema, I.; López, R.; Ramírez, G. *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* **1999**, *490*, 201.
209. Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657.
210. Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *52*, 2769.
211. Frisch, M. J. *et al.* Gaussian 98, Revision A.9, 1998 Gaussian, Inc.
212. Laschuk, E. F.; Livotto, P. R. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12146.
213. Klopper, W. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 481.
214. Helgaker, T.; Klopper, W.; Koch, H.; Noga, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9639.
215. Chuang, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *103*, 651.
216. Halkier, A.; Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Klopper, W.; Koch, H.; Olsen, J.; Wilson, A. K. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 243.
217. Halkier, A.; Helgaker, T.; Klopper, W.; Jørgensen, P.; Császár, A. G. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 385.
218. Huh, S. B.; Lee, J. S. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3035.
219. Park, S. Y.; Huh, S. B.; Lee, J. S. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2002**, *586*, 81.
220. Truhlar, D. G. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 45.
221. Valeev, E. F.; Allen, W. D.; Hernandez, R.; Sherril, C. D.; Schaefer, III, H. F. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8594.

222. Varandas, A. J. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8880.
223. Park, S. Y.; Lee, J. S. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5389.
224. Klopper, W. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 761.
225. Gdanitz, R. J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5145.
226. Feller, D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6104.
227. Feller, D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7059.
228. Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095.
229. Dunning, Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
230. Peterson, K. A.; Woon, D. E.; Dunning, Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7410.
231. Wilson, A.; van Mourik, T.; Dunning, Jr., T. H. *J. Molec. Struct.: THEOCHEM* **1997**, *388*, 339.
232. Wilson, A.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7667.
233. Woon, D. E.; Dunning, Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
234. Woon, D. E.; Dunning, Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2975.
235. Halkier, A.; Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Klopper, W.; Olsen, J. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302*, 437.
236. Helgaker, T. *et al.* Dalton, a molecular electronic structure program, Release 1.2, 2001.



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)