

Universidade Federal do Espírito Santo
Departamento de Física

**Bases gaussianas geradas com os métodos
Monte Carlo Simulated Annealing e Particle
Swarm Optimization**

Thiago Mello dos Reis

Universidade Federal do Espírito Santo
Departamento de Física

Os métodos Monte Carlo Simulated Annealing e Particle Swarm Optimization e o processo de geração de bases gaussianas atômicas

Thiago Mello dos Reis

Tese realizada sob a orientação do Prof. Antônio Canal Neto, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física, na área de concentração em Física Atômica e Molecular.

Vitória, dezembro de 2016.

Dedicatória

Aos meus pais.

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador e ao professor Mauro Cesar Martins Campos pela dedicação durante a realização deste trabalho. Agradeço também aos meus familiares e amigos.

A convicção nos leva à lugares que jamais serão encontrados por rotas de esperança.

Thiago Mello dos Reis

Resumo

Os métodos Monte Carlo *Simulated Annealing* e *Particle Swarm Optimization* foram utilizados na geração de bases Gaussianas adaptadas para os átomos de H ao Ar , no estado fundamental. Um estudo sobre a eficiência e a confiabilidade de cada um dos métodos foi realizado. Para analisar a confiabilidade dos métodos propostos, fez-se um estudo específico envolvendo um conjunto teste de 15 átomos, a saber: N , Mg , Al , Cl , Ti , Ni , Br , Sr , Ru , Pd , Sb , Cs , Ir , Tl , At . Inicialmente, o método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado foi aplicado para gerar bases adaptadas usadas como ponto de partida para a geração de novas bases Gaussianas. Posteriormente, os métodos Monte Carlo *Simulated Annealing* e *Particle Swarm Optimization* foram desenvolvidos em estudos paralelos, porém seguindo o mesmo procedimento, a fim de termos a possibilidade de compará-los ao final do estudo. Previamente à efetiva aplicação dos métodos desenvolvidos, ambos foram calibrados visando definir os melhores parâmetros para os algoritmos utilizados; estudos sobre esquemas de resfriamento (para o método Monte Carlo *Simulated Annealing*) e quantidade de partículas do enxame (para o método *Particle Swarm Optimization*), além do número total de passos para os algoritmos foram feitos. Após esta etapa de calibração, os dois métodos foram aplicados, juntamente com o princípio variacional, à função de onda Hartree-Fock para a obtenção de bases Gaussianas totalmente otimizadas. Em seguida, as bases foram contraídas tendo-se em vista a menor perda de energia observada, preconizando a contração dos expoentes mais internos. As duas últimas etapas do procedimento da geração das bases foram a inclusão de funções de polarização e funções difusas, respectivamente. Estes procedimentos foram feitos utilizando os métodos desenvolvidos neste trabalho através de cálculos a nível MP2. Os conjuntos de base gerados neste trabalho foram utilizados para cálculos práticos em sistemas atômicos e moleculares e os resultados foram comparados com resultados obtidos

a partir de conjuntos de base similares relevantes na literatura. Verificamos que, para um mesmo nível de eficiência computacional entre os métodos Monte Carlo *Simulated Annealing* e *Particle Swarm Optimization*, há uma pequena diferença de eficácia entre eles, de modo que o método Monte Carlo *Simulated Annealing* apresentou resultados ligeiramente melhores para os cálculos performados. Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho com os correspondentes encontrados na literatura, observamos valores numericamente comparáveis para as propriedades estudadas, todavia os métodos propostos neste trabalho são significativamente mais eficientes, sendo possível o estabelecimento de um único conjunto de passos nos algoritmos para diferentes sistemas atômicos. Ademais, verificamos que a etapa específica, referente a otimização proposta neste trabalho, é eficaz na tarefa de localizar o mínimo global das funções atômicas a nível de teoria HF. Estudos mais detalhados são necessários para constatar a real relação acerca da eficácia observada para os dois métodos propostos neste trabalho. O método *Particle Swarm Optimization* apresenta uma série de parâmetros que não tiveram sua influência checada neste trabalho. O fato dos métodos desenvolvidos neste trabalho terem sido construídos sobre bases Dupla Zeta não implica em restrição de generalidade, de tal sorte que estes métodos estão prontamente aptos para a aplicação no desenvolvimento de conjuntos de base gaussianas no ambiente atômico para conjuntos de base de qualidade variadas.

Abstract

The Monte Carlo Simulated Annealing and Particle Swarm Optimization methods were used to generate adapted Gaussian basis set for the atoms from H to Ar , in the ground state. A study about the efficiency and the reliability of each method was performed. In order to check the reliability of the proposed methods, we perform a specific study considering a training set of 15 atoms, namely: N , Mg , Al , Cl , Ti , Ni , Br , Sr , Ru , Pd , Sb , Cs , Ir , Tl , At . First of all, the Improved Generator Coordinate Hartree-Fock Method was applied to generate adapted basis which was used as start point to generate new Gaussian basis sets. After that, the Monte Carlo Simulated Annealing and Particle Swarm Optimization methods were developed from parallel studies, however following the same procedure so as we could have the possibility to compare them. Previously applying of the developed methods we perform some calibrations in order to define the values of the parameters of the algorithms; we perform studies about annealing schedules (for the Monte Carlo Simulated Annealing method), the total of swarm's particle (for the Particle Swarm Optimization method), and the total of steps for each algorithm. After the calibration procedure, both methods were applied, with the variational principle, to the Hartree-Fock wave function to give us the fully optimized Gaussian basis sets. Next, the basis sets were contracted by considering the lowest total energy loss, prioritizing the contraction of the most internal exponents. The last two steps of our procedure were the addition of polarized and diffuse functions, respectively. These procedures were performed by using the methods which we developed in this work through calculations to the MP2 level. The basis sets that have been generated in this work were used in some atomic and molecular calculations; we compare such results with relevant results from literature. We verified that, if we consider the same computational efficiency for both Monte Carlo Simulated Annealing and Particle Swarm Optimization methods, there is a

small difference between them as regards the accuracy, so that by using the Monte Carlo Simulated Annealing method we obtain best results. When we compare the results of this work with those from literature we note similar results for the properties that were studied, however the proposed methods in this work are more efficient, and we can define a single total numbers of steps for the algorithms even though we are treating with different atomic systems. In addition, we verify that the proposed methods in this work are more accurate than other similar methods presented in the literature, in the task of finding the global minima of the uncontracted basis sets to HF level of theory. It will be necessary to perform additional studies to check the real relationship between the accuracy of the methods. We do not verify the influence of several parameters of the Particle Swarm Optimization algorithm in this work. The fact that the developed methods in this work have been constructed through Double Zeta basis does not prevent them to be used for larger basis sets, the two methods are able to be applied to generate Gaussian basis sets in the atomic environment for Gaussian basis sets with different qualities.

Abreviaturas

5Z *Quintuple Zeta*

ACO *Ant Colony Optimization*

ANO *Atomic Natural Orbitals*

BBPSO *Bare-Bones Particle Swarm Optimization*

CGTO *Contracted Gaussian-Type Orbitals*

CAS-SCF *Complete Active Space Self Consistent Field*

CC *Coupled Cluster*

CI *Configuration Interaction*

DOGBS *Double-Optimized Gaussian Basis Set*

DMC *Diffusion Monte Carlo*

DZ *Double Zeta*

DZP *Double Zeta plus Polarization*

GA *Genetic Algorithm*

GCHF *Coordinate Generator Hartree-Fock*

GTF *Gaussian-Type Function*

GTO *Gaussian-Type Orbitals*

HF *Hartree-Fock*

IGCHF *Improved Generator Coordinate Hartree-Fock*

ID *Integral Discretization*

LCAO *Linear Combination of Atomic Orbitals*

MBPT *Many Body Perturbation Theory*

MC *Monte Carlo*

MCSA *Monte Carlo Simulated Annealing*

MP2 *Second Order Moller-Plesset*

PGTO *Primitive Gaussian-Type Orbitals*
PIMC *Path-Integral Monte Carlo*
PSO *Particle Swarm Optimization*
QZ *Quadruple Zeta*
RHF *Restricted Hartree-Fock*
ROHF *Restricted Open-Shell Hartree-Fock*
SA *Simulated Annealing*
SAA *Simulated Annealing Algorithm*
SCF *Self Consistent Field*
SOGBS *Single-Optimized Gaussian Basis Set*
STF *Slater-Type Function*
STO *Slater-Type Orbitals*
TOGBS *Triple-Optimized Gaussian Basis Set*
TZ *Triple Zeta*
TZ2P *Triple Zeta plus Double Polarization*
UHF *Unrestricted Hartree-Fock*
VDZ *Valence Double Zeta*
VMC *Variational Monte Carlo*

Lista de Tabelas

6.1	Resultados de energia ROHF (em Hartree) obtidas com o esquema de resfriamento T_0 , equação (6.1), durante a calibração do método MCSA.	55
6.2	Resultados de energia ROHF (em Hartree) obtidos com o esquema de resfriamento expresso por T_1 , equação (6.2), durante a calibração do método MCSA.	55
6.3	Resultados de energia ROHF (em Hartree) obtidos com o esquema de resfriamento expresso por T_2 , equação (6.3), durante a calibração do método MCSA.	56
6.4	Resultados de energia ROHF (em Hartree) obtidos com o esquema de resfriamento expresso por T_3 , equação (6.4), durante a calibração do método MCSA.	56
6.5	Resultados dos testes dos esquemas de resfriamento para o método MCSA.	57
6.6	Versões do PSO testadas para a calibração do algoritmo.	59
6.7	Resultados de energia ROHF (em Hartree) obtidos com a versão 1 do método PSO.	60
6.8	Resultados de energia ROHF (em Hartree) obtidos com a versão 2 do método PSO.	60
6.9	Resultados de energia ROHF (em Hartree) obtidos com a versão 2 do método PSO.	60
6.10	Resultados dos testes de calibração do algoritmo PSO.	61
7.1	Energias ROHF iniciais (em Hartree) dos sistemas estudados.	63
7.2	Energias (em Hartree) da amostra do 2º período da Tabela Periódica, obtidas com o método MCSA.	64

7.3	Energias (em Hartree) das amostras do 3° período da Tabela Periódica obtidas com o método MCSA.	65
7.4	Energias (em Hartree) das amostras do 4° período da Tabela Periódica obtidas com o método MCSA.	66
7.5	Energias (em Hartree) das amostras do 5° período da Tabela Periódica obtidas com o método MCSA.	67
7.6	Energias (em Hartree) das amostras do 6° período da Tabela Periódica obtidas com o método MCSA.	68
7.7	Energias (em Hartree) dos átomos otimizados uma única vez através do método MCSA.	69
7.8	Esquemas de contração escolhidos para as bases gaussianas geradas pelo método MCSA.	70
7.9	Resultados de energia (em Hartree) obtidos com os conjuntos de base MCSA-DZP, DZP e cc-pVDZ.	72
7.10	Correções de 2° ordem para a energia ROHF, E2, em hartree obtidas para os conjuntos base MCSA-DZP e DZP.	73
7.11	Energias (em Hartree) da amostra do 2° período da Tabela Periódica obtidas com o método PSO.	74
7.12	Energias (em Hartree) das amostras do 3° período da Tabela Periódica obtidas com o método PSO.	75
7.13	Energias (em Hartree) das amostras do 4° período da Tabela Periódica obtidas com o método PSO.	76
7.14	Energias (em Hartree) das amostras do 5° período da Tabela Periódica obtidas com o método PSO.	77
7.15	Energias (em Hartree) das amostras do 6° período da Tabela Periódica obtidas com o método PSO.	78
7.16	Energias (em Hartree) dos átomos otimizados uma única vez através do método PSO.	78
7.17	Esquemas de contração escolhidos após a otimização dos expoentes iniciais pelo método PSO.	79

7.18	Resultados de energia (em Hartree) obtidos com os conjuntos de base PSO-DZP, DZP e cc-pVDZ.	80
7.19	Correções de 2° ordem para a energia ROHF, E2 em hartree, para os conjuntos de base PSO-DZP e DZP.	82
7.20	Análise estatística para as 20 otimizações dos métodos MCSA e PSO.	83
7.21	Desvios relativos obtidos para as otimizações iniciais considerando os conjuntos de base não contraídos.	95
7.22	Desvios relativos obtidos para os cálculos atômicos considerando os conjuntos contraídos e com funções de polarização.	96
7.23	Desvios relativos (multiplicados por 10^{-1}) obtidos para os cálculos moleculares considerando os conjuntos de base aumentados com funções difusas.	97
A.1	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo H.	102
A.2	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo He.	103
A.3	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Li.	103
A.4	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Be.	104
A.5	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo B.	104
A.6	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo C.	105
A.7	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo N.	105
A.8	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo O.	105
A.9	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo F.	106
A.10	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Ne.	106
A.11	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Na.	107
A.12	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Mg.	107
A.13	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Al.	108
A.14	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Si.	108
A.15	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo P.	109
A.16	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo S.	110
A.17	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Cl.	110
A.18	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Ar.	111
A.19	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Ti.	111
A.20	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Ni.	112

A.21	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Br.	112
A.22	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Sr.	113
A.23	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Ru.	114
A.24	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Pd.	115
A.25	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Sb.	116
A.26	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Cs.	117
A.27	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Ir.	118
A.28	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Tl.	119
A.29	Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo At.	120
A.30	Expoentes para aumentar os conjunto de base MCSA-DZP.	121
B.1	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo H.	122
B.2	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo He.	122
B.3	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo Li.	123
B.4	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo Be.	124
B.5	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo B.	124
B.6	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo C.	125
B.7	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo N.	125
B.8	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo O.	126
B.9	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo F.	126
B.10	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo Ne.	127
B.11	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo Na.	127
B.12	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo Mg.	128
B.13	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo Al.	128
B.14	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo Si.	129
B.15	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo P.	130
B.16	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo S.	130
B.17	Conjunto de base PSO-DZP para o átomo Cl.	131
B.18	Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Ar.	131
B.19	Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Ti.	132
B.20	Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Ni.	132
B.21	Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Br.	133

B.22	Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Sr.	133
B.23	Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Ru.	134
B.24	Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Pd.	135
B.25	Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Sb.	136
B.26	Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Cs.	137
B.27	Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Ir.	138
B.28	Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Tl.	139
B.29	Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo At.	140
B.30	Expoentes para aumentar os conjunto de base PSO-DZP.	141
C.1	Lista dos 106 sistemas moleculares estudados	142
D.1	Energias de correlação obtidas para cada conjunto de base estudado a nível de teoria CCSD.	146
D.2	Energias de correlação obtidas para cada conjunto de base estudado a nível de teoria MP2.	150

Lista de Figuras

2.1	Representação de uma molécula diatômica.	9
2.2	Função $h(x)$ a ser maximizada.	15
3.1	Topologia de comunicação das partículas do PSO.	25
4.1	Exemplos de esquemas de ocupação para os modelos RHF, ROHF e UHF.	28
6.1	Resumo da metodologia utilizada neste trabalho.	52
6.2	Esquemas de resfriamento testados durante a calibração do método MCSA.	54
7.1	Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo N.	84
7.2	Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Mg.	84
7.3	Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Al.	85
7.4	Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Cl.	85
7.5	Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Ti.	85
7.6	Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Ni.	86
7.7	Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Br.	86
7.8	Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Sr.	86
7.9	Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Ru.	87
7.10	Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Pd.	87
7.11	Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Sb.	87
7.12	Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Cs.	88
7.13	Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Ir.	88
7.14	Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Tl.	88
7.15	Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo At.	89
7.16	Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo N.	90

7.17	Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Mg.	90
7.18	Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Al.	90
7.19	Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Cl.	91
7.20	Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Ti.	91
7.21	Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Ni.	91
7.22	Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Br.	92
7.23	Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Sr.	92
7.24	Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Ru.	92
7.25	Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Pd.	93
7.26	Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Sb.	93
7.27	Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Cs.	93
7.28	Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Ir.	94
7.29	Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Tl.	94
7.30	Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo At.	94

Sumário

Resumo	iv
Abstract	vi
Abreviaturas	viii
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Figuras	xvi
1 Introdução	1
2 Método Monte Carlo	8
2.1 Visão geral do método	8
2.2 Geração de números aleatórios	10
2.2.1 Simulação uniforme	10
2.3 Otimização Monte Carlo	12
2.3.1 Um caso básico de exploração estocástica	14
2.3.2 Métodos gradiente	16
3 Métodos estocásticos para geração de bases gaussianas	18
3.1 Método Simulated Annealing	18
3.2 Método Particle Swarm Optimization	22
4 Métodos aproximativos da Mecânica Quântica	26
4.1 Métodos Hartree-Fock	26
4.1.1 Sistemas de camada aberta	27

4.1.2	Método Coordenada Geradora Hartree-Fock	30
4.1.3	Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado	31
4.2	Teoria de perturbação	32
4.2.1	Teoria de perturbação de Moller-Plesset	37
5	Conjuntos de base	41
5.1	Classificação de conjuntos de base	43
5.2	Conjuntos de bases Iguamente Temperadas e Bem Temperadas	46
5.3	Conjuntos de base contraídas	47
6	Metodologia	51
6.1	Calibração do método MCSA	53
6.2	Calibração do método PSO	59
7	Resultados e discussões	62
7.1	Resultados obtidos com o método MCSA	63
7.2	Resultados obtidos com o método PSO	74
7.3	Discussões	83
8	Conclusão	100
	Apêndices	101
A	Bases geradas neste trabalho através do método Monte Carlo Simulated Annealing	102
B	Bases geradas neste trabalho através do método Particle Swarm Optimization	122
C	Sistemas moleculares	142
D	Resultados obtidos para os cálculos moleculares	146
	Referências Bibliográficas	154

Capítulo 1

Introdução

O uso efetivo dos métodos Monte Carlo (MC) como uma ferramenta de pesquisa decorre dos trabalhos sobre bomba atômica durante a segunda guerra mundial. Tais trabalhos envolveram uma simulação direta de problemas probabilísticos relacionados à difusão de nêutrons em materiais físeis. A abordagem estatística que o pesquisador Stan Ulam sugeriu a John von Neumann permitiu a estimativa da taxa de multiplicação de nêutrons nas armas nucleares que estavam sendo desenvolvidas na época [61]. Atualmente, métodos MC são utilizados como ferramenta no auxílio à pesquisa nos mais variados campos, entre os quais podemos citar: desenho de reator nuclear, cromodinâmica quântica, terapia de câncer por radiação, fluxo de tráfego, evolução estelar, sistemas de muitos corpos interagentes e econometria [99]. Em torno de 1948, Fermi, Metropolis e Ulam obtiveram estimativas para autovalores da equação de Schroedinger via MC [61]. A contribuição de Ulam foi a de reconhecer o potencial dos computadores eletrônicos recém inventados para automatizar as amostragens. Junto com John von Neuman e Nicholas Metropolis no Projeto Manhattan, desenvolveu algoritmos para a implementação do método. Ulam e Metropolis publicaram o primeiro artigo sobre o método de MC em 1949 [59].

Há basicamente dois tipos de métodos: determinísticos e estocásticos. Soluções por métodos determinísticos advém de um sistema de equações diferenciais ordinárias, ou parciais, o qual é determinado a partir do processo físico estudado. A discretização numérica das variáveis da função que descreve o fenômeno sob análise é a essência desse procedimento. O método estocástico constitui-se em uma simulação governada pelas leis de probabilidade e estatística que descrevem o fenômeno em pauta. MC é um método

estocástico que se baseia numa sequência de números aleatórios para realizar a simulação. Por volta de 1970, o recente desenvolvimento da teoria da complexidade computacional forneceu uma lógica mais precisa e persuasiva para o emprego do método de MC [61].

O método MC é amplamente utilizado pela comunidade científica [25]. Sua abrangência é significativa; Matemática, Física, Química e Biologia são exemplos de algumas das ciências que o utilizam. Este método tipicamente considera alguma distribuição de probabilidades e o uso da amostra obtida para estimar uma propriedade de interesse.

Na década de 80 do século passado teve origem um método conhecido como MC quântico. Este método utiliza as técnicas já conhecidas do método MC porém destina-se ao cálculo de propriedades quânticas de sistemas atômicos e moleculares. Com a técnica do MC quântico pode-se encontrar, de maneira rápida e eficaz, propriedades de sistemas quânticos na temperatura zero absoluto. Exemplos simples de sistemas já estudados: poço de potencial quadrado infinito, partícula num oscilador harmônico simples, átomo de hidrogênio, molécula de hidrogênio ionizada e molécula de hidrogênio. Aplicações mais recentes têm mostrado o potencial do método MC quântico [2], [62]. O método Monte Carlo de Integral de Caminho (*Path-Integral Monte Carlo* - PIMC) permite encontrar propriedades do sistema a temperaturas não-nulas [31]. Dentre os sistemas analisados sob esta ótica temos alguns casos simples como o oscilador harmônico unidimensional e tridimensional, o átomo de hidrogênio e, além disso, moléculas diatômicas modeladas por um potencial de interação interatômico conhecido como potencial Lennard-Jones [83].

Uma ramificação do método de MC quântico é o Monte Carlo de Difusão (*Diffusion Monte Carlo* - DMC) o qual baseia-se na solução da equação de Schroedinger dependente do tempo através de um processo de difusão. Ótimos valores foram obtidos no cálculo de energias de ionização de valência e camada interna para moléculas simples, de tal sorte que é possível esperar bons resultados para sistemas de maior complexidade [90].

As técnicas MC ainda são aplicadas ao cálculo de valores esperados dos estados fundamentais de energia. Tal uso visa otimizar o valor esperado da energia através do ajuste de uma função de onda em um tipo variacional de abordagem, portanto, métodos que usam essa técnica são chamados de Monte Carlo Variacional (*Variational Monte Carlo* - VMC) [94].

O Arrefecimento Simulado (*Simulated Annealing* - SA) tem sua origem na analogia

entre o processo físico do resfriamento de um metal em estado de fusão e o problema de otimização. Baseados no algoritmo de Metropolis [60], Kirkpatrick e colaboradores [51] apresentaram o Monte Carlo *Simulated Annealing* (MCSA) mostrando similaridades entre os campos da mecânica estatística e otimização combinatória. A mecânica estatística é a disciplina central da física da matéria condensada que estuda as propriedades agregadas de um conjunto elevado de átomos existentes em um líquido ou sólido. Como o número de átomos é da ordem de 10^{23} por centímetro cúbico, somente as características mais prováveis do sistema em equilíbrio térmico serão observadas em experimentos. Isto é caracterizado pelas propriedades médias e pequenas flutuações em torno das mesmas. Cada configuração é definida por um conjunto de posições atômicas $\{r_i\}$ e afetadas pela probabilidade de Boltzmann $\exp[-E(r_i)/k_B T]$, onde $E(r_i)$ é a energia da configuração, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura [89]. Uma questão fundamental na mecânica estatística é saber o que acontece ao sistema em baixas temperaturas, se o mesmo permanece em estado líquido ou se solidifica e, neste caso, se atinge uma configuração cristalina ou se transforma em vidro. Isto está relacionado diretamente com a energia interna do material. Baixas temperaturas não são condições suficientes para garantir que baixos níveis de energia interna sejam atingidos. Experimentos que levam a baixos níveis de energia interna do material são baseados em um arrefecimento cuidadoso, ou seja, numa redução bem lenta da temperatura desde o estado de fusão do material, que vai resultar numa estrutura cristalina pura. Se não for feito assim os cristais resultantes terão muitos defeitos ou a substância pode se transformar em um vidro, que possui uma estrutura ótima apenas localmente. Este processo de obtenção de um estado de baixa energia é simulado para a solução de um problema de otimização [89].

Um campo da computação, que tem produzido métodos de grande valia para a ciência e a tecnologia é a computação biologicamente inspirada [11]. O comportamento da natureza têm servido de inspiração para a elaboração de algoritmos cada vez mais utilizados; dentre os quais destacamos: Algoritmo Genético (*Genetic Algorithm* - GA) [58], otimização de colônia de formigas (*Ant Colony Optimization* - ACO) [23], otimização via enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization* - PSO) [48], e uma interessante variação do PSO; o BBPSO (*Bare-bones Particle Swarm Optimization* - BBPSO) [49].

Dentre estes métodos, destacamos aqueles que compõem um ramo específico dos cha-

mados “algoritmos inteligentes”; os algoritmos ACO e PSO consistem os dois sub-campos dominantes no paradigma da “inteligência coletiva” [29]. O sub-campo ACO investiga algoritmos probabilísticos inspirados no comportamento natural das formigas; o sub-campo PSO investiga algoritmos probabilísticos inspirados no agrupamento e capacidade de aprendizagem das entidades. A inteligência coletiva surge através da cooperação de um grande número de agentes homogêneos no ambiente. Exemplos incluem cardume de peixes, bando de pássaros e como já destacado, colônia de formigas. Tal inteligência é descentralizada, auto-organizável e distribuída em todo um ambiente. Na natureza, tais sistemas são comumente usados para resolver problemas tais como busca por comida, fuga de predadores, reposicionamento de uma colônia, etc. A informação é tipicamente armazenada por todos os agentes homogêneos participantes do processo específico, ou é armazenada ou comunicada através do próprio ambiente; como no caso dos feromônios em formigas, dança nas abelhas e aproximação constante em peixes e pássaros [14]. O método PSO tem sido amplamente utilizado [74], [85], [68], [44]. Aplicações cada vez mais diversificadas se apresentam; medicina [20] e sustentabilidade energética [87] são alguns exemplos. A flexibilidade do procedimento no que se refere à adaptação a problemas específicos, torna o método bastante atrativo. Modelos híbridos do método são frequentemente utilizados visando-se soluções alternativas para certa classe de problemas [35].

Historicamente, o método de Hartree representa o primeiro método que utiliza um procedimento numérico iterativo para cálculos de estrutura eletrônica [37]. Sendo o precursor do método Hartree-Fock (HF), estamos falando sobre o ponto de partida dos principais métodos de estrutura eletrônica ditos *ab initio*. Mesmo suas aplicações restringindo-se à átomos, as ideias contidas na teoria são de grande importância para toda a química quântica. O método de Hartree possui um grande valor didático, tendo-se em conta quatro aspectos: pode ser apresentado como simplesmente mais um caso do problema de uma partícula se movendo sob a ação de uma força central, problema este que é fundamental na resolução da equação de Schroedinger para os átomos hidrogenóides; pode ser conectado a alguns resultados simples da eletrostática, o que pode ajudar a aproximar o ensino de Física e o de Química; o significado físico do conceito de orbitais atômicos, no âmbito de um ambiente multieletrônico; a quebra da degenerescência dos orbitais atômicos de diferentes números quânticos l , como resultado da repulsão intereletrônica [64].

Slater [88] e Fock [32], melhoraram a aproximação inicial de Hartree que continha três aproximações drásticas: *i*) considera o movimento eletrônico completamente descorrelacionado, ou seja, o movimento de um elétron não depende dos demais $N - 1$ elétrons; *ii*) considera os elétrons distinguíveis; *iii*) não considera a antissimetria com relação à troca das coordenadas de duas partículas. Os trabalhos de Slater e Fock incluíram o spin eletrônico e tornaram a função totalmente antissimétrica, condição garantida através do uso do determinante de Slater. Alguns anos mais tarde, Roothaan [80], aprimorou o processo inicial de Fock e Slater, de 1930, quando escreveu as funções de HF em termos funções de base conhecidas. Em 1954 Pople [75] considerou orbitais moleculares diferentes para as funções de spins α e β e Roothaan, em 1960, [81] introduziu o método Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta (*Restricted Open-Shell Hartree-Fock* - ROHF), no qual considera que as funções de camada aberta possuam as seguintes especificações: a função de onda total é, em geral, uma soma de vários produtos antissimetrizados, cada um dos quais contém um núcleo de camada fechada duplamente ocupado, e uma camada aberta parcialmente ocupada; além disso, o valor esperado da energia é a soma da energia da camada fechada, a energia da camada aberta e a energia da interação entre camada fechada e aberta [81].

Ao se considerar o problema de dois elétrons através dos métodos HF, despreza-se parte da energia total do sistema; a energia de correlação eletrônica [56]. Existem vários métodos, chamados de “pós-HF”, cujo objetivo é a obtenção de uma função de onda mais rigorosa. O método pós-HF conceitualmente mais simples é o CI (*Configuration Interaction* - CI). Basicamente, o método CI envolve a escolha de um conjunto de base de spin-orbitais ortonormais, a consideração de todos os determinantes de Slater que podem ser formados, a utilização das regras de Slater para obter os elementos de matriz, e por fim, a resolução das equações seculares para encontrar os níveis de energia e coeficientes da expansão. A desvantagem deste método é o tempo de convergência; tipicamente elevado [67]. Uma classe importante de métodos pós-HF é a dos métodos multiconfiguracionais; o método multiconfiguracional de campo auto-consistente (*Multi-Configuration Self Consistent Field* - MCSCF) e o método de espaço ativo completo de campo auto-consistente (*Complete Active Space Self Consistent Field* - CAS-SCF) são exemplos de destaque. O método CC (*Coupled Cluster* - CC) é também bastante utilizado. A ideia básica en-

volve tratar um sistema de muitos elétrons separando-o em vários aglomerados (“clusters”) de poucos elétrons. Calcula-se as interações entre os elétrons do mesmo aglomerado, e depois as interações entre elétrons de diferentes aglomerados [67]. Destacamos algumas aproximações dentro do método CC; CCD [8], CCSD [8] e CCSDT [70]. A teoria de perturbação de muitos corpos (*Many Body Perturbation Theory* - MBPT) é um importante método pós-HF. Métodos variacionais tais como quaisquer formas de CI truncados têm a desvantagem de convergir muito lentamente. Em vez de tentar-se otimizar a função de onda, pode-se fixar uma função de ordem zero apropriada e calcular as correções da energia em segunda, terceira ordem, etc. O tratamento a partir da teoria de perturbação considera um hamiltoniano para o sistema que pode ser visto como uma composição; uma porção não perturbada somada à parte perturbada [56]. A Teoria de perturbação envolve um procedimento sistemático para obter soluções aproximadas para este novo hamiltoniano. A partir destas considerações, desenvolvem-se expressões para as correções de primeira, segunda ordem, etc. A expansão perturbativa converge rapidamente se; (i) a perturbação for muito pequena em comparação ao hamiltoniano de ordem zero (não perturbado) e (ii) a função de ordem zero for próxima da real. Por isso é importante o bom conhecimento dos modelos em pauta [67].

Neste trabalho aplicamos os métodos MCSA e PSO para minimizar a energia ROHF atômica total durante o processo de geração de bases Gaussianas atômicas para um conjunto de átomos da Tabela Periódica. Ao todo, tratamos 15 sistemas atômicos aleatoriamente escolhidos. Às bases gaussianas totalmente adaptadas construídas foram incluídas funções de polarização e funções difusas. Por fim, aplicamos as bases geradas neste trabalho à cálculos moleculares simples.

No capítulo 2 é feita uma breve introdução às técnicas MC. O capítulo 3 apresenta os aspectos teóricos dos métodos estocásticos utilizados neste trabalho, a saber, métodos MCSA e PSO. O capítulo 4 expõe os métodos HF, por nós utilizados, de forma sucinta bem como os princípios fundamentais da teoria de perturbação em sistemas de muitos corpos. O capítulo 5 trata dos diversos tipos de conjuntos de base; a ideia é fornecer suporte teórico para a compreensão das funções de onda consideradas. O capítulo 6 apresenta a metodologia utilizada neste trabalho. No capítulo 7, exporemos os resultados de cálculos teóricos que realizamos neste trabalho e faremos uma discussão completa dos

dados obtidos. O capítulo 8 contém as conclusões do nosso estudo bem como sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Método Monte Carlo

Neste capítulo exporemos os aspectos teóricos acerca do método MC. Esta discussão se faz necessária pois elucidará algumas considerações dos capítulos posteriores, além de introduzir o vocabulário pertinente.

2.1 Visão geral do método

O nome do método foi inspirado no interesse pelo pôquer de alguns dos pesquisadores que trabalharam no projeto Manhattan. A capital de Mônaco, conhecida como capital mundial dos jogos de azar deu nome ao referido método.

Em suma, pode-se dizer que MC é um método estatístico usado em simulações estocásticas que fornece soluções aproximadas para uma variedade de problemas matemáticos via experimentos estatísticos de amostragem. O método se aplica à problemas que possuam, ou não, estrutura probabilística intrínseca. Usualmente, encontramos muitas aplicações em computação numérica, principalmente na resolução de integrais [82].

A Mecânica Estatística nos mostra que dada uma distribuição de probabilidade $P(s)$, definida para os estados microscópicos acessíveis s do sistema, pode-se encontrar o valor médio de uma propriedade g desse sistema em equilíbrio termodinâmico através da função de partição Z [78]

$$Z = \sum_s \exp[-\beta H(s)], \quad (2.1)$$

sendo $\beta = \frac{1}{k_B T}$. O valor médio da grandeza g é;

$$\bar{g} = \sum_s P(s)g(s), \quad (2.2)$$

sendo a probabilidade dada por

$$P(s) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta H(s)]. \quad (2.3)$$

Nas equações 2.1 e 2.3 a forma do hamiltoniano $H(s)$ depende do grau de degenerescência dos estados considerados. Ao gerarmos os estados s_1, \dots, s_N do sistema via probabilidade $P(s)$, o valor médio de g pode ser calculado a partir de [78]

$$\bar{g} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N g(s_j) \quad (2.4)$$

ou seja, para valores maiores de N teremos médias mais acuradas.

Para determinar esses estados faz-se um procedimento de Markov considerando que a probabilidade estática (ou estacionária) é, exatamente, $P(s)$. Sem entrar em muitos detalhes, é suficiente expor que a probabilidade $P(s)$ deve se relacionar com os elementos de uma matriz estocástica de uma forma específica. A matriz estocástica pode ser obtida a partir de vários algoritmos, entre eles o de Metropolis-Hastings, que é o principal método de simulação baseado nas cadeias de Markov [82].

Tornando os termos mais próximos com os do presente trabalho, a técnica MC é claramente ilustrada com o seguinte exemplo prático: [41]

A figura 2.1 mostra uma molécula diatômica composta dos átomos A e B cujos raios são R_A e R_B , respectivamente. O volume da molécula AB será determinado. Iniciamos calculando o volume da molécula A ; ou seja, $V_A = \frac{4}{3}\pi R_A^3$. O volume total da molécula é obtido quando somamos ao volume V_A o volume de B que não é dividido com o átomo A . Portanto, temos que ter o cuidado de não contar o volume da região X duas vezes.

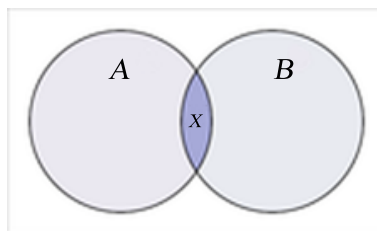


Figura 2.1: Representação de uma molécula diatômica.

Pode-se atacar o problema criando uma grade regular cúbica de lado $2R_B$, em volta de B , e analisar quais pontos estão dentro de B excluindo aqueles que estão na região X e fora de B . Com efeito, temos uma simples relação que fornece a contribuição para o volume oriunda da molécula B . De outra forma, podemos envolver o átomo B com um cubo imaginário de lado $2R_B$ e escolher pontos aleatoriamente dentro do cubo. Para cada ponto, examinamos sua localização. Se ele estiver fora do átomo B , ou mesmo na região X , o ponto é rejeitado. Caso contrário, o ponto é adicionado a lista de pontos bem sucedidos (pontos de interesse). Uma proporcionalidade simples entre o número de pontos bem sucedidos e o total de números tentados fornece o volume desejado. Há algoritmos específicos que apresentam soluções alternativas para este problema [41].

2.2 Geração de números aleatórios

Métodos de simulação são frequentemente baseados na produção de variáveis aleatórias (independentes, em princípio) que são dadas de acordo com uma distribuição f que não é, a priori, conhecida de forma explícita. Para discutirmos um pouco sobre o que são números aleatórios e como produzir variáveis randômicas, usaremos um exemplo específico, exibido na seção seguinte.

2.2.1 Simulação uniforme

O paradoxo lógico¹ associado com a geração de “números aleatórios” é o problema da produção de uma sequência determinística de valores no intervalo $[0, 1]$, por exemplo. Sem o desejo de entrar na discussão filosófica acerca da possibilidade da reprodução da realidade, destacaremos que existem métodos que usam processos completamente determinísticos para produzir uma sequência aleatória no seguinte sentido: Tendo sido gerado (X_1, \dots, X_n) , o conhecimento de X_n ou de (X_1, \dots, X_n) não transmite nenhum conhecimento do valor de X_{n+1} se a função de transformação não for avaliada. Claro que, dado X_0 e a função de transformação, a amostra (X_1, \dots, X_n) é sempre a mesma. Assim, a

¹Para o qual Von Neumann escreveu em 1951: “Qualquer um que considere métodos aritméticos de reprodução de dígitos aleatórios está, é claro, em um estado de pecado. Como dito várias vezes, não existe algo como um número aleatório - existem somente métodos de produção de números aleatórios, e um procedimento aritmético rigoroso, claramente, não é tal método”.

“pseudo-aleatoriedade” produzida por essas técnicas é limitada visto que duas amostras, (X_1, \dots, X_n) e (Y_1, \dots, Y_n) produzidas pelo algoritmo não serão independentes, nem identicamente distribuídas, e nem comparáveis em qualquer sentido probabilístico. De forma que é importante ter em mente que: A validade de um gerador de números aleatórios é baseada em uma única amostra X_1, \dots, X_n quando n tende a infinito ($n \rightarrow +\infty$) e não em réplicas $(X_{11}, \dots, X_{1n}), (X_{21}, \dots, X_{2n}), \dots (X_{k1}, \dots, X_{kn})$, onde n está fixado e k tende a infinito [82]. De fato, a distribuição dessas sequências depende somente da maneira na qual os valores iniciais $X_{r1} (1 \leq r \leq k)$ foram gerados.

Considerando essas limitações introduz-se uma definição operacional que evita as dificuldades da distinção filosófica entre um algoritmo determinístico e a reprodução de um fenômeno aleatório.

Um gerador de números pseudo-aleatórios uniformes é um algoritmo no qual, partindo de um valor inicial u_0 e uma transformação D , produz uma sequência $(u_i) = (D^i(u_0))$ de valores em $[0, 1]$. Para todo n , os valores (u_1, \dots, u_n) reproduzem o comportamento de uma amostra independente e igualmente distribuída² (V_1, \dots, V_n) de variáveis aleatórias uniformes quando comparada através de conjuntos de testes padrão [82].

Essa definição é funcional, no sentido de que um algoritmo que gera números aleatórios é aceitável se ele não é rejeitado por um conjunto de testes.

A noção de que um sistema determinístico pode imitar um fenômeno aleatório pode também sugerir o uso de modelos caóticos para criar geradores de números aleatórios. Esses modelos, os quais resultam em estruturas determinísticas complexas são baseados em sistemas dinâmicos da forma $X_{n+1} = D(X_n)$ os quais são muito sensíveis à condição inicial X_0 .

A função logística $D_\alpha(x) = \alpha x(1 - x)$ produz, para alguns valores de $\alpha \in [3, 57; 4, 00]$, configurações caóticas. Em particular, o valor $\alpha = 4,00$ fornece

²Uma amostra aleatória de n elementos de uma população é representada pelas variáveis aleatórias X_1, X_2, \dots, X_n , onde cada X_i , com $i = 1, 2, \dots, n$ representa um elemento da amostra. Se X_i e X_j são independentes e possuem mesma função de probabilidade (ou função densidade de probabilidade), para todo $i \neq j$, dizemos que os elementos da amostra são independentes e igualmente distribuídos (i.i.d).

uma sequência (X_n) em $[0, 1]$ que, teoricamente, tem o mesmo comportamento que uma sequência de números aleatórios (ou variáveis aleatórias) dados de acordo com a distribuição *arcsen* com densidade $\frac{1}{\pi\sqrt{x(1-x)}}$. Embora a distribuição limite (também chamada de distribuição estacionária) associada com um sistema dinâmico $X_{n+1} = D(X_n)$ seja, às vezes, definida e bem conhecida, as peculiaridades caóticas do sistema não garantem comportamento aceitável (no sentido probabilístico) do gerador associado [82].

Estes são os conhecimentos imprescindíveis para a compreensão de geradores de números “pseudo-aleatórios”, como o algoritmo Kiss³. Números aleatórios com uma distribuição não-uniforme são obtidos, usualmente, a partir de um gerador uniforme. Thijssen [94] fornece um estudo matematicamente completo sobre simulação não-uniforme.

2.3 Otimização Monte Carlo

Numa otimização MC, as variáveis aleatórias, produzidas por processos determinísticos, são usadas para a criação de técnicas estocásticas para que determinada função objetivo localize mínimos ou máximos. Um problema do tipo

$$\max\{h(\theta)\}, \tag{2.5}$$

sendo que a variável θ pertence a um domínio Θ ($\theta \in \Theta$), pode ser abordado através de um método determinístico ou estocástico; depende do tratamento dado a função h no processo de maximização⁴.

Ao se utilizar de métodos numéricos determinísticos, as propriedades analíticas da função alvo (concavidade, suavidade, limites, etc.) são frequentemente fundamentais. Para a abordagem de simulação, a preocupação com a função h é, primordialmente, sob uma ótica probabilística. Obviamente, essa dicotomia (probabilístico e determinístico) é um pouco artificial, visto que existem simulações em que a interpretação probabilística de h não é usada [82]. Não obstante, o uso das propriedades analíticas de h desempenha um papel de menor importância na abordagem via simulação.

³O nome é um acrônimo que diz “Keep it simple, stupid!”

⁴Note que a equação (2.5) também engloba um processo de minimização quando consideramos a função $-h$.

Historicamente, os métodos numéricos sobrepujam os de simulação em alguns aspectos, mas os métodos de simulação tem conquistado destaque devido a relaxação (eliminação) de vínculos tanto sobre a regularidade do domínio Θ como sobre a função h . É claro, pode existir uma abordagem numérica alternativa que forneça uma solução exata para 2.5, o que raramente é alcançado por um algoritmo estocástico, porém a simulação tem a vantagem de ignorar os passos preliminares na elaboração de um algoritmo bem como o estudo das condições de regularidade de h [82].

Temos dois importantes tratamentos dentro da otimização MC. O primeiro refere-se a uma abordagem exploratória, na qual o objetivo é otimizar a função h descrevendo completamente o seu intervalo. As propriedades de h desempenham um papel menor aqui, com o aspecto MC mais estreitamente ligado à exploração de todo o espaço Θ , ainda que, por exemplo, a inclinação de h possa ser usada para acelerar a exploração. A segunda abordagem é baseada em uma aproximação probabilística de h e é uma etapa preliminar para a otimização. Nela, o MC explora as propriedades probabilísticas da função h para chegar a uma aproximação aceitável, e há uma preocupação menor com a exploração de Θ [82]. Apesar de tratarmos essas abordagens separadamente, não é impossível que elas possam estar combinadas em certo problema. Geyer também faz distinção entre as duas abordagens, porém ele considera somente a segunda abordagem como uma “Otimização Monte Carlo” [36].

Antes de discutirmos a exploração estocástica, será interessante ilustrar um caso determinístico.

Problemas de integração e otimização podem ser resolvidos a partir de métodos determinísticos. Aqui, exemplificaremos um processo de otimização bastante prático e conhecido.

Quando objetiva-se resolver uma equação do tipo $f(x) = 0$, uma abordagem comum é usar um algoritmo de Newton-Raphson [4], o qual é um método numérico determinístico que produz uma sequência x_n tal que

$$x_{n+1} = x_n - \left(\frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{x=x_n} \right)^{-1} f(x). \quad (2.6)$$

A sequência determinada pela equação (2.6) é mantida até haver estabilidade em torno de uma solução de $f(x) = 0$. Problemas de otimização associados à suaves F são baseados nessa técnica, usando a equação $\nabla F(x) = 0$, em que ∇F denota o gradiente de F , ou

seja; o vetor das derivadas de F . Quando a otimização envolve um vínculo $G(x) = 0$, F é substituída por uma forma Lagrangeana $F(x) - \lambda G(x)$, na qual λ é usado para satisfazer o vínculo. As técnicas correspondentes são os métodos de gradiente, de modo que a sequência x_n é tal que

$$x_{n+1} = x_n - (\nabla \nabla^t F)^{-1}(x_n) \nabla F(x), \quad (2.7)$$

sendo que a notação $\nabla \nabla^t F$ denota a matriz das segundas derivadas de F .

Como uma ilustração simples do algoritmo de Newton-Raphson, podemos encontrar a raiz quadrada de um número. Se estamos interessados em determinar a raiz quadrada do número b , devemos resolver a equação

$$f(x) = x^2 - b = 0.$$

a aplicação da equação (2.6) resulta nas iterações

$$x^{(j+1)} = x^{(j)} - \frac{f(x^{(j)})}{f'(x^{(j)})} = x^{(j)} - \frac{x^{(j)2} - b}{2x^{(j)}} = \frac{1}{2} \left(x^{(j)} + \frac{b}{x^{(j)}} \right), \quad (2.8)$$

a partir desse algoritmo obtemos rápida convergência para a solução correta a partir de diferentes pontos de partida [82].

2.3.1 Um caso básico de exploração estocástica

Há casos em que o método de exploração é particularmente apropriado. Primeiro, se Θ é limitado ⁵, uma primeira abordagem para resolver 2.5 é simular a partir de uma distribuição uniforme sobre Θ ; $u_1, \dots, u_m \approx U_\Theta$, e usar a aproximação $h_m^* = \max(h(u_1), \dots, h(u_m))$. Esse método é convergente (quando m vai para ∞), mas pode ser muito lento visto que nenhuma particularidade específica de h é levada em conta. Outras distribuições além da uniforme, que possivelmente podem ser relacionadas a h podem ser melhores.

Ilustramos a seguir um exemplo de maximização através de um procedimento MC:

Seja $h(x) = [\cos(50x) + \sin(20x)]^2$, a qual é exibida na figura 2.2.

⁵Caso não seja, pode-se construir um domínio limitado a partir de um ilimitado via reparametrização.

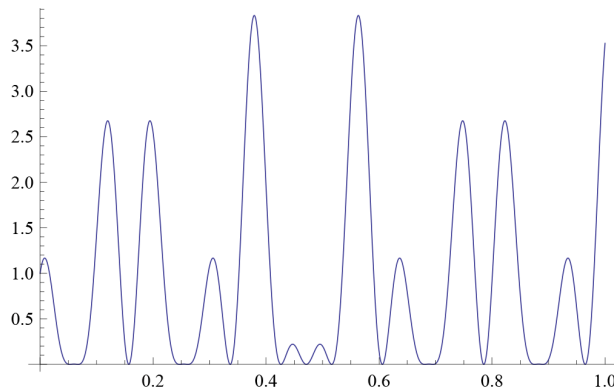


Figura 2.2: Função $h(x)$ a ser maximizada.

Já que a função é definida em um intervalo limitado, simularemos $u_1, \dots, u_m \approx U(0, 1)$, e usaremos a aproximação $h_m^* = \max(h(u_1), \dots, h(u_m))$. Os resultados são excelentes! O gráfico da dispersão, com 5000 $U(0, 1)$ aleatórias tem a forma da figura 2.2, após avaliarmos a função nesses pontos. O máximo obtido via MC é 3,832; que concorda perfeitamente com o “verdadeiro máximo” [82].

Mesmo com esse bom resultado, deve ser enfatizado que trata-se, apenas, de um exemplo simples, e esse método pode ser dispendioso em muitas situações. Contudo, o exemplo ilustra o fato de que para problemas de poucas dimensões, se a avaliação da função é rápida, esse método é uma escolha razoável.

Um outro procedimento que pode ser mais factível em alguns casos, consiste em relacionar h com uma distribuição de probabilidade. Por exemplo, se h é positivo e se

$$\int_{\Theta} h(\theta) d\theta < +\infty, \quad (2.9)$$

a solução de 2.5 torna-se encontrar os modos da densidade h . Mais geralmente, se essas condições não são satisfeitas, então, podemos transformar $h(\theta)$ em outra função $H(\theta)$ que satisfaça as seguintes condições [82]:

1. A função H deve ser não negativa, satisfazendo $\int H < \infty$.
2. As soluções para 2.5 são as que maximizam $H(\theta)$ em Θ .

Por exemplo, podemos tomar

$$H(\theta) = \exp(h(\theta)/T), \quad (2.10)$$

ou então

$$H(\theta) = \exp(h(\theta)/T)/(1 + \exp(h(\theta)/T)), \quad (2.11)$$

e escolher T para acelerar a convergência ou evitar máximos locais (como no método MCSA que discutiremos adiante). Quando o problema é expresso em termos estatísticos, torna-se natural gerar uma amostra $(\theta_1, \dots, \theta_m)$ a partir de h (ou H) e aplicar um método de estimativa (ou simplesmente comparar os $h(\theta_i)$'s). Em alguns casos, pode ser mais útil decompor $h(\theta)$ em $h(\theta) = h_1(\theta)h_2(\theta)$ e simular a partir de h_1 [82].

2.3.2 Métodos gradiente

O método de Gradiente é uma abordagem determinística para o problema representado pela equação (2.5). Ele produz uma sequência (θ_j) que converge para a solução exata de 2.5, θ^* , quando o domínio $\Theta \subset \mathfrak{R}^d$ e a função $(-h)$ são ambos convexos [82]. A sequência (θ_j) é construída recursivamente através de

$$\theta_{j+1} = \theta_j + \alpha_j \nabla h(\theta_j), \quad (2.12)$$

válido $\forall \alpha > 0$, e onde ∇h é o gradiente de h . Para várias escolhas da sequência (α_j) o algoritmo converge para o (único) máximo.

Em configurações mais gerais (quando a função ou o espaço é menos regular), a equação (2.12) pode ser modificada por perturbações estocásticas para novamente atingir a convergência. Uma dessas modificações estocásticas é escolher uma segunda sequência (β_j) para definir a cadeia (α_j) por [82],

$$\theta_{j+1} = \theta_j + \frac{\alpha_j}{2\beta_j} \Delta h(\theta_j, \beta_j \zeta_j). \quad (2.13)$$

As variáveis ζ_j são uniformemente distribuídas sobre a esfera unitária $\|\zeta\| = 1$ e $\Delta h(x, y) = h(x + y) - h(x - y)$ se aproxima de $2\|y\|\nabla h(x)$. Em contraste com a abordagem determinística, esse método não caminha necessariamente ao longo da inclinação

mais acentuada em θ_j , mas essa propriedade é as vezes um "extra"no sentido de que ela pode evitar o aprisionamento em máximos locais ou em pontos de sela de h .

A convergência de (θ_j) para a solução θ^* depende da escolha de (α_j) e (β_j) . Cabe observar que (θ_j) pode ser encarada como uma cadeia de Markov não-homogênea, a qual converge quase certamente para um dado valor. O estudo dessas cadeias é muito complicado dada a sua constante mudança de núcleos de transição [99].

Capítulo 3

Métodos estocásticos para geração de bases gaussianas

Neste capítulo apresentamos os dois métodos estocásticos utilizados neste trabalho para geração de bases gaussianas.

3.1 Método Simulated Annealing

O algoritmo SA foi introduzido por Metropolis e colaboradores [60] para minimizar uma função sobre um conjunto finito com tamanho muito grande, mas ele também se aplica à otimização sobre um conjunto contínuo e para simulação. O algoritmo SA é utilizado em problemas de otimização de diversos tipos; tanto no campo científico [79] bem como em problemas associados à tecnologia industrial [97].

O nome do algoritmo é oriundo da metalurgia: um metal manufaturado por decréscimos lentos de temperatura (annealing) “é mais forte” do que um metal manufaturado por um decréscimo rápido de temperatura. Para problemas tratados pela Física, a função a ser minimizada é a energia total do sistema e o fator de variância, T , do método, é chamado de temperatura. As diversas áreas do conhecimento adaptam nomenclaturas específicas para o parâmetro T de acordo com o problema sob análise [82].

A ideia fundamental dos métodos SA é que uma mudança de escala, chamada *temperatura*, permite que se mova mais rapidamente sobre a superfície da função h para maximizar

$-h$, ou seja, para minimizar a *energia* (no caso de um problema físico). Portanto, a mudança na escala, evita, parcialmente, a atração para máximos locais. Dado um parâmetro de temperatura $T > 0$, uma amostra $\theta_1^T, \theta_2^T, \dots$ é gerada a partir da distribuição e pode ser usada para chegar a um máximo aproximado de h . Quando T diminui na direção de 0, os valores simulados a partir dessa distribuição tornam-se concentrados em vizinhos mais estreitos dos máximos locais de h [99].

O fato de que essa abordagem tem um efeito moderador sobre a atração dos máximos locais de h torna-se mais aparente quando consideramos o método de simulação proposto por Metropolis e colaboradores [60]. Partindo de θ_0 , ζ (candidato a fornecer o melhor valor para a função h) é gerado a partir de uma distribuição uniforme sobre uma vizinhança $\Xi(\theta_0)$ de θ_0 ou, mais geralmente, a partir de uma distribuição com densidade $g(|\zeta - \theta_0|)$, e o novo valor de θ é gerado como segue [82]:

$$\theta_1 = \zeta \tag{3.1}$$

com probabilidade $\rho = \exp(\Delta h/T) \wedge 1$, e

$$\theta_1 = \theta_0 \tag{3.2}$$

com probabilidade $1 - \rho$. Sendo $\Delta h = h(\zeta) - h(\theta_0)$. Portanto, se $h(\zeta) \geq h(\theta_0)$, ζ é aceito com probabilidade 1; ou seja, θ_0 é sempre transformada em ζ . Por outro lado, se $h(\zeta) < h(\theta_0)$, ζ pode ainda ser aceito com probabilidade $\rho \neq 0$ e θ_0 é então transformado em ζ . Essa propriedade permite ao algoritmo escapar da atração de θ_0 se θ_0 é uma máximo local de h com uma probabilidade que depende da escolha da escala T , comparada com o intervalo da densidade g . Esse método é de fato um algoritmo de Metropolis [60].

Na implementação mais usual, o algoritmo SA modifica a temperatura T a cada iteração. Apresentamos o algoritmo a seguir na forma de pseudo-código.

Algoritmo Simulated Annealing (*Simulated Annealing Algorithm - SAA*)
[82].

1. *Simule* ζ *a partir de uma distribuição instrumental com densidade* $g(|\zeta - \theta_i|)$;

2. Aceite $\theta_{i+1} = \zeta$ com probabilidade $\rho_i = \exp(\Delta h_i/T_i) \wedge 1$; tome $\theta_{i+1} = \theta_i$ caso contrário
3. Atualize T_i para T_{i+1}

Usando esse algoritmo podemos, novamente, olhar para a função $h(x) = [\cos(50x) + \sin(20x)]^2$ (cujo gráfico é mostrado na figura 2.2). Usando o SAA, podemos localizar o máximo da função h . Usando, para este caso, o seguinte algoritmo específico [82]:

Na iteração t , o algoritmo está em $(x^{(t)}, h(x^{(t)}))$:

1. Simule $u \approx U(a_t, b_t)$ onde $a_t = \max(x^{(t)} - r, 0)$ e $b_t = \min(x^{(t)} + r, 1)$
2. Aceite $x^{(t+1)} = \min(\exp(\frac{h(u)-h(x^{(t)})}{T_t}), 1)$, tome $x^{(t+1)} = x^{(t)}$ caso contrário.
3. Atualize T_t para T_{t+1}

Para $r = 0,5$ e $T_t = 1/\log t$, os resultados dos algoritmos são muito satisfatórios. O caminho percorrido se direciona rapidamente para o máximo e permanece lá, oscilando entre os dois máximos de h (vale lembrar que h é simétrica em torno de $1/2$).

O valor de r controla o tamanho do intervalo em torno do ponto corrente (que pode ser truncado para permanecer em $(0,1)$) e o valor de T_t controla o resfriamento. Para diferentes valores de r e T o caminho exibirá diferentes propriedades.

Uma particularidade importante do SAA é que existe resultados de convergência no caso de espaços finitos. Algumas noções são normalmente usadas para impor restrições sobre a taxa de decrescimento de temperatura.

Definição: Dado um espaço de estado finito ϵ e uma função h para ser maximizada:

1. um estado $e_i \in \epsilon$ pode ser alcançado *na altitude*¹ \underline{h} a partir do estado $e_j \in \epsilon$ se existe uma sequência de estados e_1, \dots, e_n ligando e_i e e_j , de modo que $h(e_k) \geq \underline{h}$ para $k = 1, \dots, n$;

¹Aqui, altitude refere-se ao valor da função em certo ponto; a figura 2.2 contém uma função que exhibe essas diferentes altitudes mencionadas.

2. a altura de um máximo e_j , é o maior valor d_i tal que exista um estado e_j de modo que $h(e_j) > h(e_i)$ o qual pode ser alcançado na altitude $h(e_i) + d_i$ a partir de e_i

Portanto, $h(e_i) + d_i$, é a altitude da mais alta passagem ligando e_i e e_j através de uma sequência ótima (em particular, $h(e_i) + d_i$ pode ser maior do que a altitude da passagem mais próxima relacionando e_i e e_j). Por convenção, tomamos $d_i = -\infty$ se e_i é um máximo global. Se Λ denota o conjunto de máximos locais de E e $\underline{\Lambda}$ é o subconjunto de máximos globais de Λ temos o seguinte resultado [40]:

Considere um sistema no qual é possível ligar dois estados arbitrários por uma sequência finita de estados. Se, para todo $\underline{h} > 0$ e para todo par (e_i, e_j) , e_j pode ser alcançado na altitude \underline{h} a partir de e_j se, e somente se, e_j pode ser alcançado na altitude \underline{h} a partir de e_i , e se (T_i) diminui na direção de 0, a sequência (θ_i) definida pelo SAA satisfaz

$$\lim_{i \rightarrow -\infty} P(\theta_i \in \underline{\Lambda}) = 1$$

se e somente se

$$\sum_{i=1}^{\infty} \exp(-D/T_i) = +\infty,$$

com $D = \min\{d_i : e_i \in \Lambda - \underline{\Lambda}\}$.

Esse teorema fornece uma condição necessária e suficiente sobre a taxa de decrescimento da temperatura de modo que o SAA converge para o conjunto de máximos globais. Este continua a ser um resultado relativamente formal visto que D é, na prática, desconhecido. Por exemplo, se $T_i = \Gamma / \log i$, a convergência para o máximo global ocorre se, e somente se, $\Gamma \geq D$. Existem diversos estudos sobre taxas de decrescimento de temperatura no SAA, no qual esquemas de resfriamento de diversos tipos são propostos [95]. Por exemplo: em vez da taxa logarítmica anterior, uma taxa geométrica, $T_i = \alpha_i T_0$, em que $0 < \alpha < 1$, é também frequentemente adotada na prática, com a constante α calibrada no início do algoritmo de modo que a taxa de aceitação seja alta o suficiente no algoritmo de Metropolis [82].

O fato de que métodos aproximativos são necessários para problemas de otimização em espaços finitos pode soar um pouco artificial e desnecessário, mas os espaços envolvidos em alguns modelos podem ser muito grandes. Por exemplo, uma TV preto-e-branco com 256×256 pixels corresponde a um espaço de estados com cardinalidade $2^{256 \times 256} \cong 10^{20000}$. Do mesmo modo, a análise de sequências de DNA pode envolver 600 mil bases (A, C, G, ou T), a qual corresponde a espaços de estados de tamanho 4^{600000} [21]. No caso da geração de funções de bases Gaussianas para átomos das primeiras filas da tabela periódica, o espaço é da ordem de 10^{10N} estados para uma base com N funções Gaussianas.

Extensões dos métodos SA para o caso geral (contínuo) foram feitas. Doucet [24] fornece uma prova detalhada da convergência do SAA, bem como as condições suficientes sobre o esquema de resfriamento, na configuração dos modelos ocultos de Markov. Porém, apresentar esta prova seria fugir do escopo deste trabalho. Robert [82] fornece mais detalhes sobre o tema.

3.2 Método Particle Swarm Optimization

O método PSO pertence ao campo da inteligência coletiva, que é um sub-campo da inteligência computacional. O PSO está relacionado a outros algoritmos baseados em inteligência coletiva, como o ACO, e constitui-se como base para muitas variações de algoritmos. A otimização é inspirada no comportamento social de alguns animais, principalmente o forrageamento² como o agru observado em pássaros e a capacidade de aprendizagem observada em cardumes de peixes [14].

A ideia central para a formulação é imaginar um conjunto de partículas (ou entes) no enxame (ou coletivo qualquer) se deslocando através de um ambiente, de modo que estão seguindo os membros mais adaptados do enxame, dos quais espera-se que liderem os demais em direção às áreas historicamente satisfatórias do ambiente; ou seja, aquelas áreas com a melhor relação oferta de alimentos/esforço para consegui-los [50].

O objetivo do algoritmo é ter, ao final da simulação, todas as partículas localizadas nos extremos de um hiper-volume multidimensional. Isso é alcançado atribuindo-se inicialmente posições aleatórias para todas as partículas no espaço e pequenas velocidades

²Forrageamento é a busca e a exploração de recursos alimentares.

iniciais aleatórias. O algoritmo é executado como uma simulação, avançando, a cada passo, a posição de cada partícula considerada de acordo com sua velocidade. A função objetivo é avaliada após cada atualização das posições envolvidas. Ao longo do tempo, através de uma combinação de exploração e aproveitamento de informação sobre as melhores posições conhecidas no espaço de pesquisa, o grupo de partículas convergirá para um ou vários extremos [14].

O algoritmo PSO é estabelecido sobre um conjunto de partículas que se move pelo espaço de pesquisa sendo a posição de certa partícula influenciada por sua própria melhor posição no passado e pela melhor localização no passado de todo o conjunto (da média avaliada em todo o conjunto) ou mesmo pela posição passada de algumas partículas vizinhas. A cada iteração a velocidade de uma partícula é atualizada através da seguinte expressão [14]:

$$v_i(t+1) = v_i(t) + \left\{ [c_1.rand()] [p_i^{best} - p_i(t)] \right\} + \left\{ [c_2.rand()] [p_{gbest} - p_i(t)] \right\} \quad (3.3)$$

em que $v_i(t+1)$ é a nova velocidade para a i -ésima partícula, c_1 e c_2 são coeficientes de peso para as melhores posições pessoais e globais respectivamente, $p_i(t)$ é a posição da i -ésima partícula no instante t , p_i^{best} é a melhor posição conhecida da i -ésima partícula e p_{gbest} é a melhor posição conhecida para o conjunto. A função $rand()$ produz uma variável uniformemente aleatória $\in [0, 1]$. Variações para a equação (3.3) consideram as melhores posições dentro de uma vizinhança limitada de partículas no instante t [50].

A posição de uma partícula é atualizada a partir de [14]:

$$p_i(t+1) = p_i(t) + v_i(t). \quad (3.4)$$

Antes de apresentarmos a forma genérica do pseudocódigo, destacamos um conjunto de observações para o desenvolvimento do algoritmo PSO [14]:

- O número de partículas deve ser baixo, tipicamente entre 20 e 40;
- A máxima alteração na sua posição por iteração deve ser limitada a uma porcentagem do tamanho do domínio;
- Os fatores de aprendizagem (que direcionam para as melhores posições pessoais e globais) devem estar entre 0 e 4, o valor típico é 2;

- Um fator de vizinhança local pode ser introduzido quando os vizinhos são determinados baseando-se na distância euclidiana entre as posições das partículas;
- As partículas podem deixar o espaço de fronteira do problema e podem ser penalizadas, serem refletidas novamente para o domínio do problema ou influenciadas a voltar em direção a uma posição específica do domínio do problema;
- Um coeficiente de inércia ou momento pode ser introduzido para limitar a alteração na velocidade.

Apresenamos a seguir a estrutura do algoritmo PSO, em forma de pseudocódigo, tendo-se em vista as equações (3.3) e (3.4)

Algoritmo PSO

1. *Para os valores definidos para o tamanho do enxame, número máximo de iterações, c_1 e c_2 ; sorteie os valores iniciais para as velocidades e posições das partículas;*
2. *Para cada partícula i , compare a função objetivo para os parâmetros atuais da partícula i e do melhor resultado conseguido para esta partícula p_i^{best} ; Compare $f(p_i)$ com $f(p_i^{best})$;*
3. *Para cada partícula i , compare o melhor resultado p_i^{best} com o melhor resultado dentre todo o enxame p_{gbest} ; Compare $f(p_i^{best})$ com $f(p_{gbest})$;*
4. *Atualize a velocidade da partícula conforme a equação (3.3) e atualize a posição da partícula conforme a equação (3.4).*

Para ilustrar a inserção de um dos elementos de melhoria do algoritmo, citados anteriormente; exibiremos o fator de inércia (w). A introdução deste fator visa melhorar a convergência do algoritmo sem alterar sua estrutura [101]. A inércia é um fator escalar e está associado à velocidade, podendo ser modificado durante a iteração do algoritmo. Estudos sugerem que w deve ser inicializado com um valor típico igual a 2, o que garante que as partículas irão explorar mais o espaço de busca. Com o decréscimo de w para valores abaixo da unidade, pode-se observar um refinamento na solução; ou seja, as partículas explorarão o domínio de forma localizada e com isso, as velocidades finais obtidas serão menores. A introdução deste fator resulta na equação [35]:

$$v_i(t+1) = w.v_i(t) + \left\{ [c_1.rand()] [p_i^{best} - p_i(t)] \right\} + \left\{ [c_2.rand()] [p_{gbest} - p_i(t)] \right\} \quad (3.5)$$

ou seja, notamos que esta equação é análoga à (3.3), com a única diferença do fator w estar, multiplicando a velocidade da partícula $v_i(t)$.

A topologia de comunicação entre as partículas é outro componente que implica diretamente no desempenho do algoritmo PSO. Esta topologia rege como as partículas irão trocar informações entre si. As principais topologias são a topologia local e a topologia global; as quais são mostradas na figura 3.1.

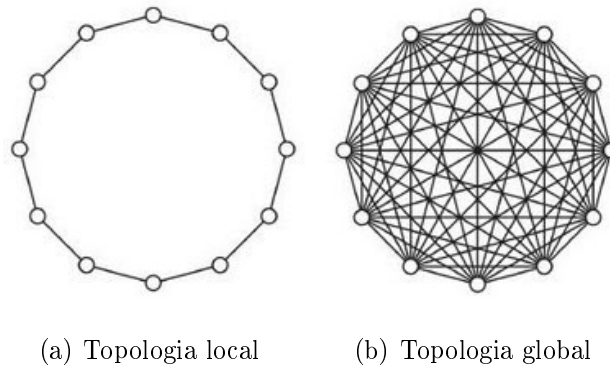


Figura 3.1: Topologia de comunicação das partículas do PSO.

Na topologia local, a troca de informação é feita somente com os vizinhos adjacentes às partículas. Este mecanismo confere uma convergência mais suave, escapando melhor de mínimos locais, pois a troca de informação é mais lenta e a partícula demora a receber a informação sobre a melhor solução do enxame. Embora esta topologia seja mais lenta que a global, ela geralmente encontra uma solução de melhor qualidade [29]. Na topologia global, a informação é compartilhada entre todas as partículas do enxame. Neste caso, o algoritmo PSO tende a convergir mais rápido, mas geralmente a qualidade da solução é pior que na topologia local [35], [29].

Capítulo 4

Métodos aproximativos da Mecânica

Quântica

Neste capítulo, apresentamos sucintamente os aspectos teóricos e conceituais dos métodos aproximativos da Mecânica Quântica utilizados neste trabalho. Para construir as bases gaussianas para os sistemas estudados neste trabalho, nos utilizamos do método Hartree-Fock e do método perturbativo MP2 (*second order Moller-Plesset* - MP2). Dessa forma, cabe uma sumária exposição de tais métodos.

4.1 Métodos Hartree-Fock

Neste trabalho, consideramos a energia total ROHF dos sistemas atômicos como a grandeza a ser extremizada com auxílio das metaheurísticas SA e PSO. Dessa forma, discutiremos o método ROHF com um pouco mais de profundidade neste capítulo. A base para a compreensão do ROHF são as ideias do método HF que não serão detalhadas aqui. Szabo [91] e Levine [56] fazem um estudo detalhado sobre os princípios do método HF.

Os principais métodos variacionais embasados no método HF para sistemas de camadas abertas são o Hartree-Fock não Restrito (*Unrestricted Hartree-Fock* - UHF) [75] e o ROHF¹, que é uma variante da teoria de HF. Esta abordagem foi primeiramente elaborada por

¹Batista [10] apresenta uma vertente muito interessante do ROHF em aplicações específicas. Também o faz Sala [84].

Roothaan [81]. Como ocorre com a teoria Hartree-Fock Restrita de Camada Fechada (*Restricted Closed-Shell Hartree-Fock* - RHF), as equações de Roothaan são escritas na forma de um problema generalizado de autovalor $FC = SC\epsilon$, em que F é a matriz de Fock (a qual é uma função de C), C é a matriz dos coeficientes, S é a matriz de sobreposição das funções de base, e ϵ é a matriz das energias orbitais (diagonal, por convenção). Ao contrário do que ocorre no método RHF para moléculas de camada fechada, a forma da matriz de Fock não é única. Diferentes padronizações podem ser usadas, levando a diferentes orbitais e a diferentes energias orbitais mas à mesma função de onda total, energia total e demais observáveis.

Os valores para as energias do estado fundamental são menores no método UHF devido à não restrição para igualdade da parte espacial dos spin-orbitais de dois elétrons emparelhados. Porém, correções via CI são complicadas para a função UHF, uma vez que a função de onda UHF não é autofunção de S^2 (\vec{S} é o operador de Spin), ou seja, o momento angular de spin total não está bem definido para uma função de onda UHF. Em contra-partida, a função ROHF é autofunção de S^2 , que pode ser facilmente aperfeiçoada através do método CI [28].

Como a função ROHF constitui uma combinação linear de determinantes de Slater, onde na escolha dos coeficientes da expansão fixam-se a simetria de spin e/ou espacial; isso representa uma dificuldade em relação ao método UHF. Todavia, o método ROHF se mostra mais prático para uma diversidade de análises atômicas e moleculares [22].

4.1.1 Sistemas de camada aberta

A maior parte das moléculas orgânicas tem configurações eletrônicas do tipo [41]:

$$(\psi_1)^2(\psi_2)^2 \cdots (\psi_M)^2,$$

que pode ser descrito pela versão da camada fechada do procedimento HF de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals* - LCAO). Como há grande interesse no estudo de sistemas de estados de tripleto excitados, radicais livres, cátions e ânions, em que temos no mínimo um elétron desemparelhado, precisamos estabelecer fórmulas corretas para o cálculo da energia nesses casos.

O procedimento HF-LCAO é quimicamente atrativo porque fornece uma imagem orbital clara e verifica-se que muitas classes de moléculas de camada aberta podem ainda

ser tratadas usando formas modificadas da teoria básica. Na figura 4.1 mostramos os esquemas para os modelos RHF, ROHF e para o UHF.

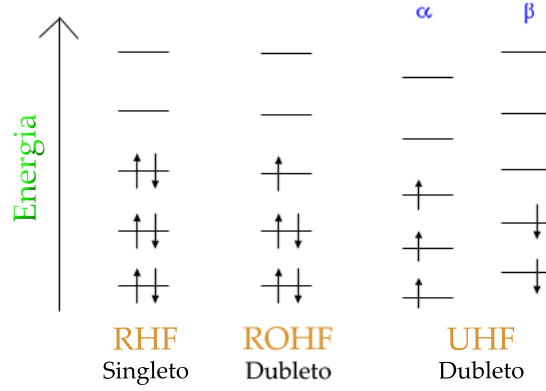


Figura 4.1: Exemplos de esquemas de ocupação para os modelos RHF, ROHF e UHF.

Nós temos um número $n_1 = M$ de orbitais duplamente ocupados e um número $n_2 = P - (M + 1)N$ de orbitais unicamente ocupados, todos com spins paralelos. Isso corresponde ao modelo ROHF, em que a fórmula de energia para sistemas de camada fechada [41],

$$\begin{aligned} \epsilon_{el} = & 2 \sum_{i=1}^M \int \psi_i(\mathbf{r}_1) \hat{h}^{(1)}(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) d\tau_1 \\ & + \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M 2 \int \int \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ & - \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \int \int \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2, \end{aligned} \quad (4.1)$$

deve ser modificada.

Para compreendermos a notação da equação (4.1) devemos ressaltar a forma do operador hamiltoniano de um átomo com carga nuclear Ze e n elétrons [94]

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (4.2)$$

Nesse contexto, definimos o operador de um elétron, e o operador de dois elétrons.

O operador de um elétron pode ser escrito na forma:

$$\hat{h}^{(1)}(\mathbf{r}_1) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}. \quad (4.3)$$

Cada termo na segunda soma dupla de 4.2 dá a repulsão coulombiana de um par de elétrons. Nos referimos a ele como operador de dois elétrons;

$$\hat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (4.4)$$

De onde temos a forma do Hamiltoniano H :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}^{(1)}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \hat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (4.5)$$

Por elegância, introduz-se os números de ocupação $\nu_1 (= 2)$ e $\nu_2 (= 1)$ para as duas camadas. Se usamos i e j como índices para os orbitais duplamente ocupados e u e ν para os orbitais unicamente ocupados, encontramos [41]:

$$\begin{aligned} \epsilon_{el} = & \nu_1 \left(\sum_{i=1}^M \int \psi_i(\mathbf{r}_1) \hat{h}^{(1)}(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) d\tau_1 \right. \\ & + \frac{1}{2} \nu_1 \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \left(\int \int \psi_i^2(\mathbf{r}_1) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_j^2(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{2} \int \int \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right) \right) \\ & + \nu_2 \left(\sum_{u=M+1}^P \int \psi_u(\mathbf{r}_1) \hat{h}^{(1)}(\mathbf{r}_1) \psi_u(\mathbf{r}_1) d\tau_1 \right. \\ & + \frac{1}{2} \nu_2 \sum_{u=M+1}^P \sum_{\nu=M+1}^P \left(\int \int \psi_u^2(\mathbf{r}_1) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_\nu^2(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right. \\ & \left. \left. - \int \int \psi_u(\mathbf{r}_1) \psi_\nu(\mathbf{r}_1) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_u(\mathbf{r}_2) \psi_\nu(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right) \right) \\ & + \nu_1 \nu_2 \left(\sum_{i=1}^M \sum_{u=M+1}^P \left(\int \int \psi_i^2(\mathbf{r}_1) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_u^2(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{2} \int \int \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_u(\mathbf{r}_1) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_u(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right) \right), \quad (4.6) \end{aligned}$$

Na variação LCAO introduzimos n funções de base. Podemos recolher os coeficientes HF-LCAO dos n_1 orbitais duplamente ocupados em colunas de uma matriz \mathbf{U}_1 e os coeficientes dos n_2 orbitais unicamente ocupados em colunas de \mathbf{U}_2 e definir as matrizes densidade² $n \times n$;

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{U}_1 \mathbf{U}_1^T; \text{ e } \mathbf{R}_2 = \mathbf{U}_2 \mathbf{U}_2^T.$$

De onde chegamos à:

$$\epsilon = \nu_1 \text{tr} \left(\mathbf{R}_1 \left(\mathbf{h}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{G}_1 \right) \right) + \nu_2 \text{tr} \left(\mathbf{R}_2 \left(\mathbf{h}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{G}_2 \right) \right), \quad (4.7)$$

Em que as duas matrizes \mathbf{G} contêm contribuições de Coulomb e de troca similares às definidas para camadas fechadas. Permitimos então \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 variar, sujeito a ortonormalidade, como no caso de camada fechada. Roothaan mostrou como escrever uma matriz hamiltoniana cujos autovetores produzem as colunas \mathbf{U}_1 e \mathbf{U}_2 acima [81].

4.1.2 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock

Mohallem e colaboradores introduziram o método Coordenada Geradora Hartree-Fock (*Generator Coordinate Hartree-Fock* - GCHF) [63] para gerar funções de onda para sistemas atômicos.

No método GCHF as funções de um elétron são escolhidas da seguinte forma:

$$\Psi_i(1) = \int \phi_i(1, \alpha) f_i(\alpha) d\alpha, \quad (4.8)$$

sendo $i = 1, \dots, n$.

Na equação (4.8), ϕ_i são as funções geradoras, elas podem ser Funções Tipo Slater (*Slater Type Functions* - STF), Funções Tipo Gaussiana (*Gaussian Type Functions* - GTF) ou de outros tipos, f_i são as funções peso e α é a coordenada geradora. Usando a equação (4.8) para construir um determinante de Slater para as funções de onda multi-eletrônicas, e minimizando a energia total, E , com relação à f_i , obtém-se as equações de Griffin-Hill-Wheeler-HF, ou seja,

$$\int [F(\alpha, \beta) - \epsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta, \quad (4.9)$$

²A matriz \mathbf{U}_1 tem dimensão $n \times n_1$. Analogamente, a matriz \mathbf{U}_2 tem dimensão $n \times n_2$

nas quais temos a seguinte variação para i : $i = 1, \dots, n$. Além disso, ϵ_i são os autovalores HF. $F(\alpha, \beta)$ e $S(\alpha, \beta)$ são os núcleos de Fock e de sobreposição, respectivamente. Mohallem [63] mostra as formas desses núcleos explicitamente).

As equações de Griffin-Hill-Wheeler são resolvidas via Discretização Integral (*Integral Discretization* - ID), a qual preserva a representação contínua do método coordenada geradora. A implementação desta técnica dá-se através da troca de rótulos do espaço como segue [63]:

$$\Omega = \ln \frac{\alpha}{A}, \quad (4.10)$$

de modo que a constante A é determinada numericamente ³, e $A > 1$.

Este novo Ω é discretizado para cada simetria (s, p, d, f), em uma malha igualmente espaçada, de modo que [63]:

$$\Omega_k = \Omega_{min} + (k - 1)\Delta\Omega, \quad (4.11)$$

desta vez, temos: $k = 1, \dots, N$. N representa o número de pontos de discretização, definindo assim, o tamanho do conjunto de base. Ω_{min} é o ponto inicial e $\Delta\Omega$ é o incremento.

Portanto, o método GCHF original, utiliza apenas uma sequência aritmética de pontos igualmente espaçados $\{\Omega_i\}$ para gerar os Conjuntos de Bases Gaussianas Unicamente Otimizados (*Single-Optimized Set Basis Gaussian* - SOGBS), como mostra a equação (4.11).

4.1.3 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado

Uma forma direta de melhorar os resultados obtidos com o método CGHF é adicionar mais funções (tipo Gaussiana ou tipo Slater), aumentando o valor de N na equação (4.11). Porém, uma forma distinta de se obter melhores valores para as energias HF atômicas, sem acrescentar funções, é apresentada no método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado (*Improved Generator Coordinate Hartree-Fock* - IGCHF).

Em vez de utilizar uma sequência aritmética, trabalha-se com os mesmos números quânticos para produzir duas ou três sequências aritméticas. Com efeito, formam-se

³ A é somente um fator de escala para a transformação da coordenada geradora e a determinação do valor exato desse parâmetro não é o aspecto mais importante do método GCHF.

distribuições diferentes de expoentes pequenos, intermediários e grandes.

Nessa nova abordagem o novo espaço Ω pode ser discretizado, para cada simetria (s, p, d, f), em duas ou três sequências aritméticas independentes.

No caso de duas sequências temos [45]:

$$\Omega_k = \left\{ \begin{array}{ll} \Omega_{min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, M \\ \Omega'_{min} + (k-1)\Delta\Omega', & k = M+1, \dots, N \end{array} \right\}$$

Utilizando-se duas sequências aritméticas, haverá duas vezes mais parâmetros a serem otimizados, por simetria (s, p, d, f), com relação ao método CGHF original. Para três sequências aritméticas temos as seguintes expressões para os Ω_k [45]:

$$\Omega_k = \left\{ \begin{array}{ll} \Omega_{min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, j \\ \Omega''_{min} + (k-1)\Delta\Omega'', & k = j+1, \dots, M \\ \Omega'''_{min} + (k-1)\Delta\Omega''', & k = M+1, \dots, N \end{array} \right\}$$

Os conjuntos de base gaussianas gerados a partir de duas sequências aritméticas independentes são chamados de Conjunto de Bases Gaussianas Duplamente Otimizados (*Double-Optimized Gaussian Basis Set* - DOGBS) [45]. Já aqueles gerados através de três sequências são chamados de Conjunto de Bases Gaussianas Triplamente Otimizados (*Triple-Optimized Gaussian Basis Set* - TOGBS) [45]. Esta metodologia para gerar DOGBS e TOGBS é chamada de método IGCHF. Nestes casos (de duas ou três sequências aritméticas para cada simetria), os pontos do espaço Ω_i não são mais igualmente espaçados [45]. O aumento do número de parâmetros variacionais do IGCHF em relação ao GCHF permite que funções de onda mais adaptadas aos sistemas sejam produzidas.

4.2 Teoria de perturbação

Métodos aproximativos de extrema importância para a mecânica quântica são desenvolvidos a partir da teoria de perturbação. Exporemos a seguir os aspectos teóricos mais

relevantes acerca do tema. Faremos tal apresentação destacando uma aplicação para um sistema quântico do tipo oscilador não-harmônico.

O hamiltoniano independente do tempo para um oscilador hamônico unidimensional é tal que,

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2. \quad (4.12)$$

O qual fornece as soluções já conhecidas para os valores de energia associados aos respectivos estados n ;

$$E_n^0 = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu. \quad (4.13)$$

A abordagem adotada a partir da teoria de perturbação permite que o conhecido resultado, apresentado na equação (4.13), possa ser utilizado para tratar um problema mais complexo.

Consideremos um problema um pouco mais elaborado; suponha que necessitemos determinar as autoenergias e as autofunções para um oscilador unidimensional não-harmônico, cujo hamiltoniano seja [56];

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 + cx^3 + dx^4. \quad (4.14)$$

A ideia para se abordar tal problema através da teoria de perturbação é separar o hamiltoniano da equação (4.14) em duas partes; uma referente ao “sistema não-perturbado” - especificado pelo hamiltoniano da equação (4.12). E a segunda tratando do “sistema perturbado” - especificado pela diferença entre os hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}^0 . A partir da qual definimos,

$$\hat{H}' \equiv \hat{H} - \hat{H}^0. \quad (4.15)$$

Notamos que, de fato, o hamiltoniano para o oscilador não-harmônico que desejamos resolver é uma combinação de \hat{H}^0 e $\hat{H}' = cx^3 + dx^4$. Ao introduzirmos um parâmetro λ de modo a escrever;

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}', \quad (4.16)$$

notamos que quando λ é nulo temos o sistema não perturbado. Conforme o valor de λ aumenta, a perturbação no sistema torna-se mais significativa. Quando λ é igual à unidade a perturbação sobre o sistema está em seu valor limite.

Considerando um sistema não-degenerado ⁴, a equação de Schroedinger para o sistema é:

$$\hat{H}\psi_n = (\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}')\psi_n = E_n\psi_n. \quad (4.17)$$

Como este hamiltoniano depende do parâmetro λ , as autofunções ψ_n e as autoenergias E_n são funções deste mesmo parâmetro. Expandindo ambos; autofunções e autoenergias, em série de Taylor (com referência ao parâmetro λ), obtemos [56];

$$\psi_n = \psi_n|_{(\lambda=0)} + \frac{\partial\psi_n}{\partial\lambda}\Big|_{(\lambda=0)}\lambda + \frac{\partial^2\psi_n}{\partial\lambda^2}\Big|_{(\lambda=0)}\frac{\lambda^2}{2!} + \dots \quad (4.18)$$

$$E_n = E_n|_{(\lambda=0)} + \frac{\partial E_n}{\partial\lambda}\Big|_{(\lambda=0)}\lambda + \frac{\partial^2 E_n}{\partial\lambda^2}\Big|_{(\lambda=0)}\frac{\lambda^2}{2!} + \dots \quad (4.19)$$

As equações (4.18) e (4.19) fornecem, para $\lambda = 0$, as soluções para o sistema não perturbado, respectivamente $\psi_n^{(0)}$ e $E_n^{(0)}$. Introduzindo as notações;

$$\psi_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{(\lambda=0)} \quad (4.20)$$

e

$$E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{(\lambda=0)}, \quad (4.21)$$

para $k = 1, 2, 3, \dots$, chamamos ψ_n^k e E_n^k de correções de ordem k para a função de onda e para a energia. Para $\lambda = 1$ as séries representadas por (4.20) e (4.21) convergem. Para uma perturbação pequena, a qual considera apenas alguns termos das séries, costuma-se obter uma boa aproximação para a função de onda e para a energia [56].

Demonstra-se sem grandes dificuldades [56] que a correção de primeira ordem para a energia é encontrada tomando-se a média da perturbação expressa por \hat{H}' sobre a função de onda não perturbada, de modo que:

⁴A abordagem para estados degenerados é mais complexa e não será apresentada aqui; esta pode ser consultada em [56].

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (4.22)$$

Ou seja, se para dado problema, a correção de primeira ordem representar bem a energia do estado, podemos considerar a energia associada ao estado n como sendo;

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (4.23)$$

Voltando ao problema inicialmente proposto para o oscilador não-harmônico, indicaremos o cálculo da correção de primeira ordem para a energia do sistema em pauta. Neste caso, a perturbação é dada pela equação (4.15), ou seja, $\hat{H}' = cx^3 + dx^4$, e a correção de primeira ordem para a energia para o estado com número quântico ν é dado pela equação (4.22) como $E_\nu^{(1)} = \langle \psi_\nu^{(0)} | cx^3 + dx^4 | \psi_\nu^{(0)} \rangle$, em que $\psi_\nu^{(0)}$ é a função de onda do oscilador harmônico para o estado ν . Para $\nu = 0$ (estado fundamental), temos $\psi_0^{(0)} = (\alpha/\pi)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$, e a equação (4.22) fica [56]:

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | cx^3 + dx^4 | \psi_0^{(0)} \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} (cx^3 + dx^4) dx.$$

A integral entre $-\infty$ e $+\infty$ da função ímpar $cx^3 e^{-\alpha x^2}$ é zero. A integração da porção não nula da equação anterior fornece [56]:

$$E_0^{(1)} = 2d \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^{+\infty} e^{-\alpha x^2} x^4 dx = \frac{3d}{4\alpha^2} = \frac{3dh^2}{64\pi^4 \nu^2 m^2}.$$

A energia não perturbada do estado fundamental é $E_0^{(10)} = \frac{1}{2}h\nu$ e $E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \frac{1}{2}h\nu + 3dh^2/64\pi^4 \nu^2 m^2$.

A expressão para a correção de segunda ordem da energia não será explicitamente deduzida; apenas indicaremos o raciocínio primordial para sua dedução. A apresentação da forma analítica da correção de segunda ordem $E_n^{(2)}$ é suficiente para que se compreenda a metodologia deste trabalho; desta forma, não há necessidade de deduzirmos formalmente tal expressão matemática.

Substituindo-se as equações (4.20) e (4.21) nas equações (4.18) e (4.19); podemos escrever:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k \psi_n^{(k)} + \dots \quad (4.24)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots \quad (4.25)$$

Substituindo as equações (4.24) e (4.25), na equação de Schroedinger (4.17), encontramos:

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}')(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) = \\ & (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (4.26)$$

Igualando os coeficientes em λ^2 na equação (4.26) obtemos:

$$\hat{H}^0 \psi_n^{(2)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} - \hat{H}' \psi_n^{(1)} \quad (4.27)$$

Multiplicando esta equação por $\psi_m^{(0)*}$, e integrando em todo o espaço temos (já utilizando a notação de Dirac):

$$\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_n^{(2)} \rangle - E_n^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle = E_n^{(2)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (4.28)$$

Notando que o termo $\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_n^{(2)} \rangle$ na equação (4.28) é igual à $E_m^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle$, e o fato das funções não perturbadas serem ortonormais, obtemos:

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle. \quad (4.29)$$

Uma observação importante acerca da equação (4.29) está no fato de que para encontramos a correção de segunda ordem para a energia, é suficiente conhecer a correção de primeira ordem da função de onda. Pode ser mostrado que o conhecimento de $\psi_n^{(1)}$ é suficiente para se determinar a correção de terceira ordem $E_n^{(3)}$ também [56].

Como a expressão para a correção de primeira ordem da função de onda é [91]:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}, \quad (4.30)$$

a equação (4.29) ficará da seguinte forma:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (4.31)$$

Introduzindo a notação $\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \equiv H'_{mn}$ e utilizando a equação (4.31) na equação (4.25), obtemos a energia aproximada para o estado n perturbado [56]

$$E_n \approx E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (4.32)$$

em que as integrais são feitas sobre as funções de onda normalizadas não perturbadas.

Poder-se-ia continuar o desenvolvimento do raciocínio exposto até aqui, tanto para o desenvolvimento da expressão genérica para correções além da segunda ordem, bem como para a energia bem como para as funções de onda; todavia, não faremos tais exposições, estas podem ser consultadas em referências específicas: [91], [57] e [56].

4.2.1 Teoria de perturbação de Moller-Plesset

Em 1934, Moller e Plesset propuseram um tratamento de perturbação para átomos e moléculas no qual a função de onda não perturbada é a função de Hartree-Fock [56]. A primeira aplicação do método em sistemas moleculares aconteceu em 1975 [7].

Para spin-orbitais, as equações de Hartree-Fock para o elétron m em uma molécula de n elétrons, tem as formas [91]:

$$\hat{f}(m)u_i(m) = \epsilon_i u_i(m) \quad (4.33)$$

e

$$\hat{f}(m) \equiv -\frac{1}{2}\nabla_m^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{m\alpha}} + \sum_{j=1}^n [\hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m)]. \quad (4.34)$$

O hamiltoniano não perturbado de Moller-Plesset é tomado como a soma dos operadores de Fock de um elétron $\hat{f}(m)$ na equação (4.34) [57]:

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m). \quad (4.35)$$

A função de onda de Hartree-Fock do estado fundamental, Φ_0 , é o determinante de Slater $|u_1 u_2 \cdots u_n|$ de spin-orbitais. Esse determinante de Slater é um produto antissimetrizado

dos spin-orbitais e, quando expandidos, é a soma dos $n!$ termos, em que cada termo envolve uma permutação diferente dos elétrons entre os spin-orbitais [56]. Cada termo na expansão de Φ_0 é uma autofunção de \hat{H}^0 ; por exemplo, para um sistema de quatro elétrons, a aplicação de \hat{H}^0 a um termo típico na expansão de Φ_0 fornece [56];

$$[\hat{f}(1) + \hat{f}(2) + \hat{f}(3) + \hat{f}(4)]u_1(3)u_2(2)u_3(4)u_4(1) = (\epsilon_4 + \epsilon_2 + \epsilon_1 + \epsilon_3)u_1(3)u_2(2)u_3(4)u_4(1) \quad (4.36)$$

Analogamente, cada outro termo na expansão de $|u_1u_2u_3u_4|$ é uma autofunção de \hat{H}^0 com o mesmo autovalor $\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4$. Como Φ_0 é uma combinação linear desses $n!$ termos, Φ_0 é uma autofunção de \hat{H}^0 com esse autovalor [56]:

$$\hat{H}^0\Phi_0 = \left(\sum_{m=1}^n \epsilon_m \right) \Phi_0 = E^{(0)}\Phi_0. \quad (4.37)$$

A perturbação \hat{H}' é a diferença entre o hamiltoniano perturbado \hat{H} e \hat{H}^0 ; $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0$. Uma forma particularmente útil de escrever \hat{H}' é [91]:

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_l \sum_{m>l} \frac{1}{r_{lm}} - \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m)] \quad (4.38)$$

A correção de primeira ordem de Moller-Plesset $E_0^{(1)}$ para a energia do estado fundamental é dada pela equação (4.22); neste caso, como $\Phi_0 = \psi_0^{(0)}$, teremos [56]:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0^{(0)} \rangle = \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{H} | \Phi_0^{(0)} \rangle \quad (4.39)$$

Na equação (4.39), a soma $E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$ é igual à energia Hartree-Fock, a qual pode ser melhorada se calcularmos a correção de segunda ordem $E_0^{(2)}$. Mencionamos anteriormente que as funções não perturbadas $\psi_s^{(2)}$ ⁵ são determinantes de Slater formados a partir de n spin-orbitais diferentes. Seja, i, j, k, l, \dots índices que denotem spin-orbitais ocupados na função de Hartree-Fock do estado fundamental Φ_0 , e seja a, b, c, d, \dots índices que denotem spin-orbitais virtuais⁶. Cada função de onda não perturbada pode ser classificada pelo

⁵Note que os índices tem sido apropriadamente mudados conforme o interesse didático específico; neste momento, estamos identificando as funções através do índice “s”. O leitor deve atentar para essa alternância de índices.

⁶Spin-orbitais virtuais são spin-orbitais em vacância eletrônica, ou seja, não ocupados.

número de spin-orbitais virtuais que ela contém; esse número é chamado de “nível de excitação”. Seja Φ_i^a a função que representa o determinante unicamente excitado o qual difere de Φ_0 unicamente pela troca do spin-orbital ocupado u_i pelo spin-orbital virtual u_a . Seja Φ_{ij}^{ab} a função que representa o determinante duplamente excitado formado a partir de Φ_0 pela substituição de u_i por u_a , e de u_j por u_b ; e assim por diante [56].

Considere os elementos de matriz $\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$, em que Φ_0 é um determinante singular de camada fechada. Encontra-se [91] que essa integral se anula para todas as funções $\psi_s^{(0)}$ unicamente excitadas, ou seja; $\langle \Phi_i^a | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = 0$ para todo i e a . Além disso, $\langle \Phi_i^a | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$ se anula para todas as $\psi_s^{(0)}$ cujo nível de excitação é ≥ 3 . Logo, para encontrar $E_0^{(2)}$ precisamos considerar somente as $\psi_s^{(0)}$ duplamente excitadas [56], [57].

A função duplamente excitada Φ_{ij}^{ab} é uma autofunção de $\hat{H}^0 = \sum_m \hat{f}(m)$ com um autovalor que difere do autovalor de Φ_0 unicamente pela troca de ϵ_i por ϵ_a , e de ϵ_j por ϵ_b . Logo, na expressão mostrada pela equação (4.31), o denominador $E_0^{(0)} - E_s^{(0)}$ é igual à $\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b$ para $\psi_s^{(0)} = \Phi_{ij}^{ab}$. Utilizando-se a forma apropriada mostrada na equação (4.38), bem como as demais discussões pontuadas neste parágrafo, encontramos [56]:

$$E_0^{(2)} = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^n \sum_{j=1}^{n-1} \frac{|\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ji \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}, \quad (4.40)$$

em que n é o número de elétrons e;

$$\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle \equiv \int \int u_a^*(1) u_b^*(2) r_{12}^{-1} u_i^*(1) u_j^*(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (4.41)$$

Tomando a energia molecular como $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E^{(2)}$ fornece um cálculo designado como MP2, em que o índice 2 indica a inclusão da correção de energia de segunda ordem.

O procedimento de Moller-Plesset apresenta algumas vantagens e desvantagens em relação à outros métodos. Cálculos MP2 são muito mais rápidos que cálculos CI, e muitos programas *ab initio* são capazes de performar cálculos em procedimentos de Moller-Plesset [56]. Além da eficiência computacional, cálculos de Moller-Plesset truncados em qualquer ordem podem apresentar bons resultados [91]. Todavia, procedimentos de Moller-Plesset

⁷Note, novamente, que o índice “s” foi introduzido neste ponto dada a respectiva pertinência da discussão em pauta.

⁸ $E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)}$ é a energia Hartree-Fock.

não são variacionais e podem produzir uma energia menor que a energia verdadeira [57]. Para economizar tempo computacional em procedimentos MP2, a aproximação de “núcleo congelado” pode ser feita. Nesta perspectiva, termos envolvendo excitações fora do orbitais do núcleo são omitidos [56]. Pode-se elevar a ordem do procedimento de Moller-Plesset, fazendo-se cálculos de terceira ordem (MP3), de quarta ordem (MP4), e assim sucessivamente. Em cálculos MP4, a avaliação dos termos que envolvem determinantes triplamente substituídos tem custo computacional relativamente alto, portanto esses termos são comumente desprezados (mesmo embora sua contribuição para $E^{(4)}$ não seja pequena), fornecendo uma aproximação para MP4, a qual é designada por MP4(SDQ), em que “SDQ” indica a inclusão de excitações simples, duplas e quádruplas. Cálculos MP3 apresentam maior custo computacional que o procedimento MP2, fornecendo apenas uma pequena melhora, em relação ao MP2, para certas propriedades moleculares; por isso, tais procedimentos são raramente feitos [56].

Capítulo 5

Conjuntos de base

A introdução de conjuntos de bases, realizada essencialmente em todos os métodos “ab initio” de química quântica, produz, na prática, uma aproximação devido à necessidade da limitação do tamanho desses conjuntos. A ideia é escrever uma função desconhecida em termos de funções de base conhecidas. No caso em que a função desconhecida é um orbital molecular, por exemplo, poderíamos expandi-lo exatamente em termos de um conjunto de base completo, que necessariamente deveria conter um número infinito de funções de base, tornado-se esta uma possibilidade exclusivamente teórica [43].

Os tipos de orbitais mais usados em cálculos de estrutura eletrônica são: os Orbitais Tipo Slater (*Slater Type Orbital* - STO) e os Orbitais Tipo Gaussiano (*Gaussian Type Orbital* - GTO); os STO possuem a forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}, \quad (5.1)$$

sendo N uma constante de normalização e $Y_{l,m}$ os harmônicos esféricos.

Os STO possuem a mesma dependência exponencial para a distância entre o núcleo e o elétron que os orbitais para o átomo de hidrogênio. Porém, os STO não possuem nós radiais, os quais são introduzidos fazendo-se combinações de STO. A dependência exponencial garante uma convergência bastante rápida com o aumento do número de funções, porém, o cálculo de integrais de dois elétrons de três ou quatro centros não pode ser feito analiticamente. STO são bem sucedidos para sistemas atômicos e diatômicos onde uma alta precisão é requerida, e em métodos semi-empíricos onde todas as integrais de três ou quatro centros são desprezadas. Eles também podem ser usados com métodos

do funcional densidade, que não incluem troca exata [43].

Os GTO possuem a forma [13]:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}, \quad (5.2)$$

ou ainda, em coordenadas cartesianas [43];

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2}, \quad (5.3)$$

em que a soma $l_x + l_y + l_z$ determina o tipo de orbital.

A dificuldade inicial das aplicações HF foi o grande número de integrais de difícil solução, especialmente aquelas tipo dois elétrons [41]. Uma integral de dois elétrons sobre funções de base tem a forma [41]:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \chi_i(\mathbf{r}_1)\chi_j(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\chi_k(\mathbf{r}_2)\chi_l(\mathbf{r}_2)d\tau_1d\tau_2,$$

podendo envolver quatro funções de base diferentes, as quais podem estar centradas sobre centros atômicos diferentes, ou até mesmo fora dos centros atômicos. Geralmente haverá várias delas; não existe escolha óbvia da origem, a integral tem uma singularidade (ou seja, ela se torna infinita quando os dois elétrons ocupam o mesmo ponto do espaço) e ela é 6-dimensional. Autores fizeram menção do termo *gargalo integral*¹, que não foi quebrado até 1950 [41].

A real ruptura deste gargalo veio a partir de 1950 com a introdução das funções de base Gaussianas, equação (5.3), cuja principal diferença em relação aos STO é que as primeiras possuem um fator exponencial que varia com o quadrado da distância entre o elétron e o centro orbital [43].

A principal vantagem das Gaussianas na resolução das integrais multicêntricas está na possibilidade de conversão de centros. Se temos duas Gaussianas distintas G_A e G_B centradas em pontos diferentes, podemos determinar o centro da Gaussianas produto $G_C = G_A G_B$ de uma forma bem simples [41].

As equações (5.2) e (5.3) são similares, todavia, há uma diferença sutil entre elas. Um GTO tipo-d escrito em termos das funções esféricas tem as seguintes cinco componentes

¹Uma tradução para *bottleneck*. Esse termo traduz a ideia de que essas integrais representam um grande entrave nas aplicações HF.

$(Y_{2,2}, Y_{2,1}, Y_{2,0}, Y_{2,-1}, Y_{2,-2})$, diferente do que acontece em coordenadas cartesianas, na qual temos seis componentes $(x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz)$. Porém, as últimas seis funções podem ser transformadas para cinco funções d esféricas e uma função s adicional $(x^2 + y^2 + z^2)$. Da mesma forma, há 10 funções f cartesianas que podem ser transformadas em sete funções f esféricas e um conjunto de funções p esféricas. Alguns programas modernos para calcular integrais de dois elétrons são orientados para coordenadas cartesianas, e eles geram funções d esféricas puras transformando seis componentes cartesianas para as cinco funções esféricas. Quando somente uma função d está presente por átomo a economia via remoção do excesso de funções s é pequena, mas se muitas funções d e/ou funções de momento angular mais alto (funções f, g, h , etc.) estão presentes, a economia pode ser substancial. Além disso, o uso de somente componentes esféricas reduz os problemas de dependência linear para conjuntos de base grandes [43].

A dependência exponencial com r^2 pode tornar os GTO menos adequados que STO em dois aspectos: *i*) com a consideração de núcleo puntiforme, a derivada descontínua dos STO (um bico) torna-se mais adequada, enquanto a derivada nula sobre o núcleo do GTO cria problemas na representação do comportamento da função de onda próximo ao núcleo; *ii*) comparando-se com um STO, o GTO decai muito mais rapidamente conforme nos afastamos do núcleo e a extremidade da função de onda é mal representada. GTO e STO podem ser escolhidas para formar uma base completa, mas as considerações acima indicam que há necessidade de um número maior de GTO do que STO para atingirmos a mesma precisão [43]. O aumento no número de funções de base, porém, é compensado pela facilidade com que as integrais resultantes são calculadas. Em termos de eficiência computacional, GTO são preferidas às STO e usadas quase que universalmente como funções de base em cálculos de estrutura eletrônica de sistemas moleculares. Para certos tipos de cálculos o centro de uma função de base pode ser tomado de forma a não coincidir com o núcleo, por exemplo, sendo colocado no centro de uma ligação.

5.1 Classificação de conjuntos de base

Tendo decidido o tipo de função (GTO ou STO) bem como sua localização, o fator mais importante é o número de funções a serem usadas. O conjunto com menor número

de funções possível é um conjunto de base mínima. Somente o número mínimo de funções é empregado para descrever todos os elétrons do átomo neutro. Para o hidrogênio (e o hélio) isso significa uma única função s . Para o 2º período da tabela periódica isso significa duas funções s ($1s, 2s$) e um conjunto de funções p ($2p_x, 2p_y, 2p_z$). O lítio e o berílio requerem somente duas funções s . Para os elementos do terceiro período da tabela periódica, três funções ($1s, 2s, 3s$) e dois conjuntos de funções p ($2p, 3p$) são usados [43].

A próxima melhoria nos conjuntos de base é uma duplicação de todas as funções de base, produzindo uma base Dupla Zeta (*Double Zeta* - DZ). Uma base DZ emprega duas funções s para o hidrogênio ($1s, 1s'$), quatro funções s ($1s, 1s', 2s, 2s'$) e duas funções p ($2p, 2p'$) para os elementos da primeira linha, e seis funções s e quatro funções p para os elementos da segunda linha. Dobrando-se o número de funções de base temos uma descrição muito melhor da distribuição eletrônica, a qual é diferente em distintas direções [43].

A ligação química ocorre entre orbitais de valência. Uma variação da base tipo DZ duplica somente o número de orbitais de valência, produzindo uma base de valência separada. Em cálculos atuais, uma duplicação dos orbitais internos (do “caroço”) raramente seria considerada, e o termo “base DZ” é usado também para conjuntos de base de valência separada, ou às vezes Dupla Zeta de Valência (*Valence Double Zeta* - VDZ), [43].

A próxima configuração no tamanho da base é uma Tripla Zeta (*Triple Zeta* - TZ). Tal base contém três vezes o número de funções de uma base mínima, ou seja, seis funções s e três funções p para os elementos da primeira linha. Retirando funções do “caroço”, teremos um conjunto de base tripla zeta de valência separada. Os nomes Quádrupla Zeta (*Quadruple Zeta* - QZ) e Quíntupla Zeta (*Quintuple Zeta* - 5Z) para os próximos níveis também são usados, mas conjuntos grandes são frequentemente nomeados explicitamente em termos do número de funções de base de cada simetria atômica.

Funções de momento angular mais elevado que os do estado fundamental também são muito importantes; dá-se a elas o nome de funções de polarização. O orbital p introduz uma polarização dos orbitais s . Analogamente, orbitais d podem ser usados para a polarização de orbitais p , orbitais f para a polarização de orbitais d , etc. Uma vez adicionado um orbital p a um orbital s do hidrogênio, pode-se argumentar que o orbital p agora deve ser polarizado pela adição de um orbital d , o qual deve ser polarizado por um orbital f ,

etc. Para funções de onda de um único determinante, onde a correlação eletrônica não é considerada, o primeiro conjunto de funções de polarização (por exemplo, funções p para o hidrogênio e funções d para o cloro) é, de longe, o mais importante, e descreverá em geral todos os efeitos de polarização de carga relevantes [43].

As funções de momento angular mais elevado são essenciais em métodos que incluem a correlação eletrônica. A correlação eletrônica descreve a redução na energia pelo fato dos elétrons evitarem uns aos outros, além do efeito médio levado em consideração pelos métodos HF. Dois tipos de correlação podem ser identificados, uma correlação “in-out” e uma “angular”. A “in-out”, ou correlação radial, refere-se à situação em que um elétron está próximo do núcleo e o outro está longe. Para descrever isso, o conjunto de base precisa de funções do mesmo tipo mas com expoentes diferentes. A correlação angular refere-se a situação em que dois elétrons estão em lados opostos do núcleo. Para descrever isso, o conjunto de base precisa de funções de mesma magnitude de expoentes mas diferentes momentos angulares. Por exemplo, para descrever a correlação angular de uma função s são necessárias funções p . A correlação angular é de importância similar à correlação radial, e, conseqüentemente, funções de momento angular mais alto são essenciais em cálculos correlacionados. Embora essas funções de correlação devam ser apropriadamente identificadas, elas servem como funções de polarização para funções de onda HF, e é comum denotá-las como funções de polarização [43]. A convergência em termos do momento angular é mais lenta para as funções de onda correlacionadas do que para as HF. Para um conjunto de base o qual é completo até o momento angular L , análise numérica sugere que a convergência assintótica no nível HF é exponencial, $e^{-\sqrt{L}}$, enquanto que em níveis correlacionados ela é aproximadamente do tipo $(L)^{-3}$ [52].

Funções de polarização são adicionadas à bases sp escolhidas. Adicionando um único conjunto de funções de polarização (funções p ao hidrogênio e funções d aos átomos pesados) à base DZ, temos uma base tipo Dupla Zeta mais Polarização (*Double Zeta plus Polarization* - DZP) [43]. Analogamente aos conjuntos de base sp , conjuntos múltiplos de funções de polarização com diferentes expoentes podem ser adicionados. Se dois conjuntos de funções de polarização são adicionados a uma base sp TZ, obtemos uma base tipo Tripla Zeta mais Dupla Polarização (*Triple Zeta plus Double Polarization* - TZ2P). Para conjuntos de base grandes com muitas funções de polarização a composição explícita em

termos do número e dos tipos de função é usualmente dada [43].

5.2 Conjuntos de bases Igualmente Temperadas e Bem Temperadas

A otimização de expoentes de funções de base é um exemplo de uma otimização altamente não linear. Quando as bases se tornam grandes o problema de otimização torna-se ainda mais difícil. As funções de base começam a se tornar linearmente dependentes (a base se aproxima da completeza) e a energia, em função dos expoentes, torna-se uma função aproximadamente constante. Além disso, o problema dos múltiplos mínimos locais é encontrado. Análise de bases otimizadas por métodos variacionais revela que a razão entre dois expoentes sucessivos é aproximadamente constante. As bases igualmente temperadas consideram essa razão constante, o que implica em reduzir o problema de otimização a somente dois parâmetros para cada tipo de função de base, independentemente do tamanho da base. Nas bases *igualmente temperadas*, o i -ésimo expoente é definido a partir da expressão [77]:

$$\zeta_i = \alpha\beta^i, \quad (5.4)$$

em que α e β são constantes fixadas para um dado tipo de função e para uma dada carga nuclear e $i = 1, 2, \dots, M$.

Os valores ótimos de α e β para uma boa aproximação podem ser escritos como funções do tamanho do conjunto de base, M [86]

$$\ln(\ln\beta) = b\ln M + b', \quad (5.5)$$

$$\ln\alpha = a\ln(\beta - 1) + a'. \quad (5.6)$$

As constantes a, a', b e b' dependem somente do tipo de átomo e do tipo de função.

Conjuntos de bases igualmente temperadas tem a vantagem de facilitar a geração de uma sequência de conjuntos de bases as quais estão garantidas para convergir para uma base completa. Isso é útil se a tentativa é extrapolar uma dada propriedade para o limite

do conjunto de base completo. A desvantagem é que a convergência é um pouco lenta, e um conjunto de base explicitamente otimizado de um dado tamanho usualmente fornecerá uma resposta melhor do que uma base igualmente temperada do mesmo tamanho [43].

A partir de considerações químicas sabemos que é usualmente preferível cobrir a região de valência melhor do que a região interna. Isso motivou a ideia de conjuntos de bases *bem temperadas* [42]. A ideia das bases bem temperadas é similar à dos conjuntos de base igualmente temperadas, porém agora os expoentes são gerados por uma fórmula contendo quatro parâmetros a serem otimizados. Os expoentes em uma base bem temperada de tamanho M são gerados através da expressão [42];

$$\zeta_i = \alpha\beta^{i-1} \left(1 + \gamma \left(\frac{i}{M} \right)^\delta \right), \quad (5.7)$$

sendo $i = 1, 2, \dots, M$.

Os parâmetros α, β, γ e δ são otimizados para cada átomo. Os expoentes são os mesmos para todos os tipos de funções de momento angular, e funções s, p e d (e funções de momento angular mais alto), têm, conseqüentemente a mesma parte radial.

5.3 Conjuntos de base contraídas

Uma desvantagem de todos os conjuntos de base otimizados em relação à energia é o fato de que eles dependem primariamente da função de onda na região de elétrons das camadas internas. Os elétrons $1s$ contribuem para uma grande parte da energia total, logo, a minimização da energia produzirá um conjunto de base em que a região dos elétrons mais próximos ao núcleo é melhor descrita do que a região de valência. Porém, as ligações químicas dependem principalmente dos elétrons de valência. Além disso, muitas propriedades (por exemplo, polarizabilidade) dependem, principalmente, da porção final (mais distante do núcleo) da função de onda, a qual é pouco importante energeticamente. Um conjunto de base otimizado em relação à energia, e que forneça uma boa descrição da parte mais externa da função de onda necessita, portanto, ser muito grande, com a maioria das funções sendo usadas para descrever os elétrons $1s$ com uma precisão comparada à dos elétrons mais externos. Essa não é a forma mais eficiente de projetar conjuntos de base para descrever a parte mais externa da função de onda.

Ao invés disso, conjuntos de base otimizados são usualmente aumentados explicitamente com funções difusas (funções de base com expoentes pequenos). Funções difusas são necessárias sempre que os elétrons fracamente ligados estão presentes (por exemplo em ânions ou estados excitados) ou quando a propriedade de interesse é dependente da porção final da função de onda - polarizabilidade por exemplo [43].

A combinação linear fixa de um conjunto de orbitais, conhecidos como Orbitais Tipo Gaussianos Primitivos (*Primitive Gaussian Type Orbitals* - PGTO) em um conjunto menor de funções é conhecido como contração de conjunto de base e os orbitais resultantes são chamadas Orbitais Tipo Gaussianas Contraídas (*Contracted Gaussian Type Orbitals* - CGTO) [43].

$$\chi(\text{CGTO}) = \sum_i^k a_i \chi_i(\text{PGTO}). \quad (5.8)$$

As siglas DZP, TZ2P, etc., referem-se ao número de funções de base contraídas. A contração é especialmente útil quando a base usada descreve melhor os elétrons mais internos do que os de valência, visto que nesse caso ela requer um número relativamente grande de funções para representar parte da função de onda próxima ao núcleo, que é mais importante para o cálculo da energia, porém é pouco alterada com as reações químicas que afetam mais os orbitais de valência. A contração de um conjunto de base geralmente produz aumento na energia, visto que cada contração restringe o número de parâmetros variacionais e torna o conjunto de base menos flexível. O uso de bases contraídas, em vez de não contraídas, pode produzir uma redução significativa no custo computacional. Uma questão importante é: Até que ponto pode-se perder em precisão buscando, com isso, um ganho computacional?

O grau de uma contração é definido como o número de PGTO que entra no CGTO, a variação típica é de 1 a 10. A especificação de um conjunto de base em termos de funções primitivas e contraídas é dado pela notação $(10s4sp1d/4s1p) \rightarrow [3s2p1d/2s1p]$. Os termos entre parênteses representam, antes da barra, o número de primitivas nos átomos mais pesados (elementos das primeiras linhas) e após a barra os do hidrogênio. A base entre colchetes é o número de funções contraídas [43].

Há duas formas diferentes de contrair um conjunto de PGTO²: contração segmentada

²Orbitais naturais também são considerados uma terceira alternativa.

[92] e geral [76]. Numa contração segmentada, um dado conjunto de PGTO é particionado em conjuntos menores de funções, os quais são feitos em CGTO pela determinação dos coeficientes apropriados. Por exemplo, uma base 10s pode ser contraída para 3s na forma [43]:

$$\begin{aligned}\chi_1(CGTO) &= \sum_{i=1}^6 a_i \chi_i(PGTO) \\ \chi_2(CGTO) &= \sum_{i=7}^9 a_i \chi_i(PGTO)\end{aligned}\tag{5.9}$$

$$\chi_3(CGTO) = \chi_{10}(PGTO),$$

de modo que as seis funções mais internas formam a primeira CGTO, as próximas três a segunda CGTO e a décima PGTO é a terceira “CGTO”.

Em uma contração segmentada cada primitiva é usada somente em uma função contraída, porém em alguns casos pode ser necessário duplicar algum PGTO em CGTO’s adjacentes. Os coeficientes de contração podem ser determinados por uma otimização variacional, por exemplo a partir de um cálculo atômico HF.

Em uma contração geral, todas as primitivas de certo momento angular são aplicadas em todas as funções contraídas que possuam o mesmo momento angular, mas com coeficientes de contração distintos. Por exemplo, uma base 10s contraída para 3s tem a forma [43]:

$$\begin{aligned}\chi_1(CGTO) &= \sum_{i=1}^{10} a_i \chi_i(PGTO) \\ \chi_2(CGTO) &= \sum_{i=1}^{10} b_i \chi_i(PGTO) \\ \chi_3(CGTO) &= \sum_{i=1}^{10} c_i \chi_i(PGTO).\end{aligned}\tag{5.10}$$

Há vários conjuntos de bases de contração segmentada na literatura, dentre eles, temos: conjuntos de base XZP e AXZP ($X = D, S, T, Q, 5$) de Jorge e colaboradores [46]; Canal e colaboradores [18], Barbieri e colaboradores [9], Muniz e colaboradores [66], Fantin e colaboradores [30], Camiletti e colaboradores [16], Oliveira e Jorge [71], Camiletti e colaboradores [17]; os conjuntos de base STO-nG (que consistem de n Gaussianas primitivas

cujos expoentes são determinados para ajustar os STO [38] e que também são abordados por Morgon e Custódio [65]); conjuntos de base de valência separada k-nlmG (3-21G [12], [39] e 3-311G [55]), neste último há possibilidade de adição de funções difusas [34] e/ou de polarização [33]); conjunto de bases tipo Dunning-Huzinaga (DH), [26] (deduz-se esquemas de contração a partir das GTO primitivas de Huzinga); conjuntos de base de Tatewaki [93], a saber, MINI, MIDI e MAXI.

Da mesma forma, há vários conjuntos de bases de contração geral, alguns deles são: Orbitais atômicos naturais (*Atomic Natural Orbitals* - ANO) [1]; conjuntos de correlação consistente, a saber, cc-pVXZ de Dunning [27] e Wilson [98] e aug-cc-pVXZ ($X = D, T, Q, 5, 6$) de Kendall e colaboradores [47].

Algumas funções mais próximas ao núcleo, com expoentes grandes, podem ser inseridas à conjuntos de base como ocorre, por exemplo, nos conjuntos *cc* [100].

Capítulo 6

Metodologia

Neste trabalho propomos a aplicação dos métodos MCSA e PSO para obtenção de uma função de onda para o estado fundamental dos átomos que minimiza a energia total HF durante o processo de geração de bases gaussianas adaptadas a um conjunto de átomos da Tabela Periódica. Visando determinar, dentre esses métodos, qual é o mais eficiente e eficaz para a geração de tais bases, escolhemos aleatoriamente 15 sistemas atômicos. Sorteando um conjunto amostral de cada período de interesse da tabela periódica, esperamos descrever o comportamento médio dos átomos dos respectivos períodos a partir dos estudos feitos sobre as amostras consideradas. Os sistemas sorteados foram os seguintes: 1 átomo (N) do 2° período, 3 átomos (Mg, Al, Cl) do 3° período, 3 átomos (Ti, Ni, Br) do 4° período, 4 átomos (Sr, Ru, Pd, Sb) do 5° período e 4 átomos (Cs, Ir, Tl, At) do 6° período.

Após a definição dos sistemas a serem estudados, construímos bases gaussianas atômicas de qualidade dupla zeta para cada um dos átomos envolvidos, tendo como ponto de partida as bases gaussianas geradas pelo método IGCHF [45]. As etapas seguintes foram: (i) otimização variacional dos expoentes das funções gaussianas através do método HF, por intermédio dos métodos MCSA ou PSO, independentemente; (ii) contração das bases obtidas; (iii) inserção de funções de polarização e (iv) inclusão de funções difusas. As funções de polarização e difusas foram ambas incluídas através de um procedimento de

otimização a nível MP2¹. Tendo-se em vista que os métodos MCSA e PSO são estocásticos, repetimos o processo de otimização individual dos expoentes 20 vezes para o estado fundamental de cada átomo estudado. Após esta etapa, identificamos as bases que produziram a menor energia total HF, para cada átomo. Para estes melhores conjuntos, performamos as contrações e incluímos as funções de polarização e difusas. Para os demais átomos, além dos 15 utilizados no estudo de confiabilidade, a otimização foi feita uma única vez de modo a confirmar a aplicabilidade da metodologia proposta. Às bases geradas neste trabalho incluímos os prefixos “MCSA” e “PSO” para nomear os conjuntos produzidos a partir dos métodos MCSA e PSO, respectivamente. Os cálculos da etapa (i) mencionada foram feitos através do programa ATOMSCF; os demais cálculos foram feitos através do programa Gaussian. A figura 6.1 resume a metodologia empregada para a geração das bases deste trabalho.

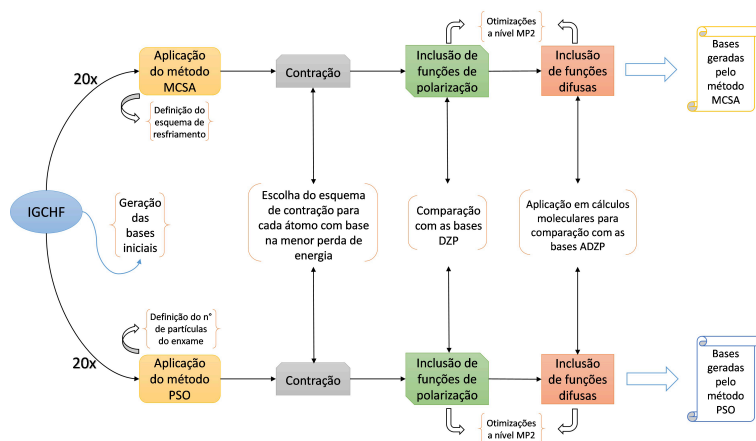


Figura 6.1: Resumo da metodologia utilizada neste trabalho.

Para constatar a eficácia das bases geradas neste trabalho, a saber; “MCSA-DZP”, “MCSA-ADZP”, “PSO-DZP” e “PSO-ADZP”, construímos conjuntos de base de mesmo tamanho que os conjuntos DZP [18], [16], [6], [19] e ADZP [18], [17], [72], [19], já consolidados na literatura. Calculamos as energias atômicas ROHF com as bases geradas pelos métodos propostos neste trabalho (MCSA-DZP e PSO-DZP) e também com as bases DZP da literatura e comparamos a acurácia dos resultados obtidos. Para os conjuntos de base

¹Algumas funções difusas foram escolhidas levando-se em conta a máxima polarizabilidade de dipolo média. Este tratamento não compromete as conclusões do presente trabalho posto que já se demonstrou a equivalência entre as abordagens via energia e polarizabilidade para a geração de bases [3]

gerados neste trabalho a partir dos métodos MCSA e PSO de mesmo tamanho que os conjuntos ADZP (MCSA-ADZP e PSO-ADZP), analisamos a competitividade das bases aqui produzidas através de cálculos moleculares.

6.1 Calibração do método MCSA

Tomando como ponto de partida estudos anteriores [79], os parâmetros do método MCSA foram calibrados. Inicialmente, definimos a quantidade de passos a serem utilizadas e o esquema de resfriamento mais apropriado. Em relação à quantidade de passos, resultados anteriores [79], mostraram que é apropriado considerarmos um total de 17500 passos para algoritmo MCSA aqui considerado, sendo 500 passos externos e 35 passos internos. O algoritmo se desenvolve de forma que para cada passo externo, há um conjunto de 35 testes, o que totaliza os 17500 passos do algoritmo.

Em relação ao esquema de resfriamento (função que regula o parâmetro T do algoritmo SA), fizemos um estudo específico, também considerando análises anteriores [79]. Um conjunto de 10 átomos foi escolhido e 4 funções de resfriamento foram testadas independentemente através de um total de 5 otimizações completas de cada átomo. Para termos independência na calibração do algoritmo e evitarmos problemas de super-ajustamento², escolhemos aleatoriamente um conjunto de 10 átomos, diferentes dos 15 átomos já mencionados. Os sistemas sorteados foram os seguintes: *Li, C, O, Na, Si, S, K, Fe, Ge* e *Se*.

Estudos anteriores [79] e curvas típicas para o procedimento de *annealing* registradas na literatura [95], [82], nos inspiraram a investigar a função mais adequada para descrever a variação do parâmetro T ; 4 funções para o esquema de resfriamento foram investigadas;

$$T_0 = \frac{162,5839}{\ln(1 + 0,1144815.n)}, \quad (6.1)$$

$$T_1 = \frac{73,27915}{\ln(1 + 0,0760309.n)}, \quad (6.2)$$

²O problema do super-ajustamento (*Overfitting*) aparece quando um algoritmo está demasiadamente ajustado para um problema particular, de modo que quaisquer alterações feitas, por menores que sejam, não serão mais contempladas pelo algoritmo. Tal condição não é desejável visto que os métodos propostos neste trabalho devem ser aplicáveis à quaisquer átomos da Tabela Periódica.

$$T_2 = \frac{70,26733}{\ln(1,05 + 0,009.n)}, \quad (6.3)$$

e

$$T_3 = \frac{80,26733}{\ln(1,05 + 0,005.n)}. \quad (6.4)$$

A figura 6.2 apresenta as funções de resfriamento investigadas.

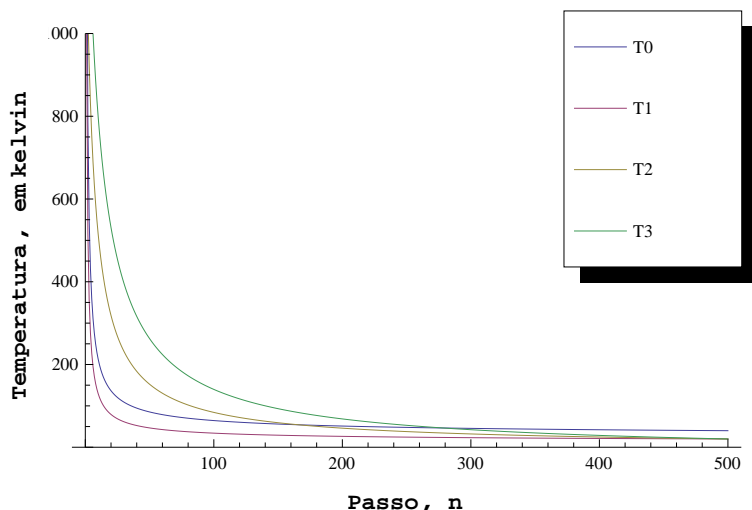


Figura 6.2: Esquemas de resfriamento testados durante a calibração do método MCSA.

Nos utilizando dessas quatro funções, performamos 5 otimizações completas para os átomos *Li*, *C*, *O*, *Na*, *Si*, *S*, *K*, *Fe*, *Ge* e *Se*; e registramos a energia total HF média das cinco rodadas bem como a diferença entre o maior e o menor resultado das cinco rodadas, que aqui chamamos de confiabilidade. Os resultados obtidos nesta etapa são apresentados nas tabelas 6.1 a 6.4, para os esquemas de resfriamento T_0 , T_1 , T_2 e T_3 , expressos pelas equações (6.1), (6.2), (6.3) e (6.4).

Após, estas análises, optamos pelo esquema de resfriamento que apresentou as melhores médias de energia e as melhores confiabilidades (ou seja, a menor diferença entre os maiores e os menores valores de energia das cinco rodadas). Os resultados desta etapa da calibração são apresentados na tabela 6.5.

A análise da tabela 6.5, nos permitiu optar pelo esquema de resfriamento representado pela função T_1 , expressa matematicamente pela equação (6.2); pois como destacado na tabela 6.5, a função de decaimento expressa por T_1 (A função de decaimento mais

Tabela 6.1: Resultados de energia ROHF (em Hartree) obtidas com o esquema de resfriamento T_0 , equação (6.1), durante a calibração do método MCSA.

Átomo	Rodada 1	Rodada 2	Rodada 3	Rodada 4	Rodada 5
Li	-7,432593	-7,432595	-7,432594	-7,432596	-7,432595
C	-37,687395	-37,687379	-37,687345	-37,687359	-37,687401
O	-74,806491	-74,806469	-74,806492	-74,806440	-74,806535
Na	-161,856343	-161,853587	-161,856515	-161,853928	-161,855944
Si	-288,850456	-288,850148	-288,850549	-288,850571	-288,850141
S	-397,501315	-397,501524	-397,501446	-397,501300	-397,501338
K	-599,162559	-599,162355	-599,162207	-599,161977	-599,162245
Fe	-1.262,432173	-1.262,432455	-1.262,432298	-1.262,432605	-1.262,432681
Ge	-2.075,337191	-2.075,335625	-2.075,333817	-2.075,332010	-2.075,334403
Se	-2.399,843532	-2.399,844849	-2.399,843763	-2.399,843054	-2.399,843138

Tabela 6.2: Resultados de energia ROHF (em Hartree) obtidos com o esquema de resfriamento expresso por T_1 , equação (6.2), durante a calibração do método MCSA.

Átomo	Rodada 1	Rodada 2	Rodada 3	Rodada 4	Rodada 5
Li	-7,432601	-7,432604	-7,432603	-7,432598	-7,432601
C	-37,687410	-37,687379	-37,687367	-37,687397	-37,687389
O	-74,806536	-74,806476	-74,806500	-74,806530	-74,806519
Na	-161,855956	-161,855266	-161,855276	-161,855490	-161,855814
Si	-288,850525	-288,850715	-288,850306	-288,850399	-288,850387
S	-397,501562	-397,501560	-397,501625	-397,501362	-397,501608
K	-599,162608	-599,162700	-599,162739	-599,162469	-599,162747
Fe	-1.262,433178	-1.262,433377	-1.262,433207	-1.262,433214	-1.262,432977
Ge	-2.075,338227	-2.075,336754	-2.075,338236	-2.075,337389	-2.075,337980
Se	-2.399,845636	-2.399,845724	-2.399,845217	-2.399,845385	-2.399,8453790

Tabela 6.3: Resultados de energia ROHF (em Hartree) obtidos com o esquema de resfriamento expresso por T_2 , equação (6.3), durante a calibração do método MCSA.

Átomo	Rodada 1	Rodada 2	Rodada 3	Rodada 4	Rodada 5
Li	-7,432586	-7,432604	-7,432592	-7,432594	-7,432587
C	-37,687409	-37,687379	-37,687394	-37,687394	-37,687356
O	-74,806520	-74,806518	-74,806555	-74,806545	-74,806490
Na	-161,855529	-161,855221	-161,85542	-161,856278	-161,856064
Si	-288,850156	-288,849730	-288,849720	-288,850190	-288,850432
S	-397,501342	-397,501495	-397,501618	-397,501513	-397,501586
K	-599,162747	-599,162808	-599,162637	-599,162404	-599,162283
Fe	-1.262,433053	-1.262,432617	-1.262,433088	-1.262,433371	-1.262,432794
Ge	-2.075,336609	-2.075,336967	-2.075,337462	-2.075,337177	-2.075,335440
Se	-2.399,846978	-2.399,844153	-2.399,844814	-2.399,843838	-2.399,844313

Tabela 6.4: Resultados de energia ROHF (em Hartree) obtidos com o esquema de resfriamento expresso por T_3 , equação (6.4), durante a calibração do método MCSA.

Átomo	Rodada 1	Rodada 2	Rodada 3	Rodada 4	Rodada 5
Li	-7,432592	-7,432577	-7,432605	-7,432588	-7,432587
C	-37,687368	-37,687328	-37,687385	-37,687311	-37,687392
O	-74,806532	-74,806541	-74,806533	-74,806469	-74,806544
Na	-161,854456	-161,855818	-161,855937	-161,855882	-161,856192
Si	-288,849716	-288,849505	-288,850607	-288,850139	-288,849981
S	-397,501483	-397,501655	-397,501761	-397,501542	-397,501507
K	-599,162866	-599,162592	-599,161809	-599,162618	-599,162165
Fe	-1.262,432884	-1.262,432937	-1.262,433202	-1.262,432776	-1.262,433287
Ge	-2.075,336139	-2.075,333781	-2.075,334119	-2.075,335445	-2.075,334802
Se	-2.399,842660	-2.399,843845	-2.399,843987	-2.399,846188	-2.399,843627

Tabela 6.5: Resultados dos testes dos esquemas de resfriamento para o método MCSA.

Átomo	Parâmetro	T_0	T_1	T_2	T_3
Li	Confiabilidade	3,2300E-06	6,1100E-06	1,7900E-05	2,7800E-05
	Média (ROHF)	7,432595	7,432602	7,432593	7,432591
C	Confiabilidade	5,5920E-05	4,2200E-05	5,2400E-05	8,0500E-05
	Média (ROHF)	37,687376	37,687390	37,687390	37,687360
O	Confiabilidade	9,4940E-05	6,0400E-05	6,5300E-05	7,4700E-05
	Média (ROHF)	74,806486	74,806510	74,806530	74,806520
Na	Confiabilidade	2,9286E-03	6,9100E-04	1,0570E-03	1,7360E-03
	Média (ROHF)	161,855264	161,855600	161,855704	161,855658
Si	Confiabilidade	4,3110E-04	4,0900E-04	7,1200E-04	1,1020E-03
	Média (ROHF)	288,850373	288,850500	288,850046	288,849990
S	Confiabilidade	2,2381E-04	2,6300E-04	2,7600E-04	2,7800E-04
	Média (ROHF)	397,501385	397,501544	397,501511	397,501600
K	Confiabilidade	5,8120E-04	2,7800E-04	5,2500E-04	1,0570E-03
	Média (ROHF)	599,162269	599,162700	599,162576	599,162400
Fe	Confiabilidade	5,0800E-04	4,0000E-04	7,5400E-04	5,1100E-04
	Média (ROHF)	1262,432442	1262,433191	1262,432985	1262,433000
Ge	Confiabilidade	5,1810E-03	1,4820E-03	2,0220E-03	2,3580E-03
	Média (ROHF)	2075,334609	2075,338000	2075,337000	2075,335000
Se	Confiabilidade	1,7950E-03	5,0700E-04	3,1400E-03	3,5280E-03
	Média (ROHF)	2399,843667	2399,845468	2399,844819	2399,844061

acentuado dentre as curvas apresentadas na figura 6.2), quando o algoritmo esteve programado com 500 passos externos e 35 passos internos, produziu melhores resultados de média energética e confiabilidade para um número maior de átomos dentre os estudados. Dessa forma, optamos em construir os conjuntos de base a partir do método MCSA nos utilizando da função de arrefecimento expressa pela equação (6.2). Após esse ajuste, o método MCSA foi utilizado para gerar as bases gaussianas adaptadas para os átomos selecionados.

6.2 Calibração do método PSO

O método PSO também foi calibrado antes da aplicação efetiva para a geração dos conjuntos de base apresentados neste trabalho. Visando estabelecer uma condição adequada para uma comparação direta entre os dois métodos para a geração de bases gaussianas atômicas desenvolvidos neste trabalho, estabelecemos um número igual de passos para ambos algoritmos. Tendo-se em vista os 17500 passos já definidos para o algoritmo MCSA, testamos algumas combinações de número de passos externos e número de partículas do enxame, de modo que todas as combinações testadas totalizassem 17500 passos. Valores típicos apresentados na literatura [48], [14], serviram como base para a definição dos números de partículas do enxame a serem testadas.

Novamente, a fim de evitar problemas de super-ajustamento dos métodos propostos, calibramos o algoritmo PSO nos utilizando de um conjunto de 5 átomos, escolhidos aleatoriamente, dentre o grupo de 15 átomos anteriormente mencionado. Os átomos sorteados para a calibração do algoritmo PSO foram: *N*, *Cl*, *Ir*, *Pd* e *At*. Estudamos três versões para o algoritmo PSO, e optamos pela versão que forneceu as melhores médias e a melhor confiabilidade (diferença entre o maior e menor resultado). Executamos o algoritmo 10 vezes para cada um dos cinco átomos sorteados nesta etapa. A tabela 6.6 apresenta as configurações do número de partículas do enxame e do número de passos externos que definiram as versões do algoritmo PSO que foram estudadas.

Tabela 6.6: Versões do PSO testadas para a calibração do algoritmo.

Versão do PSO	Nº de partículas do enxame	Nº de passos externos
1	25	700
2	35	500
3	50	350

Após 10 execuções independentes das três versões do PSO listadas na tabela 6.6, para os átomos *N*, *Cl*, *Ir*, *Pd* e *At*, analisamos as médias das energias total HF e as confiabilidades encontradas (diferença entre o maior e menor resultado).

Os resultados contendo as 10 otimizações para as três versões do método PSO são expressos nas tabelas 6.7 a 6.9.

Os resultados das médias e confiabilidades para as versões estudadas do algoritmo PSO são apresentadas na tabela 6.10.

Tabela 6.7: Resultados de energia ROHF (em Hartree) obtidos com a versão 1 do método PSO.

Átomos	N	Cl	Pd	Ir	At
Rodada 1	54,395751	459,473825	4937,870960	16805,05999	21265,874600
Rodada 2	54,395762	459,473706	4937,870544	16805,07565	21265,871880
Rodada 3	54,395725	459,473794	4937,870512	16805,07353	21265,881590
Rodada 4	54,395761	459,473516	4937,870284	16805,03873	21265,864200
Rodada 5	54,395682	459,473817	4937,870574	16805,06844	21265,864800
Rodada 6	54,395770	459,473745	4937,870228	16805,05400	21265,870000
Rodada 7	54,395592	459,473590	4937,870648	16805,06914	21265,870080
Rodada 8	54,395708	459,473685	4937,869603	16805,06350	21265,875310
Rodada 9	54,395641	459,473782	4937,871359	16805,04455	21265,875960
Rodada 10	54,395642	459,473811	4937,870471	16805,06866	21265,876980

Tabela 6.8: Resultados de energia ROHF (em Hartree) obtidos com a versão 2 do método PSO.

Átomos	N	Cl	Pd	Ir	At
Rodada 1	54,395644	459,473670	4937,870348	16805,054830	21265,871740
Rodada 2	54,395504	459,473197	4937,868811	16805,034140	21265,869210
Rodada 3	54,395781	459,473835	4937,869012	16805,047670	21265,858490
Rodada 4	54,395655	459,472887	4937,870606	16805,035430	21265,865420
Rodada 5	54,395675	459,473390	4937,870198	16805,054150	21265,855310
Rodada 6	54,395664	459,473243	4937,869704	16805,031510	21265,850220
Rodada 7	54,395647	459,473740	4937,869672	16805,030640	21265,879070
Rodada 8	54,395550	459,473455	4937,869824	16805,043500	21265,864800
Rodada 9	54,395593	459,473357	4937,869984	16805,055820	21265,858900
Rodada 10	54,395579	459,473493	4937,869667	16805,061430	21265,871820

Tabela 6.9: Resultados de energia ROHF (em Hartree) obtidos com a versão 2 do método PSO.

Átomos	N	Cl	Pd	Ir	At
Rodada 1	54,395602	459,472106	4937,868629	16805,019330	21265,807010
Rodada 2	54,395438	459,471295	4937,869604	16805,033100	21265,813300
Rodada 3	54,395728	459,472812	4937,868501	16805,018830	21265,843150
Rodada 4	54,395579	459,471259	4937,865461	16805,053460	21265,787910
Rodada 5	54,395752	459,469908	4937,868443	16805,046770	21265,807790
Rodada 6	54,395561	459,471394	4937,866366	16805,025690	21265,857160
Rodada 7	54,395591	459,472268	4937,868563	16805,020180	21265,858980
Rodada 8	54,395500	459,472905	4937,866901	16805,000450	21265,804470
Rodada 9	54,395633	459,472960	4937,865824	16805,015370	21265,822420
Rodada 10	54,395618	459,472432	4937,869111	16805,022190	21265,836240

Tabela 6.10: Resultados dos testes de calibração do algoritmo PSO.

Átomo	Parâmetro	Versão 1	Versão 2	Versão 3
N	Confiabilidade	1,7816E-04	2,7699E-04	3,1421E-04
	Média (ROHF)	-54,395703	-54,395629	-54,395600
Cl	Confiabilidade	3,0910E-04	9,4800E-04	3,0516E-03
	Média (ROHF)	-459,473727	-459,473427	-459,471934
Pd	Confiabilidade	1,7560E-03	1,7950E-03	4,1430E-03
	Média (ROHF)	-4937,870518	-4937,869782	-4937,867740
Ir	Confiabilidade	3,6920E-02	3,0790E-02	5,3010E-02
	Média (ROHF)	-16805,061619	-16805,044912	-16805,025537
At	Confiabilidade	1,7390E-02	2,8850E-02	7,1070E-02
	Média (ROHF)	-21265,872540	-21265,864498	-21265,823843

A partir dos resultados expressos na tabela 6.10, notamos que a versão 1 do algoritmo PSO, ou seja, aquela configurada com 25 partículas no enxame e 700 passos externos; totalizando os mesmos 17500 passos do algoritmo utilizado no método MCSA, apresentou os melhores resultados. A partir destas análises, as bases gaussianas atômicas apresentadas neste trabalho, geradas com o método PSO, foram construídas a partir desta versão do algoritmo PSO.

Capítulo 7

Resultados e discussões

Após efetuarmos a calibração dos métodos MCSA e PSO conforme discutido no capítulo precedente, aplicamos os algoritmos desenvolvidos para minimizar a energia total HF durante o processo de geração de bases gaussianas para os 15 átomos escolhidos, tendo como expoentes iniciais os gerados pelo método IGCHF [45]. Inicialmente, otimizamos os expoentes individualmente em nível HF, para construir conjuntos de mesmo tamanho que os conjuntos de base DZ. Após esta etapa, performamos otimizações a nível MP2 para incluir funções de polarização e difusas, e obter conjuntos de base de mesmo tamanho que os conjuntos DZP e ADZP.

A energia total HF calculada para os sistemas estudados a partir dos conjuntos de base iniciais gerados pelo método IGCHF, e que serviram como referência para a aplicação dos métodos propostos, são apresentadas na tabela 7.1, a seguir.

Tabela 7.1: Energias ROHF iniciais (em Hartree) dos sistemas estudados.

Átomo	Energia inicial
N (9s 5p)	-54,392988
Mg (12s 9p)	-199,598768
Al (12s 9p)	-241,862401
Cl (12s 9p)	-459,459196
Ti (15s 12p 5d)	-848,381606
Ni (15s 12p 5d)	-1.506,782341
Br (15s 12p 5d)	-2.572,334234
Sr (19s 15p 6d)	-3.131,511784
Ru (19s 15p 8d)	-4.441,430202
Pd (19s 15p 8d)	-4.937,836323
Sb (19s 15p 8d)	-6.313,359125
Cs (20s 14p 7d)	-7.553,748472
Ir (20s 14p 9d 4f)	-16.804,860050
Tl (20s 16p 9d 4f)	-18.960,390040
At (20s 16p 9d 4f)	-21.265,630610

7.1 Resultados obtidos com o método MCSA

As 20 otimizações completas, para cada átomo, feitas sobre os conjuntos de base de partida (cujas energias ROHF são apresentadas na tabela 7.1), através do método MCSA; produziram os seguintes resultados de energia (em **negrito** estão os melhores resultados de energia dentre as 20 rodadas):

Tabela 7.2: Energias (em Hartree) da amostra do 2º período da Tabela Periódica, obtidas com o método MCSA.

Rodada	$N_{(9s5p)}$
1	-54,395536
2	-54,395511
3	-54,395674
4	-54,395360
5	-54,395410
6	-54,395527
7	-54,395591
8	-54,395559
9	-54,395708
10	-54,395632
11	-54,395634
12	-54,395540
13	-54,395427
14	-54,395674
15	-54,395539
16	-54,395567
17	-54,395570
18	-54,395457
19	-54,395699
20	-54,395662

Tabela 7.3: Energias (em Hartree) das amostras do 3° período da Tabela Periódica obtidas com o método MCSA.

Rodada	Mg _(12s9p)	Al _(12s9p)	Cl _(12s9p)
1	-199,611342	-241,871874	-459,473545
2	-199,611455	-241,871574	-459,473453
3	-199,611136	-241,871727	-459,473863
4	-199,611417	-241,871610	-459,473140
5	-199,611435	-241,871705	-459,473060
6	-199,611253	-241,871682	-459,473337
7	-199,611369	-241,871621	-459,473038
8	-199,611210	-241,871803	-459,473231
9	-199,611432	-241,871895	-459,473241
10	-199,611266	-241,871640	-459,473766
11	-199,611256	-241,871756	-459,473536
12	-199,611247	-241,871810	-459,473515
13	-199,611190	-241,871859	-459,473356
14	-199,611189	-241,871618	-459,473055
15	-199,611335	-241,871699	-459,473371
16	-199,611360	-241,871670	-459,473215
17	-199,611354	-241,871819	-459,473047
18	-199,611108	-241,871892	-459,473591
19	-199,611293	-241,871768	-459,473372
20	-199,611289	-241,871555	-459,473348

Tabela 7.4: Energias (em Hartree) das amostras do 4° período da Tabela Periódica obtidas com o método MCSA.

Rodada	Ti(15s12p5d)	Ni(15s12p5d)	Br(15s12p5d)
1	-848,397365	-1.506,822785	-2.572,369992
2	-848,397164	-1.506,823058	-2.572,369855
3	-848,397399	-1.506,822688	-2.572,370122
4	-848,396546	-1.506,822616	-2.572,369533
5	-848,397083	-1.506,822596	-2.572,368537
6	-848,397353	-1.506,822695	-2.572,369195
7	-848,396874	-1.506,822756	-2.572,369741
8	-848,397440	-1.506,822439	-2.572,369493
9	-848,397040	-1.506,822254	-2.572,369120
10	-848,396997	-1.506,823333	-2.572,368837
11	-848,396907	-1.506,823460	-2.572,369847
12	-848,396853	-1.506,821297	-2.572,368210
13	-848,397126	-1.506,821930	-2.572,368385
14	-848,397160	-1.506,822759	-2.572,369075
15	-848,396930	-1.506,822939	-2.572,368980
16	-848,396856	-1.506,823023	-2.572,368177
17	-848,397382	-1.506,822822	-2.572,370467
18	-848,397030	-1.506,822936	-2.572,369325
19	-848,397200	-1.506,823109	-2.572,368751
20	-848,397068	-1.506,822527	-2.572,370408

Tabela 7.5: Energias (em Hartree) das amostras do 5^o período da Tabela Periódica obtidas com o método MCSA.

Rodada	Sr(19s15p6d)	Ru(19s15p8d)	Pd(19s15p8d)	Sb(19s15p8d)
1	-3.131,525683	-4.441,497144	-4.937,869076	-6.313,436719
2	-3.131,526557	-4.441,498359	-4.937,869155	-6.313,436935
3	-3.131,526055	-4.441,496467	-4.937,870133	-6.313,438689
4	-3.131,526479	-4.441,497764	-4.937,869492	-6.313,435650
5	-3.131,527515	-4.441,497600	-4.937,869525	-6.313,439073
6	-3.131,526826	-4.441,497859	-4.937,869429	-6.313,436111
7	-3.131,526767	-4.441,495214	-4.937,870234	-6.313,437187
8	-3.131,525768	-4.441,497725	-4.937,870266	-6.313,438467
9	-3.131,525769	-4.441,497055	-4.937,869383	-6.313,439389
10	-3.131,526715	-4.441,498676	-4.937,871365	-6.313,439053
11	-3.131,526785	-4.441,499109	-4.937,869497	-6.313,438170
12	-3.131,526400	-4.441,497197	-4.937,869876	-6.313,441145
13	-3.131,526798	-4.441,498749	-4.937,869761	-6.313,438574
14	-3.131,526920	-4.441,498352	-4.937,869077	-6.313,440338
15	-3.131,525802	-4.441,496330	-4.937,869216	-6.313,435989
16	-3.131,526734	-4.441,497652	-4.937,870239	-6.313,438536
17	-3.131,526635	-4.441,496134	-4.937,869739	-6.313,439126
18	-3.131,527017	-4.441,498075	-4.937,869639	-6.313,434909
19	-3.131,526592	-4.441,497759	-4.937,868714	-6.313,437338
20	-3.131,525671	-4.441,498352	-4.937,869524	-6.313,435519

Tabela 7.6: Energias (em Hartree) das amostras do 6° período da Tabela Periódica obtidas com o método MCSA.

Rodada	Cs(20s14p7d)	Ir(20s14p9d4f)	Tl(20s16p9d4f)	At(20s16p9d4f)
1	-7.553,804116	-16.805,097300	-18.960,777690	-21.265,879930
2	-7.553,804842	-16.805,093280	-18.960,803540	-21.265,866260
3	-7.553,804430	-16.805,103700	-18.960,803060	-21.265,881410
4	-7.553,806697	-16.805,100430	-18.960,786500	-21.265,863200
5	-7.553,803577	-16.805,088610	-18.960,801100	-21.265,881750
6	-7.553,804919	-16.805,093330	-18.960,783990	-21.265,864900
7	-7.553,803070	-16.805,093700	-18.960,787040	-21.265,870110
8	-7.553,803694	-16.805,095610	-18.960,770980	-21.265,872090
9	-7.553,805213	-16.805,100290	-18.960,787040	-21.265,869790
10	-7.553,803294	-16.805,097260	-18.960,803190	-21.265,882660
11	-7.553,802961	-16.805,094520	-18.960,788980	-21.265,882390
12	-7.553,804035	-16.805,098140	-18.960,803990	-21.265,875190
13	-7.553,806505	-16.805,093580	-18.960,782570	-21.265,892850
14	-7.553,804066	-16.805,098460	-18.960,801740	-21.265,873440
15	-7.553,804376	-16.805,094060	-18.960,786140	-21.265,873570
16	-7.553,801652	-16.805,087190	-18.960,788040	-21.265,877210
17	-7.553,805551	-16.805,091880	-18.960,783920	-21.265,877510
18	-7.553,801205	-16.805,099440	-18.960,799420	-21.265,871060
19	-7.553,804250	-16.805,098620	-18.960,788960	-21.265,883180
20	-7.553,806182	-16.805,105900	-18.960,794820	-21.265,877300

Analisando os resultados das tabelas 7.2 a 7.6, identificamos as rodadas que produziram os melhores resultados de energia e nos utilizamos destes respectivos conjuntos de base para seguir o procedimento.

Para os átomos que foram otimizados uma única vez, os resultados obtidos foram os seguintes:

Tabela 7.7: Energias (em Hartree) dos átomos otimizados uma única vez através do método MCSA.

Átomo	Energia
H	-0,499278
He	-2,856181
Li	-7,432419
Be	-14,572318
B	-24,527468
C	-37,685570
O	-74,800720
F	-99,396127
Ne	-128,528012
Na	-161,851816
Si	-288,848773
P	-340,712240
S	-397,497773
Ar	-526,808632

O passo seguinte foi fazer a contração dos melhores conjuntos de base obtidos neste trabalho para cada átomo. Os esquemas de contração foram escolhidos visando a menor perda na energia total HF de cada sistema estudado¹. Os esquemas de contração adotados para cada um dos átomos são apresentados na tabela 7.8 (números assinalados com uma linha na parte superior e inferior representam funções de polarização e funções difusas, respectivamente).

Após definirmos os esquemas de contração dos conjuntos de base, incluímos funções de polarização através de otimizações a nível MP2, para produzir as bases aqui chamadas de MCSA-DZP. Apresentamos na tabela 7.9 os resultados de energia ROHF obtidos com os conjuntos de base gerados neste trabalho juntamente com resultados equivalentes obtidos

¹Não se pode assegurar que o esquema de contração escolhido é de fato o que produz a menor perda de energia visto que há muitas possibilidades de escolha para o esquema de contração; preconizamos a contração dos expoentes mais internos para obter os esquemas apresentados.

Tabela 7.8: Esquemas de contração escolhidos para as bases gaussianas geradas pelo método MCSA.

Átomos	Esquemas de contração			
	Simetria S	Simetria P	Simetria D	Simetria F
H* _{(4s2p)/[2s2p]}	{3, 1}	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }		
He* _{(4s1p)/[2s1p]}	{3, 1}	{ $\bar{1}$ }		
Li* _{(10s6p2d)/[5s3p2d]}	{6, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Be* _{(10s6p2d)/[5s3p2d]}	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
B* _{(10s6p2d)/[5s3p2d]}	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
C* _{(10s6p2d)/[5s3p2d]}	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
N _{(10s6p2d)/[5s3p2d]}	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
O* _{(10s6p2d)/[5s3p2d]}	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
F* _{(10s6p2d)/[5s3p2d]}	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Ne* _{(10s6p2d)/[5s3p2d]}	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Na* _{(13s10p2d)/[8s5p2d]}	{4, 1, 1, 1, 1, 3, 1, $\underline{1}$ }	{6, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Mg _{(13s10p2d)/[8s5p2d]}	{6, 1, 1, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{6, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Al _{(13s10p2d)/[8s5p2d]}	{5, 2, 1, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{6, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Si* _{(13s10p2d)/[8s5p2d]}	{5, 2, 1, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{6, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
P* _{(13s10p2d)/[8s5p2d]}	{5, 1, 2, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{6, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
S* _{(13s10p2d)/[8s5p2d]}	{5, 1, 2, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{6, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Cl _{(13s10p2d)/[8s5p2d]}	{5, 1, 2, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{6, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Ar* _{(12s9p2d)/[7s4p2d]}	{5, 1, 2, 1, 1, 1, 1}	{6, 1, 1, 1}	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Ti _{(16s14p6d2f)/[9s7p3d2f]}	{6, 3, 1, 1, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{5, 3, 1, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }
Ni _{(16s14p6d2f)/[9s7p3d2f]}	{6, 2, 1, 2, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{6, 2, 1, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }
Br _{(16s14p6d2f)/[9s7p3d2f]}	{6, 3, 1, 1, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{5, 1, 1, 2, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }
Sr _{(19s15p6d)/[8s6p2d]}	{7, 3, 2, 3, 1, 1, 1, 1}	{7, 1, 1, 3, 2, 1}	{5, $\bar{1}$ }	
Ru _{(20s16p9d2f)/[9s7p4d2f]}	{8, 2, 3, 2, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{7, 1, 1, 3, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{5, 2, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }
Pd _{(20s16p9d2f)/[9s7p4d2f]}	{8, 2, 2, 1, 2, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{7, 2, 1, 2, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{5, 2, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }
Sb _{(20s16p9d2f)/[9s7p4d2f]}	{8, 2, 2, 1, 2, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{7, 1, 2, 3, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{5, 2, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }
Cs _{(21s15p9d)/[9s6p4d]}	{8, 2, 3, 1, 3, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{7, 2, 2, 2, 1, $\bar{1}$ }	{5, 2, $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Ir _{(21s15p10d6f)/[9s6p5d3f]}	{7, 3, 2, 2, 2, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{7, 4, 1, 1, 1, $\bar{1}$ }	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, $\bar{1}$, $\underline{1}$ }
Tl _{(21s17p10d6f)/[9s8p5d3f]}	{8, 2, 3, 2, 2, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{7, 3, 2, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, 2, 2, $\underline{1}$ }	{4, $\bar{1}$, $\underline{1}$ }
At _{(21s17p10d6f)/[9s8p5d3f]}	{8, 2, 3, 2, 2, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{7, 1, 2, 2, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{3, 1, $\bar{1}$, $\underline{1}$ }

através de conjuntos de base similares destacados na literatura.

As correções de segunda ordem, E_2 , oriundas do método perturbativo MP2 utilizado são apresentadas na tabela 7.10. A última coluna da tabela 7.9 apresenta os valores obtidos através de cálculos numéricos, os quais, neste trabalho, servirão de valores de referência para as análises estatísticas.

A etapa seguinte do nosso processo de geração dos conjuntos de bases foi a inclusão de funções difusas para produzir as bases MCSA-ADZP. Estas funções foram obtidas analogamente às funções de polarização, ou seja, através do método MP2. As bases completas (já acrescidas das funções difusas) são apresentadas no apêndice A. Visando verificar a viabilidade das bases aumentadas, fizemos cálculos moleculares para 106 sistemas propostos por Bakowies [5] and Klopper [53]. Para cada sistema fizemos o cálculo da energia total de correlação para dois níveis de teoria, a saber: CCSD e MP2, para cada conjunto de base. Para comparar a performance entre os conjuntos MCSA-ADZP, ADZP, aug-cc-pVDZ para os cálculos moleculares, comparamos os valores obtidos para a energia de correlação visto que é mais relevante para cálculos moleculares. O apêndice C apresenta a lista completa de todos os sistemas moleculares utilizados. O apêndice D contém todos os resultados para cada um dos cálculos moleculares feitos neste trabalho.

Tabela 7.9: Resultados de energia (em Hartree) obtidos com os conjuntos de base MCSA-DZP, DZP e cc-pVDZ.

Átomos	E(ROHF)			NHF ^d
	MCSA-DZP ^a	DZP ^b	cc-pVDZ ^c	
H*	-0,499278	-0,499058	-0,499278	-0,5
He*	-2,849411	-2,855160	-2,855160	-2,861680
Li*	-7,431762	-7,431985	-7,432421	-7,432727
Be*	-14,571302	-14,571692	-14,572338	-14,573023
B*	-24,526845	-24,526939	-24,526589	-24,529061
C*	-37,685238	-37,684760	-37,682418	-37,688619
N	-54,395232	-54,394219	-54,388414	-54,400934
O*	-74,801056	-74,800211	-74,787513	-74,809398
F*	-99,394974	-99,393683	-99,371862	-99,409349
Ne*	-128,525125	-128,523102	-128,488776	-128,547098
Na*	-161,847707	-161,849417	-161,853027	-161,858912
Mg	-199,602791	-199,607167	-199,608297	-199,608297
Al	-241,858494	-241,867920	-241,870133	-241,876707
Si*	-288,833921	-288,843714	-288,846437	-288,854362
P*	-340,707065	-340,705514	-340,709014	-340,718781
S*	-397,495787	-397,490574	-397,492840	-397,504896
Cl	-459,471511	-459,471403	-459,467181	-459,482072
Ar*	526,796405	526,804286	-526,799865	-526,817513
Ti	-848,338660	-848,351938	*	-848,405997
Ni	-1506,694402	-1506,710742	*	-1506,870908
Br	-2572,227680	-2572,313149	-2572,364909	-2572,441332
Sr	-3131,135799	-3131,192844	†	-3131,545686
Ru	-4440,900181	-4439,453802	†	-4441,539487
Pd	-4934,059725	-4935,107313	†	-4937,921023
Sb	-6311,789356	-6303,761480	†	-6313,485319
Cs	-7549,607990	-7550,947368	†	-7553,933658
Ir	-16791,396629	-16789,180362	†	-16806,113150
Tl	-18944,402854	-18911,211521	†	-18961,824820
At	-21250,419150	-21252,189800	†	-21266,881710

^a Bases geradas neste trabalho.

^b Bases de Jorge e colaboradores [18], [16], [6], [19].

^c Bases de Dunning and colaboradores - Extraídos da base de dados Nist [69].

^d Energias totais HF extraídas de [15] e [54].

* Algoritmo MCSA executado apenas uma vez.

* Indisponível na literatura.

† Átomo não incluído no conjunto cc-pVDZ.

Tabela 7.10: Correções de 2° ordem para a energia ROHF, E_2 , em hartree obtidas para os conjuntos base MCSA-DZP e DZP.

Átomos	Energia E_2		
	MCSA-DZP ^a	DZP ^b	cc-pVDZ ^c
H*	0,0000	0,0000	0,0000
He*	-0,0263	-0,0259	-0,0258
Li*	0,0000	0,0000	0,0000
Be*	-0,0260	-0,0257	-0,0256
B*	-0,0402	-0,0403	-0,0365
C*	-0,0557	-0,0558	-0,0555
N	-0,0720	-0,0724	-0,0707
O*	-0,1027	-0,1028	-0,1198
F*	-0,1366	-0,1365	-0,1406
Ne*	-0,1727	-0,1734	-0,1855
Na*	0,0000	0,0000	0,0000
Mg	-0,0093	-0,0209	-0,0214
Al	-0,0346	-0,0344	-0,0306
Si*	-0,0497	-0,0492	-0,0449
P*	-0,0658	-0,0650	-0,0635
S*	-0,0925	-0,0917	-0,0838
Cl	-0,1207	-0,1210	-0,1098
Ar*	-0,1499	-0,1502	-0,1403
Ti	-0,0249	-0,0334	*
Ni	-0,2546	-0,2555	*
Br	-0,3275	-0,3334	-0,1047
Sr	-0,0045	-0,0126	†
Ru	-0,1220	-0,1476	†
Pd	-0,2301	-0,2936	†
Sb	-0,3232	-0,3460	†
Cs	-0,0000	-0,0000	†
Ir	-0,1954	-0,3036	†
Tl	-0,2743	-0,1278	†
At	-0,4824	-0,3801	†

^a Bases geradas neste trabalho.

^b Bases de Jorge e colaboradores [18], [16], [6], [19].

^c Bases de Dunning and colaboradores - Extraídos da base de dados Nist [69].

* Indisponível na literatura.

† Átomo não incluído no conjunto cc-pVDZ.

7.2 Resultados obtidos com o método PSO

Procedendo analogamente ao método MCSA; inicialmente obtivemos as 20 otimizações completas para cada sistema estudado, tendo como valores de referência aqueles apresentados na tabela 7.1. As otimizações individuais com o método PSO produziram os seguintes resultados (em negrito estão os melhores resultados de energia dentre as 20 rodadas):

Tabela 7.11: Energias (em Hartree) da amostra do 2^o período da Tabela Periódica obtidas com o método PSO.

Rodada	$N_{(9s5p)}$
1	-54,395565
2	-54,395741
3	-54,395711
4	-54,395738
5	-54,395691
6	-54,395672
7	-54,395635
8	-54,395591
9	-54,395753
10	-54,395683
11	-54,395712
12	-54,395689
13	-54,395678
14	-54,395716
15	-54,395632
16	-54,395874
17	-54,395681
18	-54,395707
19	-54,395732
20	-54,395683

Para os átomos que foram otimizados uma única vez, os resultados obtidos foram os seguintes:

Tabela 7.12: Energias (em Hartree) das amostras do 3° período da Tabela Periódica obtidas com o método PSO.

Rodada	Mg _(12s9p)	Al _(12s9p)	Cl _(12s9p)
1	-199,611476	-241,871824	-459,473694
2	-199,611455	-241,871984	-459,473696
3	-199,611265	-241,872017	-459,473720
4	-199,611437	-241,871940	-459,473698
5	-199,611533	-241,871872	-459,473799
6	-199,611486	-241,872069	-459,473536
7	-199,611497	-241,871967	-459,473628
8	-199,611479	-241,872004	-459,473501
9	-199,611473	-241,871946	-459,473800
10	-199,611529	-241,872029	-459,473967
11	-199,611503	-241,871986	-459,473793
12	-199,611434	-241,872114	-459,473879
13	-199,611464	-241,871942	-459,473856
14	-199,611474	-241,871923	-459,473732
15	-199,611430	-241,872041	-459,473661
16	-199,611525	-241,872078	-459,473667
17	-199,611417	-241,871998	-459,473946
18	-199,611337	-241,871956	-459,473707
19	-199,611538	-241,872019	-459,473888
20	-199,611532	-241,871960	-459,473755

Tabela 7.13: Energias (em Hartree) das amostras do 4° período da Tabela Periódica obtidas com o método PSO.

Rodada	Ti(15s12p5d)	Ni(15s12p5d)	Br(15s12p5d)
1	-848,397303	-1.506,823489	-2.572,367006
2	-848,397198	-1.506,823693	-2.572,369372
3	-848,397596	-1.506,821866	-2.572,369642
4	-848,396601	-1.506,822574	-2.572,367689
5	-848,397644	-1.506,823194	-2.572,367260
6	-848,397611	-1.506,821896	-2.572,367177
7	-848,397431	-1.506,822969	-2.572,369282
8	-848,397537	-1.506,821716	-2.572,369452
9	-848,397169	-1.506,823353	-2.572,369161
10	-848,396830	-1.506,822623	-2.572,369531
11	-848,397686	-1.506,819951	-2.572,368623
12	-848,397331	-1.506,822870	-2.572,368757
13	-848,396781	-1.506,820746	-2.572,369386
14	-848,397537	-1.506,823009	-2.572,367755
15	-848,397049	-1.506,822822	-2.572,368961
16	-848,395836	-1.506,822303	-2.572,368331
17	-848,397152	-1.506,823176	-2.572,368222
18	-848,397332	-1.506,822604	-2.572,368977
19	-848,396962	-1.506,823467	-2.572,368967
20	-848,397178	-1.506,823368	-2.572,367386

Tabela 7.14: Energias (em Hartree) das amostras do 5^o período da Tabela Periódica obtidas com o método PSO.

Rodada	Sr(19s15p6d)	Ru(19s15p8d)	Pd(19s15p8d)	Sb(19s15p8d)
1	-3.131,527604	-4.441,499798	-4.937,870318	-6.313,433906
2	-3.131,528057	-4.441,500216	-4.937,870882	-6.313,438465
3	-3.131,526936	-4.441,498250	-4.937,870880	-6.313,438309
4	-3.131,527864	-4.441,500173	-4.937,869782	-6.313,437042
5	-3.131,526258	-4.441,498894	-4.937,870796	-6.313,437248
6	-3.131,527764	-4.441,499106	-4.937,870794	-6.313,436695
7	-3.131,526976	-4.441,499681	-4.937,870358	-6.313,436792
8	-3.131,528084	-4.441,500938	-4.937,871068	-6.313,437934
9	-3.131,527574	-4.441,499605	-4.937,870630	-6.313,435457
10	-3.131,527433	-4.441,499882	-4.937,870590	-6.313,434702
11	-3.131,526417	-4.441,500381	-4.937,871028	-6.313,437823
12	-3.131,527996	-4.441,500719	-4.937,870070	-6.313,438849
13	-3.131,527470	-4.441,498661	-4.937,870785	-6.313,436814
14	-3.131,527292	-4.441,499367	-4.937,870717	-6.313,435843
15	-3.131,526792	-4.441,498492	-4.937,869888	-6.313,437546
16	-3.131,527193	-4.441,499781	-4.937,870506	-6.313,439566
17	-3.131,527459	-4.441,500713	-4.937,870712	-6.313,437688
18	-3.131,527805	-4.441,500534	-4.937,870797	-6.313,436771
19	-3.131,527342	-4.441,499409	-4.937,871155	-6.313,437459
20	-3.131,527263	-4.441,499482	-4.937,870618	-6.313,435785

Tabela 7.15: Energias (em Hartree) das amostras do 6° período da Tabela Periódica obtidas com o método PSO.

Rodada	Cs(20s14p7d)	Ir(20s14p9d4f)	Tl(20s16p9d4f)	At(20s16p9d4f)
1	-7.553,806705	-16.805,078480	-18.960,792980	-21.265,884060
2	-7.553,808453	-16.805,055920	-18.960,785350	-21.265,875520
3	-7.553,808336	-16.805,061900	-18.960,803780	-21.265,874390
4	-7.553,807032	-16.805,070590	-18.960,793020	-21.265,881150
5	-7.553,807569	-16.805,068540	-18.960,803220	-21.265,883210
6	-7.553,807404	-16.805,070820	-18.960,804310	-21.265,866300
7	-7.553,805422	-16.805,053600	-18.960,794580	-21.265,877750
8	-7.553,807307	-16.805,067030	-18.960,791760	-21.265,877000
9	-7.553,805051	-16.805,070590	-18.960,800400	-21.265,871990
10	-7.553,806667	-16.805,067340	-18.960,798070	-21.265,869460
11	-7.553,806667	-16.805,062970	-18.960,798020	-21.265,882480
12	-7.553,801884	-16.805,039510	-18.960,805960	-21.265,870250
13	-7.553,806874	-16.805,061300	-18.960,786990	-21.265,873470
14	-7.553,806462	-16.805,058800	-18.960,798260	-21.265,854530
15	-7.553,808640	-16.805,064860	-18.960,787030	-21.265,860500
16	-7.553,807359	-16.805,064170	-18.960,814510	-21.265,870250
17	-7.553,807840	-16.805,060420	-18.960,808030	-21.265,883940
18	-7.553,806575	-16.805,061600	-18.960,804000	-21.265,881450
19	-7.553,807986	-16.805,071270	-18.960,816090	-21.265,869460
20	-7.553,807998	-16.805,072740	-18.960,783740	-21.265,877770

Tabela 7.16: Energias (em Hartree) dos átomos otimizados uma única vez através do método PSO.

Átomo	Energia
H	-0,499278
He	-2,856001
Li	-7,432339
Be	-14,571752
B	-24,527464
C	-37,685604
O	-74,800843
F	-99,396216
Ne	-128,528064
Na	-161,851981
Si	-288,848842
P	-340,712461
S	-397,497358
Ar	-526,808436

A partir das tabelas 7.11 a 7.15, identificamos as rodadas que produziram os melhores resultados de energia total HF para o estado fundamental dos sistemas estudados. Os esquemas de contração escolhidos para as bases obtidas com o método PSO são apresentados na tabela 7.17

Tabela 7.17: Esquemas de contração escolhidos após a otimização dos expoentes iniciais pelo método PSO.

Átomos	Esquemas de contração para o método PSO			
	Simetria S	Simetria P	Simetria D	Simetria F
H* _{(4s2p)/[2s2p]}	{3, 1}	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }		
He* _{(4s1p)/[2s1p]}	{3, 1}	{ $\bar{1}$ }		
Li* _{(10s6p2d)/[5s3p2d]}	{4, 3, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Be* _{(10s6p2d)/[5s3p2d]}	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
B* _{(10s6p2d)/[5s3p2d]}	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
C* _{(10s6p2d)/[5s3p2d]}	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
N _{(10s6p2d)/[5s3p2d]}	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
O* _{(10s6p2d)/[5s3p2d]}	{4, 1, 2, 2, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
F* _{(10s6p2d)/[5s3p2d]}	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Ne* _{(10s6p2d)/[5s3p2d]}	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Na* _{(13s10p2d)/[8s5p2d]}	{4, 1, 1, 1, 1, 3, 1, $\underline{1}$ }	{6, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Mg _{(13s10p2d)/[8s5p2d]}	{6, 1, 1, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{6, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Al _{(13s10p2d)/[8s5p2d]}	{6, 1, 1, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{6, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Si* _{(13s10p2d)/[8s5p2d]}	{5, 2, 1, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{6, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
P* _{(13s10p2d)/[8s5p2d]}	{5, 1, 2, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{6, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
S* _{(13s10p2d)/[8s5p2d]}	{5, 1, 2, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{6, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Cl _{(13s10p2d)/[8s5p2d]}	{5, 1, 2, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{6, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Ar* _{(12s9p2d)/[7s4p2d]}	{5, 1, 2, 1, 1, 1, 1}	{6, 1, 1, 1}	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Ti _{(16s14p6d2f)/[9s7p3d2f]}	{6, 2, 1, 2, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{5, 2, 1, 1, 2, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }
Ni _{(16s14p6d2f)/[9s7p3d2f]}	{6, 2, 1, 2, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{5, 3, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }
Br Br _{(16s14p6d2f)/[9s7p3d2f]}	{6, 3, 1, 1, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{5, 1, 1, 2, 2, 1, $\underline{1}$ }	{4, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }
Sr _{(19s15p6d)/[8s6p2d]}	{7, 1, 2, 2, 3, 1, 2, 1}	{7, 1, 1, 3, 2, 1}	{5, $\bar{1}$ }	
Ru _{(20s16p9d2f)/[9s7p4d2f]}	{8, 2, 3, 2, 1, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{8, 1, 2, 1, 2, 1, $\underline{1}$ }	{5, 2, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }
Pd _{(20s16p9d2f)/[9s7p4d2f]}	{8, 2, 2, 1, 2, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{7, 2, 1, 2, 2, 1, $\underline{1}$ }	{5, 2, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }
Sb _{(20s16p9d2f)/[9s7p4d2f]}	{8, 2, 2, 1, 2, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{7, 1, 2, 3, 1, 1, $\underline{1}$ }	{5, 2, 1, $\underline{1}$ }	{ $\bar{1}$, $\underline{1}$ }
Cs _{(21s15p9d)/[9s6p4d]}	{8, 2, 3, 2, 2, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{7, 2, 3, 1, 1, $\bar{1}$ }	{6, 1, $\bar{1}$, $\underline{1}$ }	
Ir _{(21s15p10d6f)/[9s6p5d3f]}	{7, 1, 2, 2, 2, 2, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{7, 3, 2, 1, 1, $\bar{1}$ }	{4, 2, 2, 1, $\underline{1}$ }	{4, $\bar{1}$, $\underline{1}$ }
Tl _{(21s17p10d6f)/[9s8p5d3f]}	{8, 2, 3, 2, 2, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{7, 2, 2, 2, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{4, $\bar{1}$, $\underline{1}$ }
At _{(21s17p10d6f)/[9s8p5d3f]}	{8, 2, 3, 2, 2, 1, 1, 1, $\underline{1}$ }	{7, 1, 2, 2, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{5, 2, 1, 1, $\underline{1}$ }	{3, 1, $\bar{1}$, $\underline{1}$ }

Após incluímos funções de polarização através de otimizações a nível MP2, produzimos o conjunto de base PSO-DZP. Os resultados são apresentados na tabela 7.18.

Tabela 7.18: Resultados de energia (em Hartree) obtidos com os conjuntos de base PSO-DZP, DZP e cc-pVDZ.

Átomos	E(ROHF)			NHF ^d
	PSO-DZP ^a	DZP ^b	cc-pVDZ ^c	
H*	-0,499278	-0,499058	-0,499278	-0,5
He*	-2,849445	-2,855160	-2,855160	-2,861680
Li*	-7,422933	-7,431985	-7,432421	-7,432727
Be*	-14,571406	-14,571692	-14,572338	-14,573023
B*	-24,526930	-24,526939	-24,526589	-24,529061
C*	-37,685184	-37,684760	-37,682418	-37,688619
N	-54,3950942	-54,394219	-54,388414	-54,400934
O*	-74,802081	-74,800211	-74,787513	-74,809398
F*	-99,394974	-99,393683	-99,371862	-99,409349
Ne*	-128,525066	-128,523102	-128,488776	-128,547098
Na*	-161,846584	-161,849417	-161,853027	-161,858912
Mg	-199,577924	-199,607167	-199,608297	-199,608297
Al	-241,859867	-241,867920	-241,870133	-241,876707
Si*	-288,834230	-288,843714	-288,846437	-288,854362
P*	-340,709155	-340,705514	-340,709014	-340,718781
S*	-397,494429	-397,490574	-397,492840	-397,504896
Cl	-459,471121	-459,471403	-459,467181	-459,482072
Ar*	-526,801052	526.804286	-526,799865	-526,817513
Ti	-848,341398	-848,351938	*	-848,405997
Ni	-1506,679804	-1506,710742	*	-1506,870908
Br	-2572,195843	-2572,313149	-2572,364909	-2572,441332
Sr	-3131,093297	-3131,192844	†	-3131,545686
Ru	-4440,683785	-4439,453802	†	-4441,539487
Pd	-4937,448078	-4935,107313	†	-4937,921023
Sb	-6311,736854	-6303,761480	†	-6313,485319
Cs	-7548,606682	-7550,947368	†	-7553,933658
Ir	-16782,993192	-16789,180362	†	-16806,113150
Tl	-18928,997466	-18911,211521	†	-18961,824820
At	-21249,901462	-21252,189800	†	-21266,881710

^a Bases geradas neste trabalho.

^b Bases de Jorge e colaboradores [18], [16], [6], [19].

^c Bases de Dunning and colaboradores - Extraídos da base de dados Nist [69].

^d Energias totais HF extraídas de [15] e [54].

* Algoritmo MCSA executado apenas uma vez.

* Indisponível na literatura.

† Átomo não incluído no conjunto cc-pVDZ.

As correções de segunda ordem, calculadas com as bases PSO-DZP e com as bases DZP de referência são mostradas na tabela 7.19.

A etapa seguinte do nosso processo foi, novamente, incluir funções difusas para produzir as bases PSO-ADZP. Estas funções foram obtidas analogamente às funções de polarização, ou seja, através do método MP2. As bases completas (já acrescidas das funções difusas) são apresentadas no apêndice B. Visando verificar a viabilidade das bases aumentadas, fizemos, novamente, cálculos moleculares para os 106 sistemas propostos por Bakowies [5] and Klopper [53]. O apêndice D contém todos os resultados para cada um dos cálculos moleculares feitos neste trabalho.

Tabela 7.19: Correções de 2° ordem para a energia ROHF, E2 em hartree, para os conjuntos de base PSO-DZP e DZP.

Átomos	Energia E2		
	PSO-DZP ^a	DZP ^b	cc-pVDZ ^c
H*	0,0000	0,0000	0,0000
He*	-0,0263	-0,0259	-0,0258
Li*	0,0000	0,0000	0,0000
Be*	-0,0258	-0,0257	-0,0256
B*	-0,0402	-0,0403	-0,0365
C*	-0,0557	-0,0558	-0,0555
N	-0,0721	-0,0724	-0,0707
O*	-0,0809	-0,1028	-0,1198
F*	-0,1366	-0,1365	-0,1406
Ne*	-0,1726	-0,1734	-0,1855
Na*	0,0000	0,0000	0,0000
Mg	-0,0121	-0,0209	-0,0214
Al	-0,0343	-0,0344	-0,0306
Si*	-0,0392	-0,0492	-0,0449
P*	-0,0657	-0,0650	-0,0635
S*	-0,0893	-0,0917	-0,0838
Cl	-0,1207	-0,1210	-0,1098
Ar*	-0,1495	-0,1502	-0,1403
Ti	-0,0217	-0,0334	*
Ni	-0,2539	-0,2555	*
Br	-0,3301	-0,3334	-0,1047
Sr	-0,0526	-0,0126	†
Ru	-0,1246	-0,1476	†
Pd	-0,2445	-0,2936	†
Sb	-0,3231	-0,3460	†
Cs	0,0000	-0,0000	†
Ir	-0,2975	-0,3036	†
Tl	-0,4237	-0,1278	†
At	-0,4706	-0,3801	†

^a Bases geradas neste trabalho.

^b Bases de Jorge e colaboradores [18], [16], [6], [19].

^c Bases de Dunning and colaboradores - Extraídos da base de dados Nist [69].

* Indisponível na literatura.

† Átomo não incluído no conjunto cc-pVDZ.

7.3 Discussões

Os resultados das seções anteriores mostram que os métodos propostos para otimização de bases gaussianas adaptadas para átomos são estatisticamente confiáveis. De fato, analisando as tabelas 7.2 a 7.6 e 7.11 a 7.15, notamos que a diferença entre o maior e o menor valor de energia obtidos entre as 20 otimizações é relativamente pequena para ambos os métodos. Apresentamos os parâmetros estatísticos mais significativos para nossas análises para os métodos estudados a seguir - tais parâmetros referem-se às tabelas mencionadas neste parágrafo, ou seja, é uma análise das 20 rodadas de cálculo para cada átomo:

Tabela 7.20: Análise estatística para as 20 otimizações dos métodos MCSA e PSO.

Método	Amplitude	Desvio padrão	Coef. de variação
MCSA	7,246E-03	1,866E-03	4,044E-07
PSO	8,581E-03	2,124E-03	3,740E-07

Os valores em negrito apresentados na tabela 7.20 são os melhores valores dentre os métodos estudados. Tendo-se em vista que os parâmetros estatísticos destacados apresentam a mesma ordem de grandeza, é possível afirmar que os métodos são equivalentes no que se refere à confiabilidade. Ademais, os valores relativamente pequenos encontrados para os coeficientes de variação indicam que a média das 20 otimizações está apta a representar todo o conjunto de valores. Na prática, com a realização de uma única otimização para cada sistema estudado, esperamos (com base nas garantias estatísticas apresentadas) que o resultado encontrado esteja próximo aos limites estabelecidos pelas 20 otimizações de teste realizadas e que, para sistemas ainda não estudados, a realização de apenas uma otimização seria suficiente para obtenção de resultados confiáveis. Por essa razão é que fizemos as otimizações para os átomos *H*, *He*, *Li*, *Be*, *B*, *C*, *O*, *F*, *Ne*, *Na*, *Si*, *P*, *S* e *Ar*, somente uma única vez. Analisando graficamente os 20 valores de energias encontrados para cada um dos átomos para os métodos estudados, constatamos que os valores finais atingidos são de fato muito próximos (Note que nos gráficos a seguir a escala está ampliada para que as variações possam ser identificadas). Estas análises sobre confiabilidade, no início das aplicações do método, foram importantes para os passos seguintes do nosso procedimento. Tendo-se em vista que os métodos MCSA e

PSO foram novamente utilizados na inclusão de funções de polarização e funções difusas, não foi necessário repetir o procedimento de múltiplas otimizações nestas duas últimas etapas uma vez que a confiabilidade estatística dos métodos já havia sido constatada a partir das análises mostradas na tabela 7.20 e dos gráficos mostrados nas figuras 7.1 a 7.15 (Embora os valores de energia calculados sejam negativos, eles foram convenientemente apresentados em módulo nestas figuras posto que o objetivo é a observação das variações entres as 20 rodadas de cálculo).

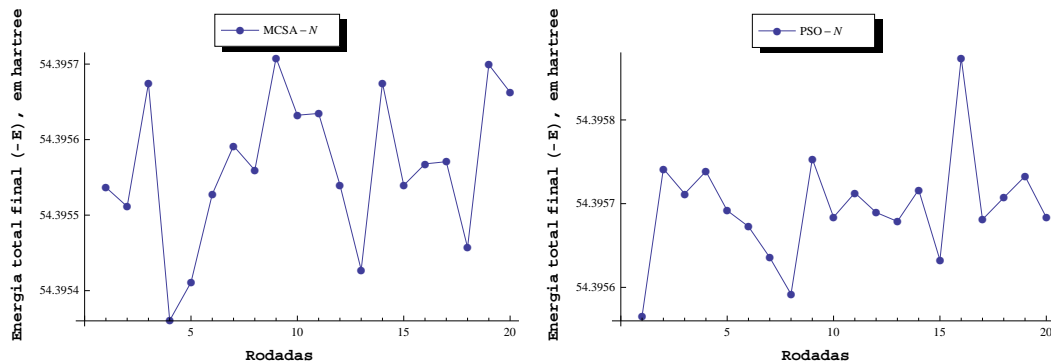


Figura 7.1: Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo N.

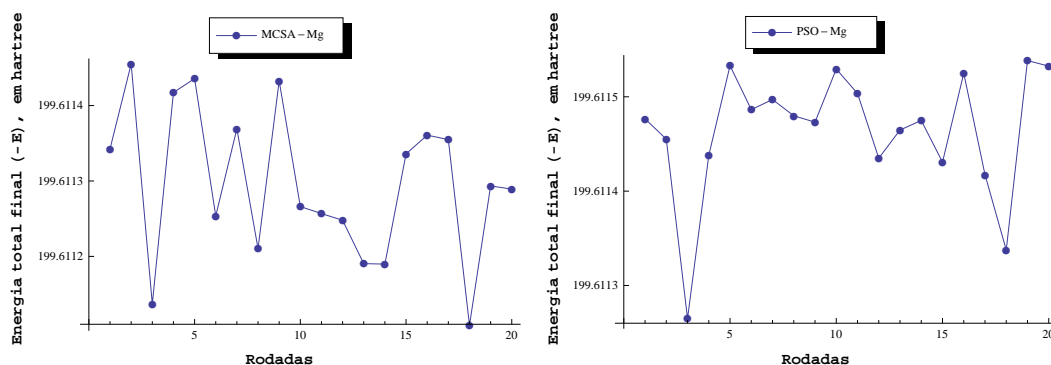


Figura 7.2: Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Mg.

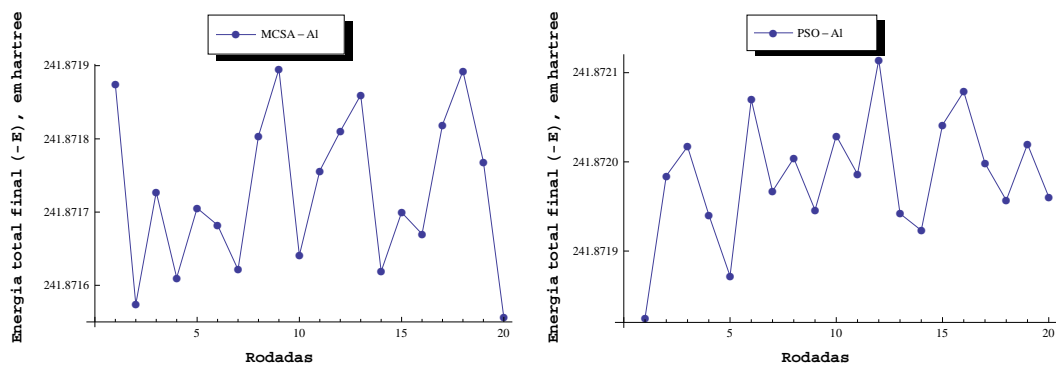


Figura 7.3: Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Al.

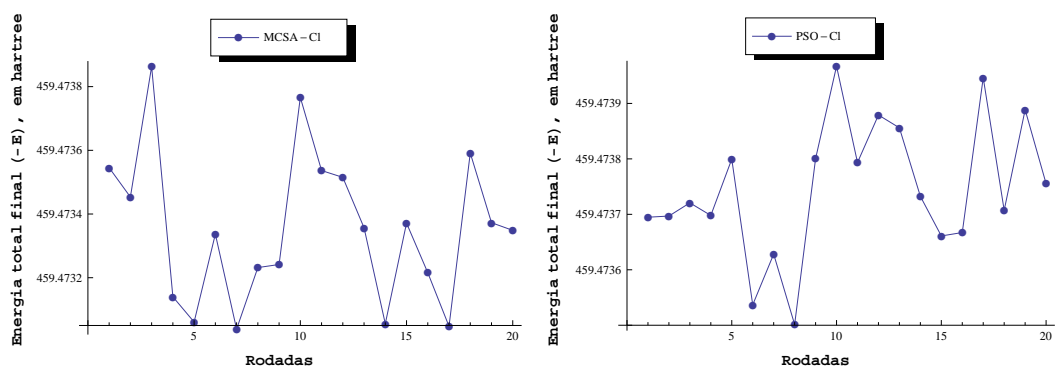


Figura 7.4: Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Cl.

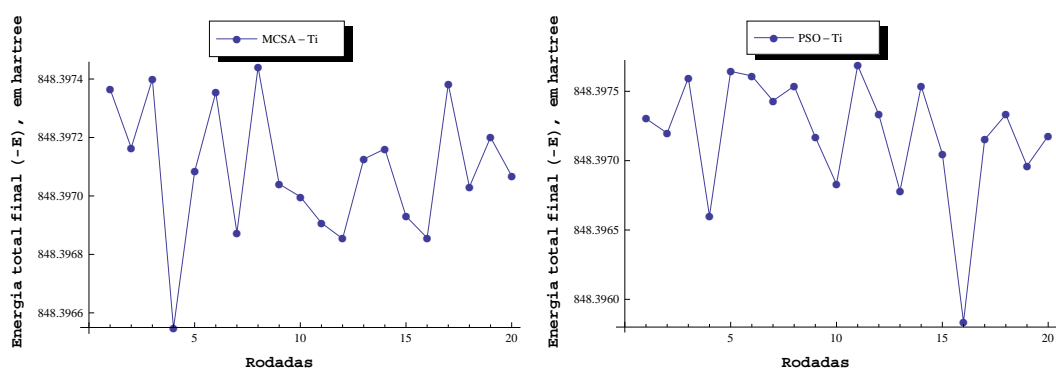


Figura 7.5: Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Ti.

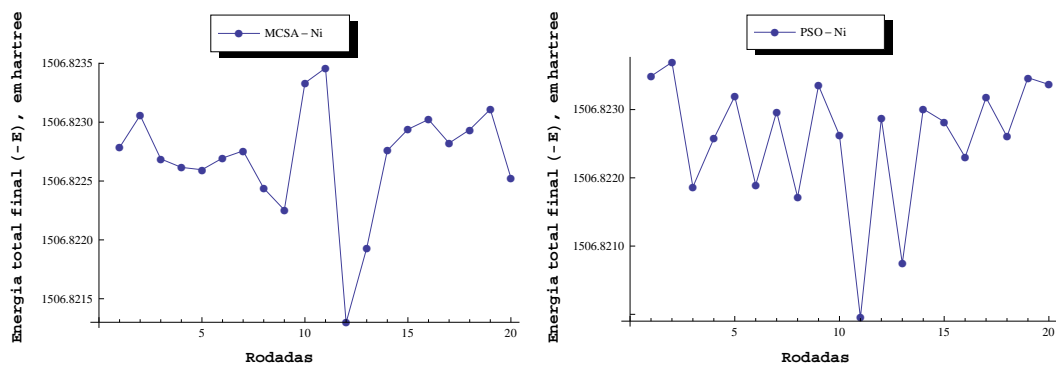


Figura 7.6: Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Ni.

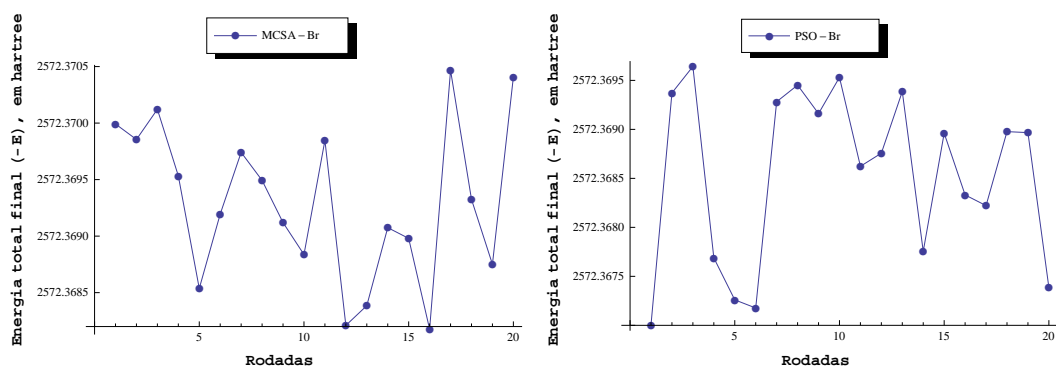


Figura 7.7: Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Br.

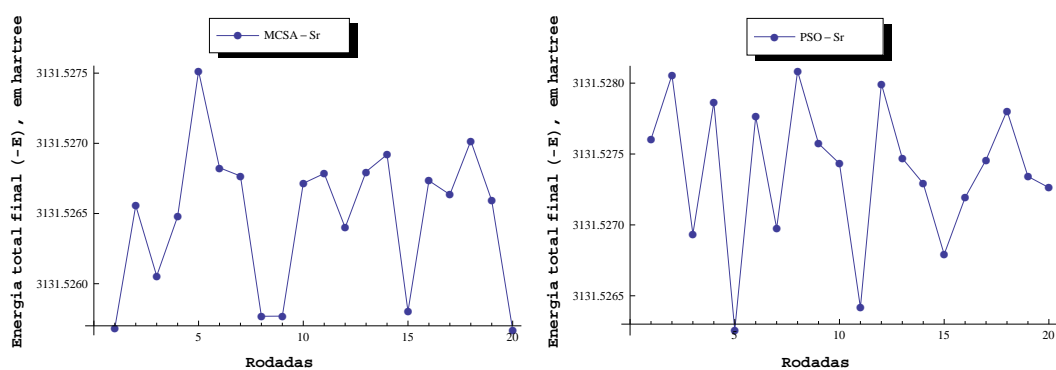


Figura 7.8: Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Sr.

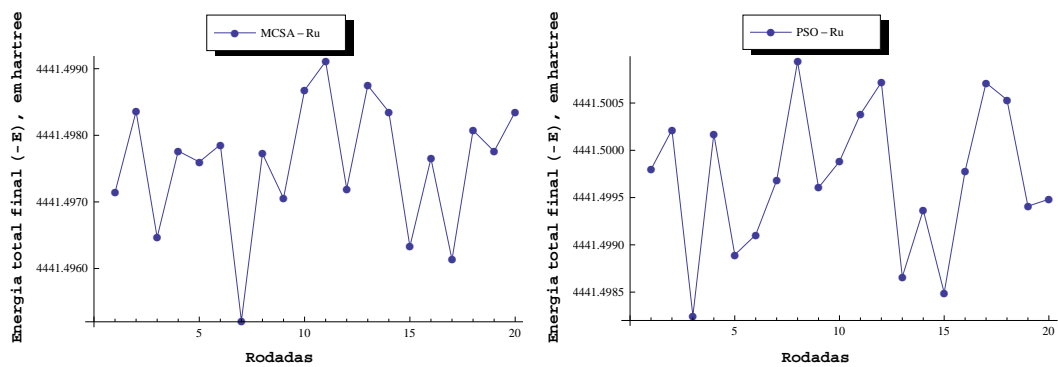


Figura 7.9: Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Ru.

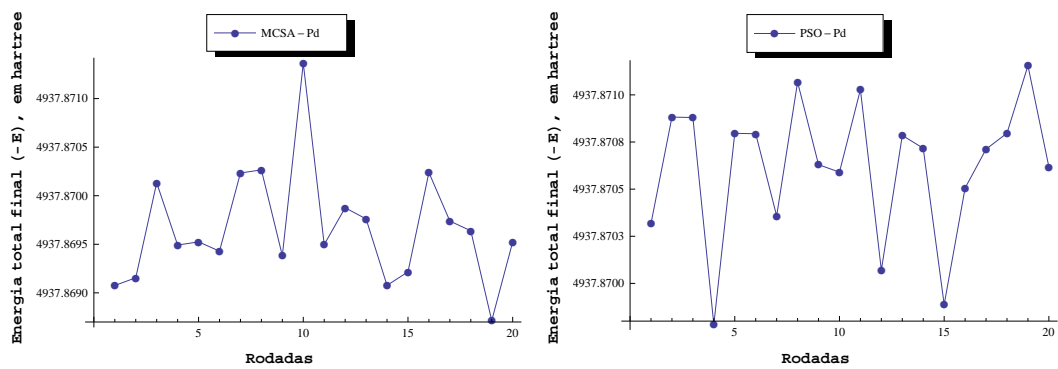


Figura 7.10: Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Pd.

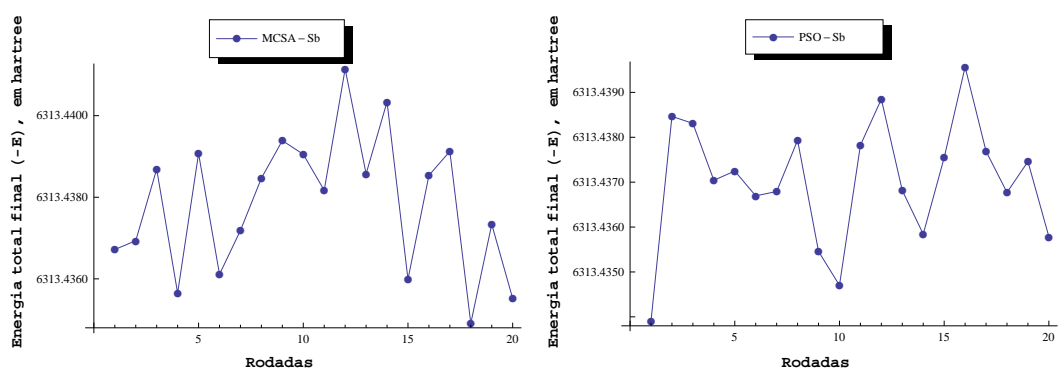


Figura 7.11: Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Sb.

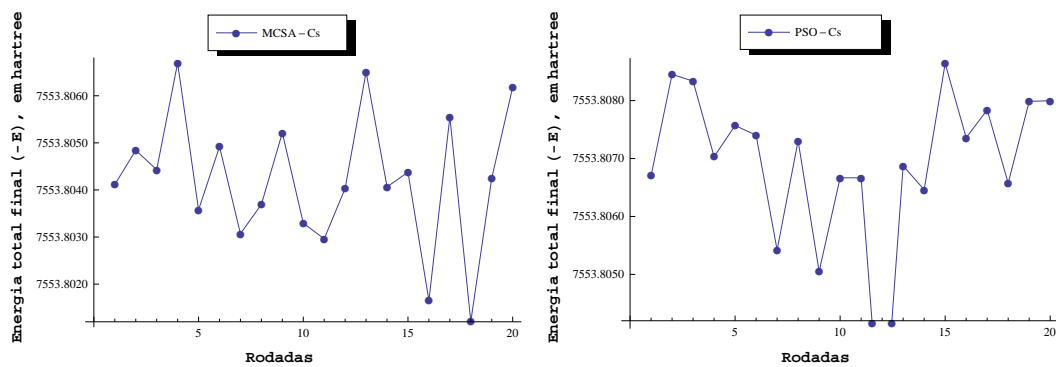


Figura 7.12: Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Cs.

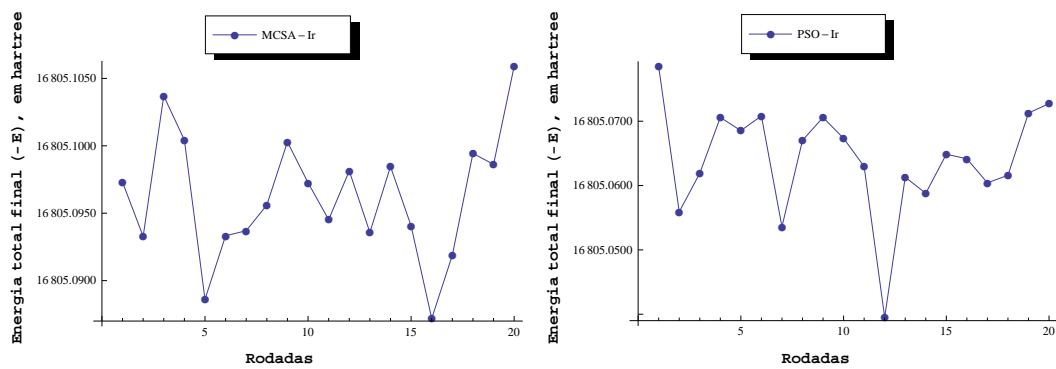


Figura 7.13: Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Ir.

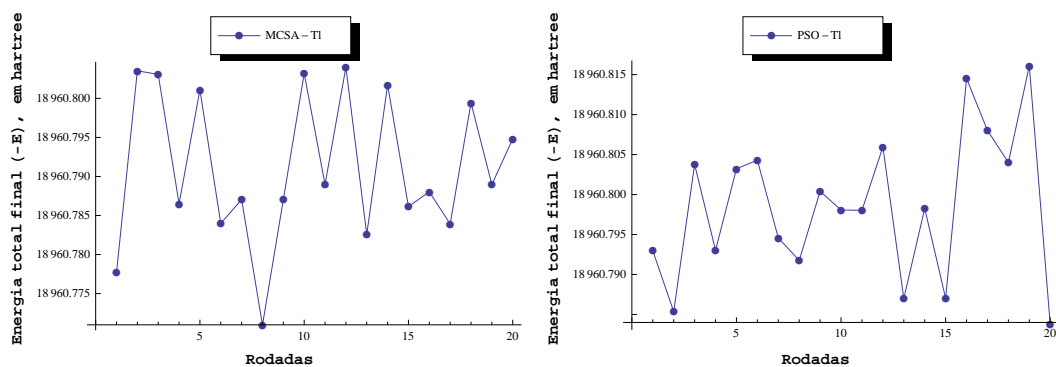


Figura 7.14: Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo Tl.

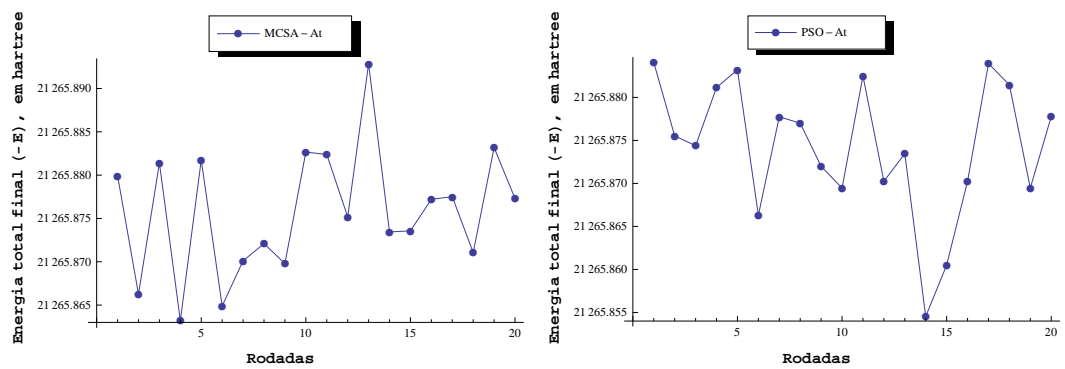


Figura 7.15: Resultados de energia obtidos nas 20 otimizações para o átomo At.

Para ilustrarmos mais acerca da confiabilidade nas aplicações dos métodos MCSA e PSO propostos neste trabalho, apresentamos a seguir, para cada átomo estudado, as curvas que descrevem as melhores e a piores otimizações dos 20 cálculos completos que foram realizados para o estado fundamental dos sistemas estudados.

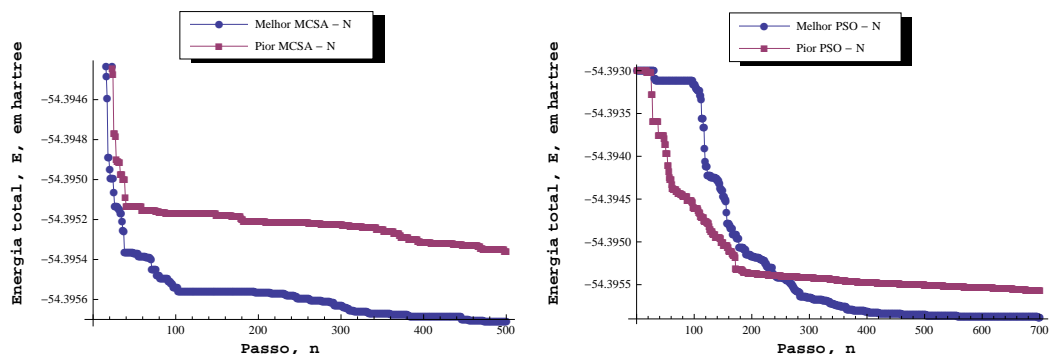


Figura 7.16: Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo N.

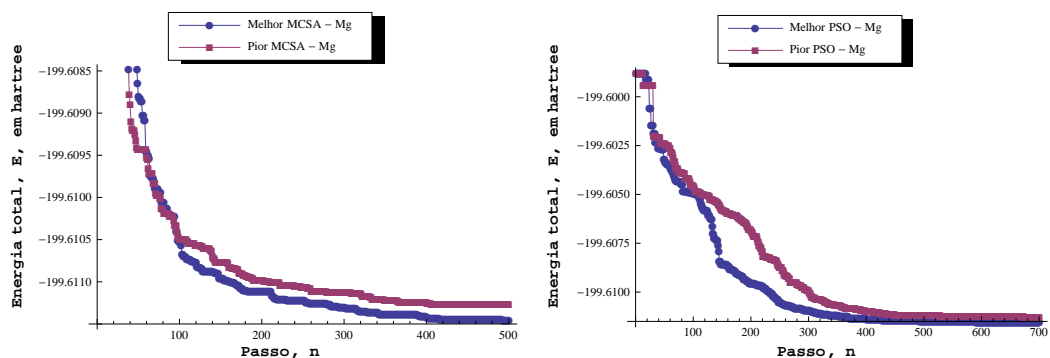


Figura 7.17: Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Mg.

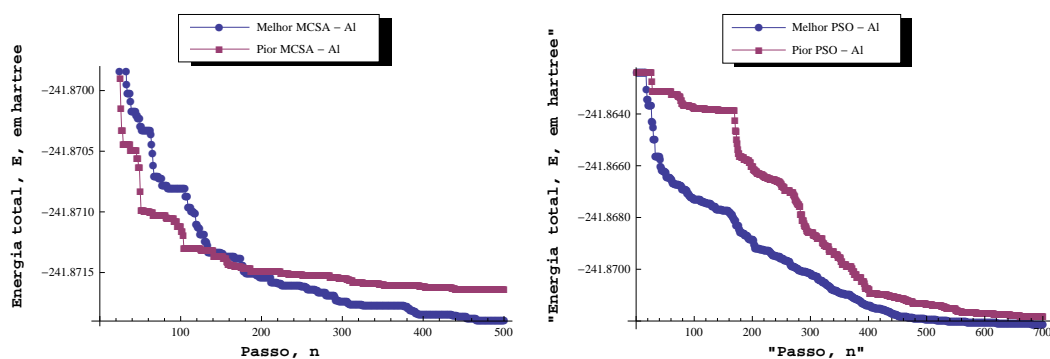


Figura 7.18: Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Al.

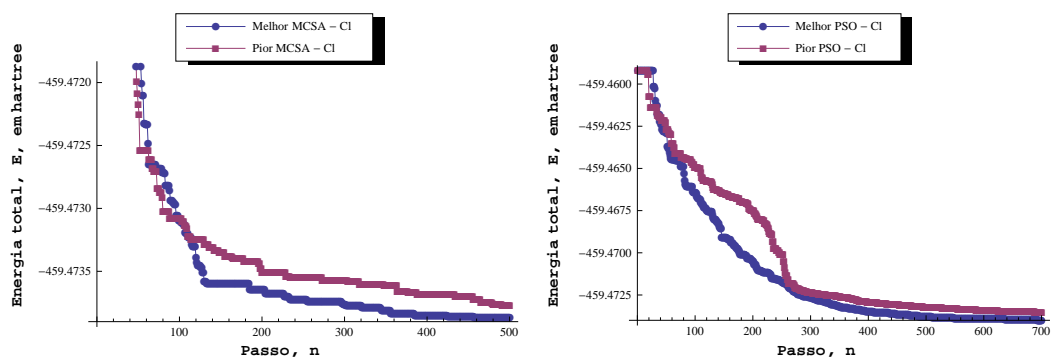


Figura 7.19: Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Cl.

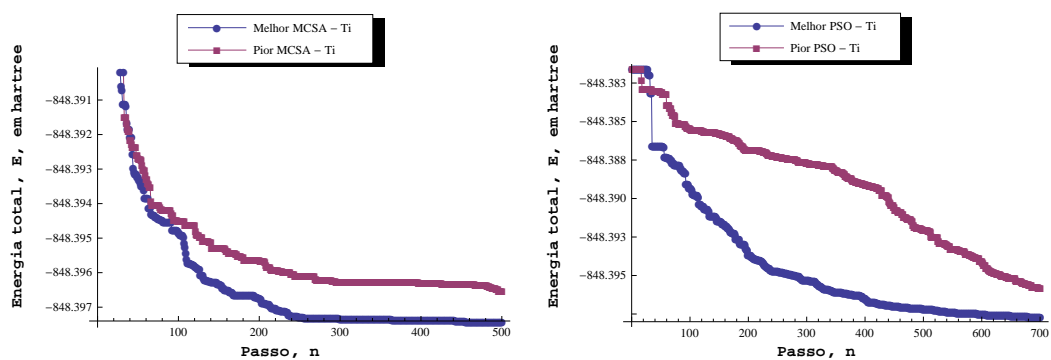


Figura 7.20: Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Ti.

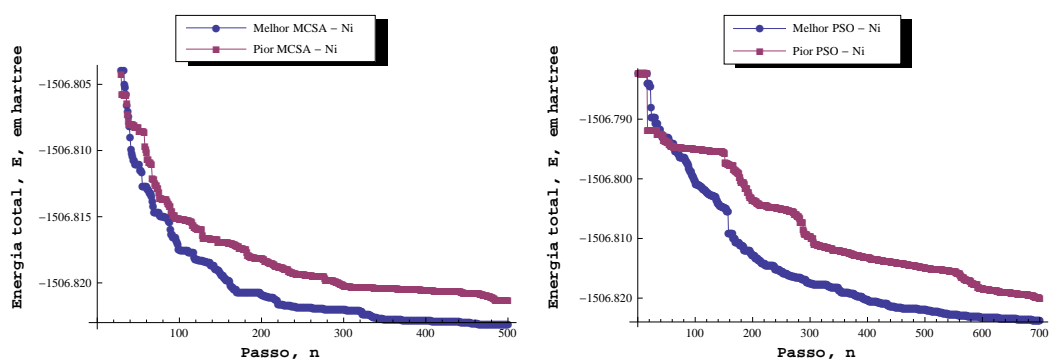


Figura 7.21: Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Ni.

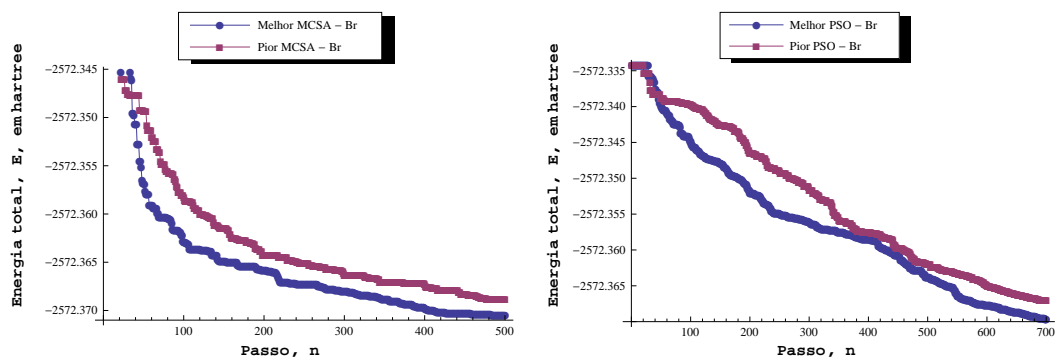


Figura 7.22: Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Br.

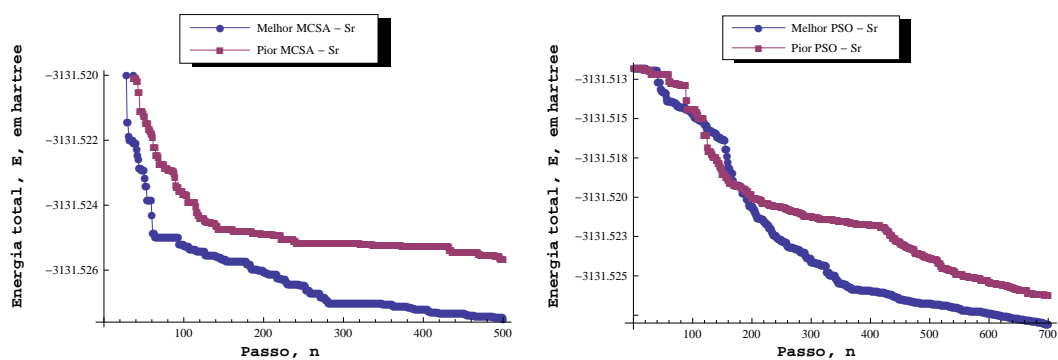


Figura 7.23: Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Sr.

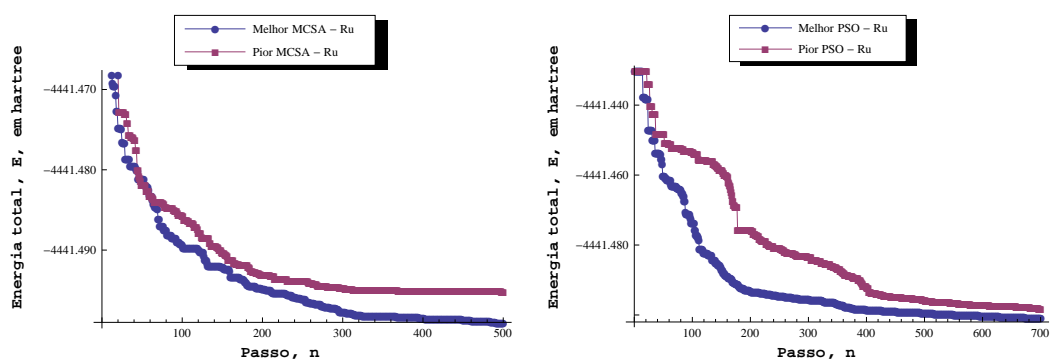


Figura 7.24: Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Ru.

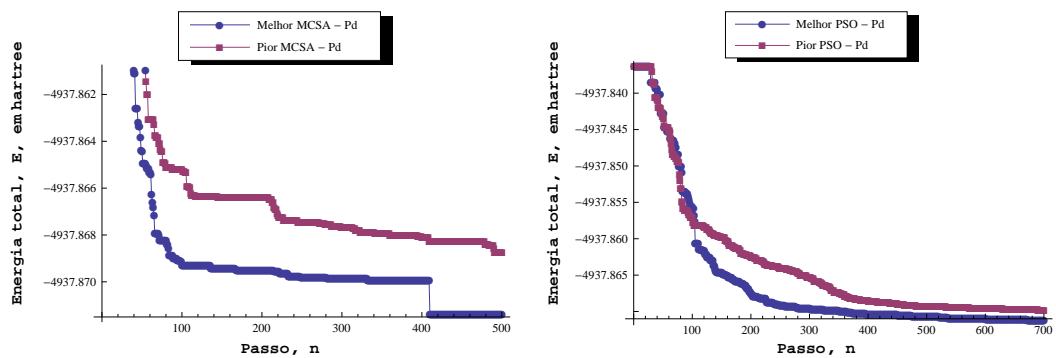


Figura 7.25: Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Pd.

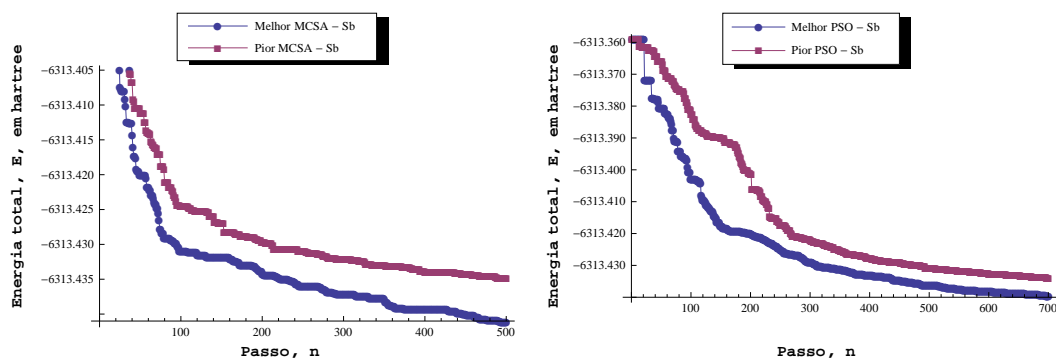


Figura 7.26: Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Sb.

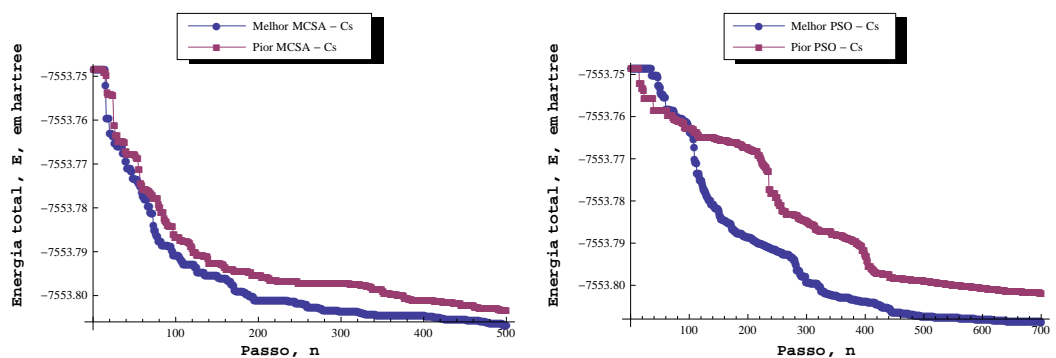


Figura 7.27: Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Cs.

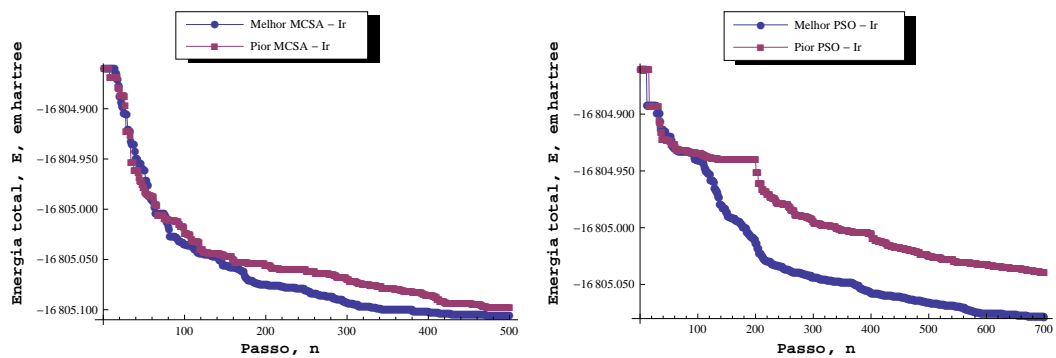


Figura 7.28: Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Ir.

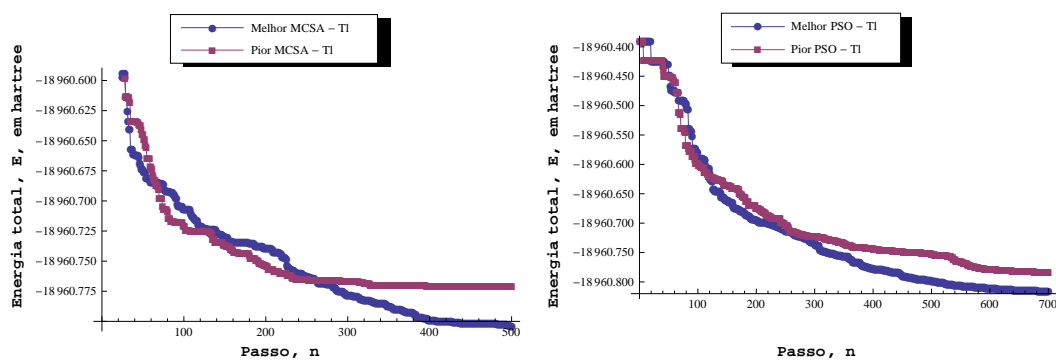


Figura 7.29: Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo Tl.

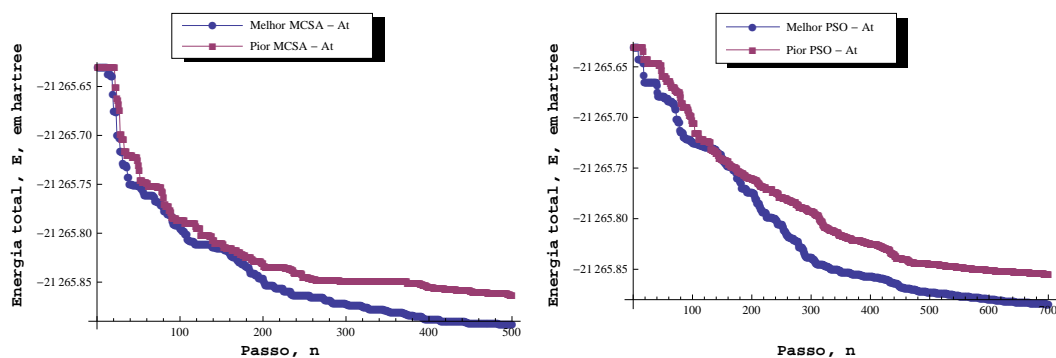


Figura 7.30: Melhores e piores otimizações obtidas para o átomo At.

Tendo-se em vista que os métodos propostos são compatíveis em relação à eficiência, uma vez que foram executados com o mesmo número de passos (17500); devemos compará-los entre si no âmbito da eficácia dos resultados obtidos para as aplicações feitas. Para este fim, levantamos os valores médios dos desvios relativos entre os resultados obtidos, a partir dos métodos propostos neste trabalho, e comparamos os valores obtidos com os similares obtidos a partir dos conjuntos DZ, DZP, ADZP, cc-pVDZ e aug-cc-pVDZ. Os desvios relativos são calculados tendo-se os valores numéricos HF como referência.

Inicialmente, comparamos os desvios relativos para as otimizações iniciais, ou seja, os valores de energia obtidos para os átomos estudados nos respectivos estados fundamentais para os conjuntos não contraídos MCSA-DZ, PSO-DZ, DZ. Também comparamos os desvios relativos para os conjuntos anteriores incluindo as funções de polarização, ou seja, MCSA-DZP, PSO-DZP, DZP e cc-pVDZ. Por fim, comparamos os desvios relativos para os cálculos moleculares obtidos com os conjuntos aumentados MCSA-ADZP, PSO-ADZP, ADZP e aug-cc-pVDZ. Para os cálculos moleculares, os valores de referência considerados foram as energias de correlação extrapoladas USTE(p,h) [96].

A tabela 7.21 apresenta os desvios relativos para os resultados das otimizações iniciais feitas para os conjuntos de base não contraídos. A tabela 7.22 mostra os desvios relativos para os cálculos atômicos feitos através dos conjuntos contraídos acrescidos de funções de polarização. A tabela 7.23 expõe os desvios relativos obtidos para os cálculos moleculares feitos com os conjuntos aumentados MCSA-ADZP, PSO-ADZP, ADZP e aug-cc-pVDZ.

Tabela 7.21: Desvios relativos obtidos para as otimizações iniciais considerando os conjuntos de base não contraídos.

Conjunto de base	Desvio relativo
MCSA-DZ ^a	1,72E-04
PSO-DZ ^a	1,76E-04
DZ ^b	1,80E-03

^a Conjuntos não contraídos gerados neste trabalho.

^b Conjunto não contraído obtido a partir do conjunto DZP.

Tabela 7.22: Desvios relativos obtidos para os cálculos atômicos considerando os conjuntos contraídos e com funções de polarização.

Conjunto de base	Desvio relativo
MCSA-DZP ^a	4,08E-04
PSO-DZP ^a	4,82E-04
DZP ^b	4,52E-04

^a Conjunto gerado neste trabalho.

^b Conjunto de base de Jorge e colaboradores [18], [16], [6], [19].

Tabela 7.23: Desvios relativos (multiplicados por 10^{-1}) obtidos para os cálculos moleculares considerando os conjuntos de base aumentados com funções difusas.

Nível de teoria	MCSA-ADZP ^a	PSO-ADZP ^a	ADZP ^b	aug-cc-pVDZ ^c
CCSD	2,17	2,32	2,28	2,24
MP2	2,41	2,61	2,62	2,57

^a Conjunto gerado neste trabalho.

^b Conjunto de base de Jorge e colaboradores [18], [16], [6], [19].

^c Conjunto de base de Dunning e colaboradores.

Analisando os resultados mostrados nas tabelas 7.21, 7.22 e 7.23, notamos que os métodos MCSA e PSO são equivalentes nestas aplicações, embora o método MCSA tenha produzido melhores resultados de energia para a maior parte dos sistemas estudados, o que em nossas análises representa menores desvios relativos. Logo, o método MCSA tem produzido resultados mais próximos dos valores de referência definidos. Quando comparamos os resultados encontrados a partir dos conjuntos de base MCSA-DZP, PSO-DZP e DZP, tabelas 7.9 e 7.18, notamos que ambos conjuntos de base gerados neste trabalho produziram resultados comparáveis para o cálculo das energias totais dos estados fundamentais dos átomos, posto que as diferenças percentuais entre os resultados encontrados são relativamente pequenas para a grande maioria dos sistemas estudados. Todavia, a tabela 7.22 evidencia uma melhor adaptação do método MCSA aos cálculos feitos neste trabalho. Analogamente, comparamos os resultados obtidos com os conjuntos de base MCSA-ADZP e PSO-ADZP nas aplicações moleculares feitas. Os resultados da tabela 7.23 mostram que o método MCSA produziu menores desvios relativos para as energias moleculares de correlação.

Os resultados dos desvios relativos apresentados na tabela 7.21 são de substancial importância para este trabalho uma vez que nesta etapa podemos ver o potencial dos algoritmos desenvolvidos neste trabalho na busca pelo mínimo global. Por estarmos, nesta etapa do procedimento, lidando com conjuntos de base não contraídos, vemos que os algoritmos estocásticos propostos são capazes de buscar o mínimo global da função energia de maneira eficiente, eficaz e confiável.

Quando analisamos os bons resultados de energia calculados nas otimizações iniciais,

envolvendo os conjuntos não contraídos propostos neste trabalho (MCSA-DZ e PSO-DZ), e comparamos tais valores com aqueles correspondentes que envolvem os conjuntos contraídos acrescidos de funções de polarização (MCSA-DZP e PSO-DZP), notamos que para alguns átomos há grandes diferenças nos valores de energia (o átomo Br é um caso notável). Tal diferença deve-se a perda introduzida pelo procedimento de contração. O fato das contrações feitas neste trabalho serem segmentadas faz com que se observe maiores perdas na energia total HF, porém, a escolha pela contração segmentada deve-se ao fato de priorizarmos, neste processo, a redução no custo computacional para os cálculos moleculares.

Alguns fatores importantes que influenciaram diretamente na obtenção dos resultados, tal como apresentados, precisam ser discutidos mais detalhadamente. Os processos de calibração dos métodos MCSA e PSO, desenvolvidos neste trabalho, foram ligeiramente diferentes. O método MCSA, que apresentou melhores resultados para a maior parte dos sistemas estudados, foi calibrado com um número maior de testes que o método PSO. Além de analisar o número de passos internos e passos externos do algoritmo, fizemos um estudo detalhado sobre o melhor esquema de resfriamento a ser utilizado para os sistemas atômicos. Para o método PSO, os testes iniciais para a calibração do método foram somente para regular o total de passos externos e passos internos, ou seja, o único parâmetro do método PSO estudado foi o total de partículas do enxame. O número de passos externos não é considerado um parâmetro fundamental do método PSO visto que é inerente a qualquer procedimento estocástico. Outro parâmetro característico do método PSO que poderia ter tido sua influência avaliada é a velocidade do enxame de partículas, (3.3), que neste estudo foi mantida constante para as combinações de número de partículas pesquisadas. O sucesso da aplicação de meta-heurísticas de otimização como os métodos SA e PSO é fundamentalmente dependente da boa adaptação dos métodos ao problema sob análise. Analisar a influência de outros parâmetros de ambos os métodos, certamente possibilitará a obtenção de resultados ainda melhores que os obtidos neste trabalho; principalmente para o método PSO, uma vez que há ainda vários outros parâmetros a serem investigados.

As curvas de otimizações que mostram as piores e as melhores energias calculadas com os métodos MCSA e PSO (figuras 7.16 a 7.30) mostram que os resultados obtidos neste

trabalho poderiam ser melhorados. Muitas das curvas apresentadas atingem o último passo externo (passo de número 500 para o método MCSA e passo de número 700 para o método PSO) exibindo tendência de decrescimento (como por exemplo nas curvas mostradas na figura 7.26), ou seja, o aumento do número de passos externos para os métodos estudados produziriam resultados de energia ainda melhores e, provavelmente, aplicações à sistemas moleculares mais bem sucedidas.

Uma vantagem significativa dos métodos propostos neste trabalho é a eficiência; ou seja o custo computacional para se produzir os conjuntos de base. O método de otimização utilizado na geração dos conjuntos de base DZP e ADZP, apresentados na literatura, se caracteriza pela utilização de um número de passos maior que os 17500 por nós utilizados. Ademais, a quantidades de passos são variáveis, ou seja, para cada átomo é necessário um total diferente de passos. Ao contrário, a abordagem deste trabalho propôs métodos em que se pode determinar o custo computacional desejado, fixando-se o número de passos de otimização a ser realizado para qualquer sistema atômico a ser estudado.

Capítulo 8

Conclusão

As metodologias propostas neste trabalho, utilizadas para a geração de GBS não contraídas otimizadas no ambiente atômico, são estatisticamente confiáveis. As diferenças entre os vinte resultados para a energia total HF, obtidos a partir das vinte rodadas de cada um dos algoritmos, para cada átomo estudado, são pelo menos uma ordem de grandeza menor que as diferenças entre essas energias e os correspondentes valores de referência NHF. Logo, é possível produzir GBS através de uma única execução dos algoritmos MCSA e PSO. De fato, as bases para os átomos *H, He, Li, Be, B, C, O, F, Ne, Na, Si, P, S* e *Ar* foram geradas por meio de uma única execução dos algoritmos desenvolvidos.

A aplicação das bases geradas neste trabalho em cálculos atômicos e moleculares produziram desvios relativos médios menores que os valores obtidos com bases similares destacadas na literatura, neste caso os conjuntos DZP, ADZP, cc-pVDZ e aug-cc-pVDZ. Assim, é possível utilizar os algoritmos MCSA e PSO para aproximar, de maneira eficiente, eficaz e confiável, os mínimos globais dos sistemas atômicos durante a etapa de otimização dos conjuntos de base não contraídos.

O método MCSA se mostrou mais eficaz que o método PSO nas aplicações deste trabalho. Todavia, o processo de calibração dos métodos não foi equivalente. Em função das pequenas diferenças nos desvios relativos observados nos resultados obtidos neste trabalho, é provável que o método PSO possua grande potencial na geração de bases gaussianas atômicas. Espera-se que a eficácia do método PSO aumente após um estudo mais detalhado sobre a influência da velocidade das partículas do enxame no procedimento que fora seguido.

Em nossa metodologia, a etapa de contração está causando reduções significativas nos valores das energias otimizadas para alguns átomos (Br é um caso notável). Portanto, é possível melhorar os resultados obtidos para os cálculos feitos utilizando os conjuntos MCSA-DZP, MCSA-ADZP, PSO-DZP e PSO-ADZP através da escolha de outros esquemas de contração, tais como contração geral. Ademais, os resultados obtidos a partir dos métodos MCSA e PSO podem ser melhorados aumentando-se o número de passos externos dos respectivos algoritmos. As curvas de otimizações apresentadas neste trabalho, tais como as figuras 7.22, 7.23 e 7.28, ilustram que os algoritmos desenvolvidos atingem o último passo do procedimento com tendência de decrescimento, ou seja, os mínimos globais para aquelas configurações dos respectivos algoritmos ainda não foram atingidos.

Diversos estudos podem ser feitos tendo-se em vista os resultados deste trabalho como ponto de partida. A influência dos demais parâmetros do método PSO, além do número de partículas do enxame, tais como velocidade das partículas e topologia do espaço, podem ser investigadas partindo-se do número de partículas para o enxame já definidos neste trabalho. O procedimento MCSA também pode ser aprimorado, embora esteja em um estágio superior de adaptação ao problema de geração de conjuntos de base em relação ao método PSO, uma vez que não constam na literatura aplicações do método PSO tais como as feitas neste trabalho; em contra-partida, estudos anteriores [79] já abordaram o método MCSA na mesma perspectiva das análises deste trabalho.

Os métodos propostos neste trabalho surgem como alternativas eficientes e eficazes para a construção de bases gaussianas atômicas, podendo ser utilizados para estender conjuntos de bases que ainda não tenham englobado todos os átomos da Tabela Periódica. Conforme aumentam-se o número atômico do elemento e a qualidade da base desejada, mais recursos computacionais são requeridos. Sob este prisma, evidencia-se a relevância dos métodos aqui desenvolvidos, posto que mostramos que o custo computacional do processo de otimização pode ser regulado, através do número de passos do algoritmo, o qual pode ser convenientemente escolhido de acordo com os recursos computacionais disponíveis para a geração das bases.

Apêndice A

Bases geradas neste trabalho através do método Monte Carlo Simulated Annealing

Neste apêndice apresentamos as bases produzidas neste trabalho através do método SA, MCSA-DZP bem como os expoentes utilizados para aumentar estes conjuntos.

Tabela A.1: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo H.

H (4s1p)/[2s1p]			
Simetria S		Simetria P	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
13.05401029	0.019609	0.80138334	1.000000
1.96699144	0.137676		
0.44523784	0.478021		
0.12208083	1.000000		

Tabela A.2: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo He.

He (4s1p)/[2s1p]			
Simetria S		Simetria P	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
45.07983897	0.0214673	1.382222914	1.000000
6.79127540	0.1452482		
1.50132206	0.4733378		
0.38859788	1.000000		

Tabela A.3: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Li.

Li (9s5p1d)/[4s2p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
1411.84494121	0.0008025	3.06362433	0.0131560	0.403911625	1.000000
214.13760707	0.0060674	0.60635181	0.0719580		
49.62641790	0.0297173	0.16116089	0.3046800		
14.28863077	0.1079584	0.05446815	0.7317436		
4.62913254	0.2795690	0.02033501	1.000000		
1.60314923	0.4513784				
0.57356428	1.000000				
0.09373564	1.000000				
0.02736925	1.000000				

Tabela A.4: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Be.

Be (9s5p1d)/[4s2p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
2206.84597146	0.0023179	6.93622923	0.0157277	0.248867916	1.000000
343.02523583	0.0168579	1.47595368	0.0890848		
81.20071432	0.0805852	0.41807807	0.3389286		
23.77887611	0.2840316	0.13990678	0.6914377		
7.92154112	0.7047617	0.04942288	1.000000		
2.86614796	0.6557583				
1.07716065	0.3833800				
0.18531663	1.000000				
0.06533700	1.000000				

Tabela A.5: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo B.

B (9s5p1d)/[4s2p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
3429.035274123	0.0023252	11.827828134	0.0177344	0.392121524	1.000000
543.322344570	0.0163782	2.548663686	0.1068487		
130.376644957	0.0781976	0.736375872	0.3660845		
37.973982052	0.2812592	0.234360579	0.6622443		
12.575892473	0.7095819	0.075998048	1.000000		
4.561132767	0.6650776				
1.747883709	0.3721421				
0.330340659	1.000000				
0.103241889	1.000000				

Tabela A.6: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo C.

C (9s5p1d)/[4s2p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
4966.05197628	0.002232	18.58166109	0.018439	0.61547098	1.000000
767.52326703	0.016550	4.09723001	0.114066		
178.31317211	0.081013	1.19345534	0.376739		
51.88798864	0.285492	0.38353346	0.646360		
17.34535162	0.703152	0.12178088	1.000000		
6.39084883	0.679803				
2.49928205	0.355191				
0.51022004	1.000000				
0.15641085	1.000000				

Tabela A.7: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo N.

N (9s5p1d)/[4s2p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
6585.67023646	0.002282	25.72873246	0.019676	0.89619301	1.000000
1024.93625239	0.016680	5.75242842	0.121942		
240.62419587	0.080764	1.69070182	0.387332		
70.21395163	0.285623	0.54392018	0.630885		
23.47581758	0.703025	0.17057199	1.000000		
8.68451005	0.686459				
3.41709434	0.347750				
0.73534236	1.000000				
0.22183145	1.000000				

Tabela A.8: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo O.

O (9s5p1d)/[4s2p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
8558.71354077	0.002192	34.61205481	0.020199	1.24962551	1.000000
1306.51774229	0.016366	7.76895493	0.126849		
304.04068985	0.080035	2.28772346	0.393889		
87.86701496	0.285443	0.72024600	0.624434		
29.02994835	0.704973	0.21521321	1.000000		
10.54788492	0.728219				
4.11776601	0.304017				
0.98635567	1.000000				
0.29670123	1.000000				

Tabela A.9: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo F.

F (9s5p1d)/[4s2p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
11140.50303009	0.0021589	44.25027839	0.0208521	1.688026697	1.000000
1686.81777171	0.0162585	10.04705538	0.1307271		
391.94243980	0.0795824	2.96651062	0.3993316		
113.53313160	0.2831220	0.92666804	0.6176169		
37.62056095	0.7071985	0.27108858	1.000000		
13.62525469	0.7267106				
5.30840670	0.3057633				
1.27180917	1.000000				
0.37878674	1.000000				

Tabela A.10: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Ne.

Ne (9s5p1d)/[4s2p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
13727.63773983	0.0021638	54.13302055	0.0219569	2.221943963	1.000000
2121.87738168	0.0159543	12.32291392	0.1364868		
493.96349744	0.0786979	3.66444914	0.4049295		
142.18432885	0.2838943	1.14122085	0.6084848		
47.01477312	0.7074244	0.33153386	1.000000		
17.17053043	0.7183607				
6.72435397	0.3143125				
1.61682749	1.000000				
0.47950674	1.000000				

Tabela A.11: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Na.

Na (12s9p1d)/[7s4p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
21971.12555947	0.0062380	180.19911242	0.0037970	0.068856042	1.000000
3426.99110697	0.0453265	43.77109460	0.0270680		
811.82172077	0.2195482	13.91884235	0.1124444		
238.86502885	0.7995945	5.05357455	0.2844276		
80.75351365	1.000000	1.90882112	0.4293915		
29.81736634	1.000000	0.71978171	0.3607019		
11.38295978	-1.000000	0.26272910	-1.000000		
3.08995931	1.000000	0.06209594	1.000000		
1.24052599	0.6955717	0.02049331	1.000000		
0.48480912	0.3353098				
0.11096744	0.0059624				
0.02813699	1.000000				

Tabela A.12: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Mg.

Mg (12s9p1d)/[7s4p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
41802.86130224	0.000695	617.10418282	0.001213	0.48200000	1.000000
6318.84847407	0.005319	233.35004882	0.004571		
1446.91812899	0.027222	82.92567707	0.028223		
414.86602764	0.104859	30.23151229	0.114334		
138.03894380	0.310413	12.24744834	0.324539		
50.15595035	0.646886	5.32435770	0.637585		
19.45832535	1.000000	2.35144302	1.000000		
7.77544568	-1.000000	1.01919485	1.000000		
2.48610939	-1.000000	0.41492227	1.000000		
0.86672951	-1.000000				
0.21000000	1.000000				
0.11018322	1.000000				

Tabela A.13: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Al.

Al (12s9p1d)/[7s4p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
41196.87735694	0.001775	452.27428473	0.001849	0.20276537	1.000000
6327.41539998	0.013221	101.34235147	0.015934		
1471.44320502	0.066470	31.76096776	0.074452		
422.57272845	0.255842	11.67302706	0.223195		
139.74263148	0.741986	4.61461883	0.413268		
50.68606986	0.541872	1.87417716	0.447804		
19.42860263	0.498678	0.75876382	1.000000		
6.75790321	-1.000000	0.18439586	1.000000		
2.71490470	1.000000	0.05410836	1.000000		
1.03854245	-1.000000				
0.18339919	1.000000				
0.06737665	1.000000				

Tabela A.14: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Si.

Si (12s9p1d)/[7s4p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
56353.77138554	0.0016636	590.55108851	0.0015722	0.280439494	1.000000
8398.53012302	0.0127715	133.87332656	0.0136607		
1944.77094005	0.0643206	41.82303835	0.0666207		
556.32966911	0.2519119	15.27853352	0.2102261		
183.46727058	0.7473251	6.01197521	0.4137145		
66.92128105	0.5105540	2.42779036	0.4647187		
26.18757365	0.5284226	0.98617035	1.000000		
10.44682518	-1.000000	0.27120308	1.000000		
3.68670359	1.000000	0.08280861	1.000000		
1.39584622	-1.000000				
0.25350200	1.000000				
0.09163427	1.000000				

Tabela A.15: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo P.

P (12s9p1d)/[7s4p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
73297.67143975	0.0016071	757.79264283	0.0013420	0.372320998	1.000000
11468.42312058	0.0117345	168.35341995	0.0123711		
2646.35493751	0.0612951	51.30849720	0.0638724		
749.75616202	0.2413610	18.41919787	0.2088763		
245.17623190	0.7598832	7.16267910	0.4206671		
88.61936752	1.0000000	2.86950642	0.4626252		
34.49774080	-0.7805514	1.16460838	1.000000		
14.07800663	-0.2450790	0.35361456	1.000000		
4.62363565	1.000000	0.11103520	1.000000		
1.75268213	-1.000000				
0.33421418	1.000000				
0.12065523	1.000000				

Tabela A.16: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo S.

S (12s9p1d)/[7s4p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
92594.17360087	0.0054593	666.60930206	0.0019793	0.470506318	1.000000
14127.27891538	0.0409740	157.34503383	0.0159394		
3301.34005052	0.2048600	50.19501789	0.0757031		
948.75626961	0.8162758	18.32878811	0.2348799		
314.92323624	0.3198294	7.11415088	0.4390855		
115.76261613	0.7173587	2.81870372	0.4130150		
46.01882567	-0.6921424	1.02864693	-1.0000000		
19.15229230	-0.3378989	0.37393094	1.0000000		
5.64412381	1.0000000	0.12162319	1.0000000		
2.16151459	-1.0000000				
0.42960487	1.0000000				
0.15485908	1.0000000				

Tabela A.17: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Cl.

Cl (12s9p1d)/[7s4p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
86095.41554706	0.001827	677.99085329	0.002396	0.58657255	1.000000
13772.26607029	0.013056	160.76036920	0.018947		
3258.14243216	0.064395	51.87296217	0.085886		
955.22863727	0.247210	19.26873229	0.253194		
319.42870514	0.749995	7.54945358	0.449019		
117.51624829	1.0000000	3.03234494	0.374094		
46.39663620	-0.734412	1.09678965	-1.0000000		
19.07811790	-0.294042	0.41014231	1.0000000		
6.40876088	1.0000000	0.13809069	1.0000000		
2.50069972	-1.0000000				
0.53895335	1.0000000				
0.19290544	1.0000000				

Tabela A.18: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Ar.

Ar (12s9p1d)/[7s4p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
139045.16272571	0.0014906	860.79394317	0.0020097	0.717089156	1.000000
20480.53656745	0.0118687	199.56934021	0.0169425		
4671.42284153	0.0600024	62.74120844	0.0815468		
1324.96250515	0.2484165	22.99302604	0.2471258		
435.70276641	0.7537344	9.01707684	0.4478911		
158.11726344	1.0000000	3.62402837	0.3847481		
62.52004921	-0.6269466	1.27485817	-1.0000000		
25.95354411	-0.4058658	0.47845778	1.0000000		
7.51936755	1.0000000	0.16121570	1.0000000		
2.96659802	-1.0000000				
0.65097023	1.0000000				
0.23431627	1.0000000				

Tabela A.19: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Ti.

Ti (15s12p5d1f)/[8s6p2d1f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
257588.87808105	-0.000693	3103.82538436	0.003354	22.97893486	0.033209	0.604800	1.000000
44740.69423267	-0.004293	913.48576029	0.016381	6.26058879	0.168963		
11511.30866807	-0.019739	406.97796272	0.052854	2.06377713	0.430740		
3469.00569759	-0.077880	176.32286451	0.224879	0.68538355	0.590391		
1161.91087850	-0.261779	73.67701916	0.776576	0.21066483	1.000000		
421.58298345	-0.715280	31.88867931	0.272340				
163.38832377	0.451108	14.26762885	0.443269				
66.84291621	0.465129	6.51257959	0.383600				
28.04114446	0.145464	2.85938337	-1.000000				
11.13203348	1.000000	1.31095010	1.000000				
4.74261572	1.000000	0.58217960	1.000000				
1.32867178	-1.000000	0.24220887	1.000000				
0.54696581	-1.000000						
0.08714611	1.000000						
0.03573533	1.000000						

Tabela A.20: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Ni.

Ni (15s12p5d1f)/[8s6p2d1f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
484485.87111554	0.000547	5885.66534964	0.001000	46.85951149	0.034550	2.26037113	1.000000
75295.38287170	0.003974	1881.26036302	0.004340	13.10149787	0.183741		
17925.08207102	0.019732	766.55012140	0.020187	4.40287223	0.446741		
5176.20715360	0.080445	305.77301252	0.085585	1.46697521	0.561918		
1702.21987028	0.268834	130.42672904	0.275883	0.43357084	1.000000		
620.32360630	0.707282	58.06806536	0.701453				
242.49557182	0.529569	26.30385541	0.557768				
99.07405166	0.506079	12.28109662	0.485227				
38.98922177	-1.000000	5.66361483	-1.000000				
17.48607490	0.624925	2.61197873	1.000000				
7.80697902	0.402881	1.14312557	1.000000				
2.40551369	-1.000000	0.46214705	1.000000				
0.95198628	-1.000000						
0.16846281	1.000000						
0.05732471	1.000000						

Tabela A.21: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Br.

Br (15s12p5d1f)/[8s6p2d1f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
537641.00119604	0.000850	5381.25449168	0.001985	104.01488480	0.027086	6.15511245	1.000000
91287.10858245	0.005474	1268.52493414	0.017241	30.02853170	0.159958		
23494.75279032	0.024011	405.97827109	0.089357	10.59182475	0.429514		
7456.59679698	0.086535	154.83559074	0.303554	3.85894800	0.576644		
2635.01599699	0.270196	64.90603182	0.685985	1.32183874	1.000000		
1006.14497575	0.693691	28.47026593	1.000000				
404.88178064	0.453217	12.81861655	-1.000000				
169.62107432	0.462482	5.48812888	-0.541665				
72.07591985	0.143377	2.30014885	-0.513810				
30.56271068	1.000000	0.79757465	-0.284142				
13.50604631	1.000000	0.30054905	-0.768884				
4.61267471	-1.000000	0.10515441	1.000000				
1.97247043	-1.000000						
0.47555532	1.000000						
0.17907017	1.000000						

Tabela A.22: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Sr.

Sr (19s15p6d)/[8s6p2d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
1029323.03423101	0.000404	14197.20411035	0.000456	221.97036591	0.008896
179539.78666070	0.002375	4133.56789744	0.002756	66.93665083	0.061945
49609.09844986	0.009647	1610.05887469	0.010228	24.92485816	0.223021
17372.56357006	0.028399	781.79390703	0.030213	10.02578319	0.442326
6616.27750059	0.096968	364.29607460	0.108640	4.05885392	0.470392
2574.44175071	0.255067	166.91469862	0.305669	1.55180571	1.000000
1036.72027819	0.688692	77.97519955	0.640370		
433.81148382	0.443195	36.99838239	-1.000000		
188.18046291	0.539991	17.91589512	-1.000000		
80.57949728	0.058202	8.39621288	-0.375865		
36.54799602	-0.452844	3.90051133	-0.536627		
16.66245798	-0.574540	1.72991842	-0.165360		
6.20291007	0.379101	0.84361431	0.567000		
2.88505191	0.586352	0.37821995	0.480341		
1.01904504	0.076323	0.16248556	1.000000		
0.47845883	1.000000				
0.17302192	1.000000				
0.06836018	1.000000				
0.02754194	1.000000				

Tabela A.23: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Ru.

Ru (19s15p8d1f)/[8s6p3d1f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
1926486.21561563	-0.000197	14428.33328814	0.000721	295.18171354	0.010419	0.87844721	1.000000
487548.94274472	-0.000602	6900.15228143	0.000874	87.06212393	0.075444		
175961.60381178	-0.002175	3039.55150502	0.007600	32.15952836	0.261482		
56852.75203405	-0.009638	1187.34786375	0.031951	12.96821879	0.470172		
19354.33313063	-0.031353	515.00278108	0.108859	5.32817609	0.395569		
7258.39432668	-0.101713	233.81263889	0.310318	1.97178714	0.429690		
2810.33427460	-0.273595	109.83130596	0.636754	0.70194930	0.669124		
1135.87810691	-0.665566	53.41696782	-1.000000	0.21064842	1.000000		
477.63392693	0.535060	26.18942371	1.000000				
205.73327116	0.496659	12.45886808	-0.370451				
77.71676225	0.104357	6.05571685	-0.536096				
37.82863527	0.645760	2.88929838	-0.161140				
18.18224788	0.281534	1.51019282	0.630748				
6.91624902	0.673051	0.73875363	0.405651				
3.00550161	0.354974	0.31938012	1.000000				
1.42033850	-1.000000						
0.56744892	-1.000000						
0.13367824	1.000000						
0.04644493	1.000000						

Tabela A.24: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Pd.

Pd (19s15p8d1f)/[8s6p3d1f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
6952375.50510924	0.000124	22323.21487447	0.000125	322.96449056	0.011482	0.76220828	1.000000
1069718.39348120	0.000945	7692.57987139	0.001088	96.19058768	0.081360		
223338.89968282	0.004951	3350.51617101	0.006201	35.54960278	0.275726		
58780.99858541	0.018853	1565.64596884	0.027006	14.32231466	0.476099		
10967.94005317	0.043393	722.92235227	0.097866	5.94561064	0.368770		
16694.11298011	0.074146	346.95445063	0.282555	2.13056727	0.487498		
8350.89409745	0.259739	167.67278089	0.672538	0.75471990	0.617788		
2868.11404558	0.675996	80.18274635	0.549852	0.21608458	1.000000		
1194.94138802	0.422162	39.20886099	0.490312				
529.04152373	0.606542	18.85951209	-1.000000				
246.54570254	1.438048	9.11807938	-0.660539				
119.64615224	-0.662855	4.37299099	-0.376165				
55.39081866	1.000000	2.01908913	0.586773				
34.03675313	-0.816781	0.90017619	0.464136				
14.56034731	-0.196641	0.37365284	-1.000000				
6.94037923	0.625163						
3.17846527	0.396965						
1.36992734	-1.000000						
0.53708461	-1.000000						

Tabela A.25: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Sb.

Sb (19s15p8d1f)/[8s6p3d1f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
2237206.73739000	0.000337	15013.17930010	0.000728	493.73744661	0.007810	2.12437530	1.000000
453476.16080800	0.001381	4194.52147455	0.004153	148.32531449	0.059255		
183122.70707654	0.003084	1719.03264388	0.015219	55.85839844	0.224292		
71529.51472027	0.011657	728.96106538	0.061330	23.18959410	0.452384		
27752.65956066	0.034207	311.70876212	0.187976	9.96515648	0.444979		
11690.43019533	0.093859	139.97843487	0.396696	4.04275308	0.407849		
4779.77186942	0.276191	65.11361940	0.468542	1.61872334	0.670692		
1983.02744079	0.661102	31.42586493	-1.000000	0.58304856	1.000000		
846.06016645	0.443459	14.89856806	-0.596268				
368.76007776	0.586833	7.21055176	-0.442224				
163.69724179	-0.093598	3.11204334	0.385122				
71.45261395	1.081601	1.43661754	0.549078				
32.67507542	1.000000	0.63866113	0.139627				
10.83890996	-0.525808	0.22418460	1.000000				
5.39825098	-0.496244	0.07925744	1.000000				
1.95470050	0.675570						
0.86094413	0.351479						
0.24748070	-1.000000						
0.09063909	-1.000000						

Tabela A.26: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Cs.

Cs (20s14p8d)/[8s5p3d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
2633544.75655593	0.000206	16795.83413724	0.000715	436.26188429	0.013896
587362.62705155	0.000769	4319.75755976	0.005240	129.09656586	0.097924
190704.81830493	0.003151	1491.11806137	0.026010	47.95230199	0.321765
64025.56321074	0.010518	585.50144282	0.096624	19.34038944	0.504071
23495.86382399	0.037035	250.77984311	0.255281	8.11427604	0.275824
8878.58458701	0.106631	113.05768518	0.429882	3.13337038	0.717227
3416.64545574	0.325777	52.12584981	0.342882	1.14249739	0.371554
1383.42056058	0.606516	22.80395852	0.491358	8.94634721	1.000000
598.79035605	0.668962	10.77667217	0.550417		
268.58598252	0.357169	4.74555788	0.231250		
99.75902083	-0.365236	2.22233220	0.798058		
45.22697057	-0.935592	0.96318559	0.001116		
18.03038316	0.367009	0.40075614	0.999116		
8.87043373	-1.000000	0.14667545	1.000000		
2.81552517	-0.492350				
1.48405868	-0.813205				
0.49575607	0.441351				
0.24417334	1.000000				
0.08314912	-1.000000				
0.02630278	1.000000				

Tabela A.27: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Ir.

Ir (20s14p9d5f)/[8s5p4d2f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
3533379.93189488	0.000516	25789.92734191	0.001119	1034.23773209	0.011918	77.69977477	0.086037
633835.74976918	0.002911	7132.82564173	0.006591	311.57184892	0.087485	24.72959298	0.359590
184104.68711149	0.010418	2875.34962798	0.023507	118.70841572	0.305478	8.74509171	0.564688
74055.72786878	0.023779	1264.72785524	0.083289	49.77249288	0.501943	2.88626473	0.289818
30147.23619538	0.088530	549.39840442	0.244173	21.91876509	0.287832	3.19939732	1.000000
11402.84027648	0.255671	243.33005959	0.439104	9.33928520	-0.759504		
4437.52921385	0.699060	112.00575759	0.354133	3.89648661	-0.302133		
1849.23507336	0.435398	51.21980846	0.434725	1.16442456	1.000000		
811.71944253	0.540692	24.83437423	0.498159	0.34140199	1.000000		
365.07816472	0.064431	10.79819828	0.157990				
160.65719255	-0.500293	7.62452575	-0.029054				
75.92448822	-0.525087	5.10033154	1.000000				
29.97558204	0.576524	1.96923292	1.000000				
15.31519235	0.443647	0.91682601	1.000000				
5.41923428	0.814955						
1.89787591	0.216142						
0.97131342	0.851051						
0.32384867	0.177902						
0.13560457	-1.000000						
0.06008974	-1.000000						

Tabela A.28: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo Tl.

Tl (20s16p9d5f)/[8s7p4d2f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
4078833.15426441	0.000336	37707.87043697	0.000657	1205.63576347	0.013980	95.94035429	0.068146
1090524.09030544	0.000995	12726.80369480	0.002704	365.38865557	0.104520	30.73573742	0.302800
388322.65795515	0.003446	4925.96977611	0.014629	139.23679467	0.374961	11.13720386	0.531882
140242.44301934	0.012580	1851.63487759	0.066540	59.05421240	0.636460	3.83424873	0.390379
52145.26190207	0.037554	754.02729268	0.207382	26.49609623	-1.000000	1.09725019	1.000000
21417.37009837	0.105154	333.22207017	0.414818	11.23885531	-0.842640		
8973.81767182	0.271726	154.40409784	0.432769	4.81454292	-0.200982		
3727.29196105	0.653826	72.49202324	0.205930	1.56239867	0.598147		
1596.30346560	0.546149	34.93995949	0.624205	0.49876950	0.525733		
690.97898846	0.485148	16.82613519	0.230863				
249.16496275	-0.231986	7.72237346	0.966421				
116.25745240	-0.871439	3.39333875	0.040898				
50.82349257	0.101680	1.72630333	-1.000000				
24.80945105	1.314766	0.75384280	-1.000000				
8.26191934	-0.432050	0.27481930	1.000000				
4.97762699	-1.422261	0.08691321	1.000000				
1.82339509	0.566495						
0.93530053	1.000000						
0.31505901	1.000000						
0.08907224	1.000000						

Tabela A.29: Conjunto de base MCSA-DZP para o átomo At.

At (20s16p9d5f)/[8s7p4d2f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
5914672.500906	0.000238	47783.594735	0.000576	1400.669827	0.009734	115.257841	0.072731
1683628.540905	0.000823	13632.644909	0.003279	425.964115	0.073266	37.321132	0.346837
480765.003520	0.003604	5367.762635	0.013541	163.645293	0.265900	13.650702	0.735755
187473.881979	0.008463	2252.129769	0.053472	69.868074	0.474365	4.844405	1.000000
84062.419038	0.024058	952.464850	0.180232	31.720491	0.361699	1.636887	1.000000
31237.564500	0.098493	410.912243	0.410712	13.720751	-0.612406		
11563.700826	0.265524	184.673476	0.473496	6.036702	-0.454826		
4609.757549	0.681767	84.306147	1.000000	2.083527	1.000000		
1908.135964	0.515087	41.044221	-1.029979	0.748118	1.000000		
820.500753	0.516801	19.943246	0.035359				
341.802474	0.070721	9.186438	0.919654				
159.933693	0.697749	4.272219	0.094476				
76.012104	0.259466	1.860054	-0.741395				
31.955437	0.842620	0.747191	-0.308165				
13.140713	0.177128	0.292446	-1.000000				
6.742102	-1.135047	0.100442	-1.000000				
2.416657	0.168613						
1.193042	1.000000						
0.413303	-1.000000						
0.148693	-1.000000						

Tabela A.30: Expoentes para aumentar os conjunto de base MCSA-DZP.

Atom	Symmetry			
	s	p	d	f
H	-	0.34767999	-	-
He	-	-	-	-
Li	0.006727289	0.061894990	0.063166390	-
Be	0.017214247	0.000025042	0.036607232	-
B	0.029791607	0.019596748	0.103966664	-
C	0.04735379	0.03510111	0.16800466	-
N	0.09434302	0.03945764	0.17359409	-
O	0.08915945	0.05828375	0.34051346	-
F	0.113281109	0.075046996	0.462315320	-
Ne	0.000028423	1.129002529	0.708031832	-
Na	0.005989718	0.104246152	0.031384710	-
Mg	0.04165032	0.00002503	0.17038822	-
Al	0.02307912	0.01415891	0.05827700	-
Si	0.035222563	0.024486852	0.085546049	-
P	0.047202686	0.031483234	0.113857663	-
S	0.062088084	0.037073130	0.148014016	-
Cl	0.02709804	0.00473218	0.07523902	-
Ar	-	-	0.259364474	-
Ti	0.01351909	0.04390393	0.05674956	0.15316955
Ni	0.00270170	0.11327481	0.02378526	0.67337708
Br	0.01284707	0.00980935	0.84026028	0.91109300
Sr	-	-	-	-
Ru	0.00356761	0.06297898	0.05000000	0.28964978
Pd	0.00211950	0.05080000	0.05390000	0.31012084
Sb	0.03700000	0.04500000	0.06630000	0.64891523
Cs	0.00379073	0.01890000	0.87477002	-
Ir	0.00610620	0.04470000	0.11743408	0.82562426
Tl	0.01030000	0.01396919	0.02310000	0.04500000
At	0.02700000	0.06250000	0.25471037	0.42689801

Apêndice B

Bases geradas neste trabalho através do método Particle Swarm Optimization

Neste apêndice apresentamos as bases produzidas neste trabalho através do método PSO, PSO-DZP e as funções para aumentar estes conjuntos.

Tabela B.1: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo H.

H (4s1p)/[2s1p]			
Simetria S		Simetria P	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
13.00807126	0.019687	0.80131045	1.000000
1.96195892	0.137987		
0.44448012	0.478348		
0.12194020	1.000000		

Tabela B.2: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo He.

He (4s1p)/[2s1p]			
Simetria S		Simetria P	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
45.04055226	0.0214876	1.39262247	1.000000
6.78614728	0.1453742		
1.49987904	0.4736724		
0.38823474	1.000000		

Tabela B.3: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo Li.

Li (9s5p1d)/[4s2p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
1433.89492688	0.0062447	3.40453231	0.0116821	0.09763012	1.000000
222.52865880	0.0458316	0.66583553	0.0651614		
52.45878507	0.2200083	0.17298808	0.2918684		
15.29577655	0.7995936	0.05589262	0.7517641		
4.99971652	0.2845346	0.02045150	1.000000		
1.78152157	0.4629512				
0.67459187	0.3429953				
0.22971851	1.000000				
0.07336410	1.000000				

Tabela B.4: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo Be.

Be (9s5p1d)/[4s2p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
2247.11262545	0.0022002	7.44783956	0.0144158	0.19026560	1.000000
338.97269519	0.0166690	1.56579209	0.0854601		
78.36933049	0.0819749	0.43192014	0.3351914		
22.54536345	0.2906689	0.14332981	0.6987140		
7.49869953	0.6983149	0.05009975	1.000000		
2.74629855	0.6662874				
1.04499783	0.3714051				
0.18666530	1.0000000				
0.06564979	1.000000				

Tabela B.5: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo B.

B (9s5p1d)/[4s2p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
3569.38402383	0.0022203	12.24395572	0.0170703	0.39678260	1.000000
540.12837949	0.0167102	2.62579881	0.1050191		
126.16633523	0.0807579	0.75106532	0.3654495		
36.83768616	0.2844896	0.23937060	0.6641332		
12.31369497	0.7041211	0.07785396	1.000000		
4.51472594	0.6644304				
1.74386618	0.3722281				
0.32869800	1.0000000				
0.10329721	1.000000				

Tabela B.6: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo C.

C (9s5p1d)/[4s2p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
5265.12493434	0.002172	18.86806124	0.017988	0.61518696	1.000000
792.66849085	0.016551	4.16938493	0.111533		
183.76080015	0.080449	1.20935661	0.375242		
53.83504605	0.281968	0.38484437	0.650754		
18.05177907	0.706447	0.12164370	1.000000		
6.60638596	0.671841				
2.55365995	0.364405				
0.51447018	1.000000				
0.15740481	1.000000				

Tabela B.7: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo N.

N (9s5p1d)/[4s2p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
8794.22273810	0.001881	25.72526357	0.019637	0.895476	1.000000
1324.85150200	0.014383	5.75787855	0.121366		
303.50860421	0.072603	1.69271121	0.387232		
86.55714820	0.270728	0.54239790	0.631852		
28.35254582	0.725009	0.17012681	1.000000		
10.17271916	0.642244				
3.82791362	0.397389				
0.74472165	1.000000				
0.22433495	1.000000				

Tabela B.8: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo O.

O (9s5p1d)/[4s2p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
9235.486304749	0.0060253	34.374826059	0.0203499	1.225807546	1.000000
1406.067351206	0.0452666	7.745870835	0.1268177		
325.855455389	0.2230314	2.287117357	0.3933499		
94.274539845	0.7979722	0.719650086	0.6248879		
31.210977871	1.0000000	0.214842854	1.0000000		
11.373900818	-0.6922957				
4.439264942	-0.3421727				
0.985290071	0.5403039				
0.295514007	0.5216311				

Tabela B.9: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo F.

F (9s5p1d)/[4s2p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
11731.335333357	0.0020759	44.24963753	0.0208566	1.688026697	1.000000
1769.48945591	0.0157680	9.99712038	0.1312805		
407.95554998	0.0782578	2.94897778	0.3999981		
116.99953788	0.2835384	0.91930228	0.6169842		
38.61014982	0.7083726	0.26859781	1.000000		
14.14078124	0.7059157				
5.56481828	0.3271916				
1.27599505	1.000000				
0.38037642	1.000000				

Tabela B.10: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo Ne.

Ne (9s5p1d)/[4s2p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
14593.45470626	0.0020362	54.83575657	0.0215198	2.29571284	1.000000
2196.92664754	0.0155859	12.46673884	0.1350725		
503.20912149	0.0778615	3.69097150	0.4041180		
144.09590770	0.2824849	1.14693753	0.6107706		
47.40528498	0.7099670	0.33102576	1.000000		
17.27400979	0.7156326				
6.78023022	0.3170592				
1.59895363	1.000000				
0.47553076	1.000000				

Tabela B.11: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo Na.

Na (12s9p1d)/[7s4p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
24248.99840308	0.0056525	169.63502937	0.0042932	0.09675568	1.000000
3669.02081580	0.0431458	40.18324300	0.0315241		
843.08398616	0.2167005	12.57472119	0.1292864		
243.40944196	0.8048221	4.55641539	0.3056051		
81.35900844	1.0000000	1.75938717	0.4187003		
30.07242644	1.0000000	0.70853413	0.3266856		
11.78688985	-1.0000000	0.29215590	-1.000000		
3.98312312	1.0000000	0.06092847	-1.000000		
1.69509587	0.5297678	0.02006963	-1.000000		
0.70126798	0.4493321				
0.29045278	0.0703929				
0.05526863	1.000000				

Tabela B.12: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo Mg.

Mg (12s9p1d)/[7s4p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
47151.98531798	0.000609	939.70582431	-0.000783	0.17053142	1.000000
7175.93347247	0.004647	236.48646046	-0.005675		
1633.69743408	0.024169	84.11260262	-0.025854		
459.76562510	0.097520	33.01860243	-0.099635		
148.16195460	0.304959	13.50582276	-0.305597		
52.35957563	0.662244	5.66629024	-0.669943		
19.85627961	1.000000	2.36989878	-1.000000		
7.79209826	-1.000000	0.98337203	-1.000000		
2.48431723	-1.000000	0.38894568	-1.000000		
0.86454372	-1.000000				
0.22740000	1.000000				
0.10875839	1.000000				

Tabela B.13: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo Al.

Al (12s9p1d)/[7s4p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
49655.49418489	0.000687	394.41122310	0.002175	0.20153282	1.000000
7465.81973992	0.005246	92.80920025	0.017537		
1739.72214768	0.025945	29.12984556	0.081831		
504.20564710	0.101150	10.62903507	0.238791		
165.07639486	0.310116	4.16563008	0.422707		
59.13187551	0.652032	1.67500714	0.421135		
22.73494835	1.000000	0.67701450	-1.000000		
8.96300425	1.000000	0.16953312	1.000000		
3.04895022	1.000000	0.05127832	1.000000		
1.11804016	-1.000000				
0.17632971	1.000000				
0.06397559	1.000000				

Tabela B.14: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo Si.

Si (12s9p1d)/[7s4p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
60129.35294156	0.0015598	558.33987797	0.0016700	0.53644666	1.000000
8997.69586644	0.0121048	132.36649339	0.0136164		
2048.05533105	0.0623977	41.86778180	0.0660566		
579.28422095	0.2487631	15.32902761	0.2089660		
188.54977002	0.7527411	6.02353347	0.4137995		
68.27618320	0.5075837	2.42020388	0.4667383		
26.71005364	0.5314061	0.97549608	1.000000		
10.80826015	-1.0000000	0.26768852	1.000000		
3.74411637	1.0000000	0.08179704	1.000000		
1.40942461	-1.0000000				
0.25083101	1.0000000				
0.09144704	1.0000000				

Tabela B.15: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo P.

P (12s9p1d)/[7s4p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
78370.34879575	0.0015600	672.04812331	0.0015969	0.38900737	1.000000
11656.38620603	0.0120325	152.71215769	0.0140279		
2688.71688130	0.0611208	47.26384653	0.0696100		
769.12958223	0.2417152	17.12784418	0.2203292		
251.25507794	0.7594819	6.67412040	0.4263031		
91.01533937	1.0000000	2.68190697	0.4422364		
35.66422969	-0.7501641	1.08077969	-1.0000000		
14.63949396	-0.2773603	0.33943965	1.000000		
4.69318387	1.0000000	0.10863716	1.000000		
1.77552257	-1.0000000				
0.33620640	1.0000000				
0.12267915	1.000000				

Tabela B.16: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo S.

S (12s9p1d)/[7s4p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
92806.30024016	0.0015081	765.13600422	0.0015840	0.58753703	1.000000
13936.25292239	0.0115846	178.44405298	0.0134397		
3184.87110116	0.0600830	55.43924271	0.0682465		
900.84474762	0.2406297	19.86662889	0.2220786		
292.80439371	0.7617773	7.64632252	0.4347688		
105.30237114	1.0000000	3.01201684	0.4363378		
41.10831043	-0.7436555	1.12665882	-1.0000000		
17.06982772	-0.2835991	0.38941975	1.000000		
5.47466524	1.0000000	0.12436912	1.000000		
2.11171395	-1.0000000				
0.42771736	1.0000000				
0.15364310	1.000000				

Tabela B.17: Conjunto de base PSO-DZP para o átomo Cl.

Cl (12s9p1d)/[7s4p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
92885.56699552	0.001692	714.76097668	0.002182	0.58646295	1.000000
14290.10050025	0.012570	168.99521111	0.017712		
3335.49156940	0.063157	53.46840639	0.084019		
966.38979572	0.244215	19.61352290	0.250095		
320.54341294	0.754487	7.69147539	0.445784		
117.30855844	1.000000	3.07968866	0.383110		
46.56102311	-0.738335	1.08316675	-1.000000		
19.58965889	-0.288454	0.40261777	1.000000		
6.30719029	1.000000	0.13584436	1.000000		
2.48068831	-1.000000				
0.54014696	1.000000				
0.19380835	1.000000				

Tabela B.18: Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Ar.

Ar (12s9p1d)/[7s4p1d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
140504.22948421	0.0013853	877.17288599	0.0019281	0.75971163	1.000000
20826.64533020	0.0110551	207.42526653	0.0157954		
4667.54347353	0.0578509	65.79113536	0.0763633		
1301.56174768	0.2427714	24.06597348	0.2383936		
419.37273086	0.7621427	9.37552798	0.4466831		
150.16907846	1.0000000	3.73958929	0.3994379		
58.51464842	-0.6682809	1.30891186	-1.0000000		
24.19917203	-0.3632885	0.48639552	1.0000000		
7.45848017	1.0000000	0.16259735	1.0000000		
2.94205293	-1.0000000				
0.64994587	1.0000000				
0.23229997	1.0000000				

Tabela B.19: Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Ti.

Ti (15s12p5d1f)/[8s6p2d1f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
398446.725420	0.000488	4447.427908	0.002169	23.488211	0.032197	0.648861	1.000000
61700.606139	0.003539	1105.255985	0.016633	6.396615	0.166022		
14826.486872	0.017311	398.972568	0.070831	2.104013	0.428372		
4309.351277	0.071121	175.046251	0.230542	0.701732	0.594191		
1400.402213	0.251530	79.062931	0.753675	0.215184	1.000000		
492.863276	0.733616	34.916501	0.380127				
185.150195	0.484483	15.465503	0.665039				
73.572702	0.553134	6.989116	1.000000				
30.367613	1.000000	3.111499	1.000000				
11.460294	-0.548358	1.416882	0.543254				
4.808408	-0.485188	0.626714	0.505899				
1.350565	1.000000	0.261961	1.000000				
0.553656	1.000000						
0.087238	1.000000						
0.034617	1.000000						

Tabela B.20: Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Ni.

Ni (15s12p5d1f)/[8s6p2d1f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
577600.094130	-0.000559	8388.731612	0.001933	47.684916	0.033798	2.269609	1.000000
90538.388741	-0.003949	1933.867835	0.0166110	13.208466	0.183536		
22511.785062	-0.018121	697.311492	0.0663680	4.417237	0.447377		
6831.759090	-0.070805	316.595946	0.214038	1.475597	0.561561		
2272.092583	-0.248722	140.317555	0.772571	0.437688	1.000000		
801.311584	-0.735225	60.739381	0.257538				
300.116339	0.487975	27.059585	0.4432490				
119.829000	0.549309	12.447619	0.396759				
50.184427	1.000000	5.595844	-1.000000				
19.090572	-0.579751	2.613186	1.000000				
8.202217	-0.451680	1.195143	1.000000				
2.442749	-1.000000	0.512558	1.000000				
0.965856	-1.000000						
0.131185	1.000000						
0.04726590	1.00000000						

Tabela B.21: Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Br.

Br (15s12p5d1f)/[8s6p2d1f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
627587.968502	0.000791	5529.815055	0.001932	107.293286	0.025736	6.183776	1.000000
99934.341698	0.005473	1319.424765	0.016004	30.947875	0.154818		
25363.245736	0.023910	438.884772	0.078286	10.874881	0.426607		
8163.830124	0.082620	167.536525	0.288478	3.942665	0.584273		
2959.704936	0.256308	67.504913	0.711551	1.343103	1.000000		
1116.277071	0.709952	28.420881	1.000000				
434.298310	0.440176	12.005881	-1.000000				
177.960490	0.467779	5.143989	-0.577107				
75.2606856	0.154226	2.141858	-0.478662				
30.962025	1.000000	0.742843	-0.328468				
13.612548	1.000000	0.292472	-0.725031				
4.577800	-1.000000	0.106931	1.000000				
1.953438	-1.000000						
0.476820	1.000000						
0.175404	1.000000						

Tabela B.22: Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Sr.

Sr (19s15p6d)/[8s6p2d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
1544577.62562136	0.00029990	15659.26721893	0.00041880	234.87378665	0.00799970
243919.15558976	0.00208580	4081.65869236	0.00293810	70.62250868	0.05749860
61774.45004732	0.00919340	1592.10555660	0.01000330	26.16929861	0.21297540
20345.85573043	0.02970310	805.90942068	0.02727990	10.52131996	0.43749190
7775.57231445	0.09003230	380.11183725	0.10320070	4.23497736	0.48711760
3082.16192851	0.25766820	170.87173466	0.30559100	1.60236653	1.00000000
1226.65381458	0.69122930	78.38879941	0.64865810		
497.37083259	1.00000000	36.78770344	-1.00000000		
208.45505658	-0.78507050	17.51858921	-1.00000000		
89.31687912	-0.23754440	7.88005692	-0.42469590		
37.60666571	0.45672840	3.60225250	-0.52044340		
16.86982623	0.57179360	1.59855506	-0.13055400		
5.87130892	0.38960120	0.78220617	0.61802330		
2.71926826	0.90843230	0.35121047	0.42781920		
0.83491200	-0.43754800	0.14427754	1.00000000		
0.47357526	-1.00000000				
0.23352676	-0.45397440				
0.05734221	1.26969390				
0.02301825	1.00000000				

Tabela B.23: Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Ru.

Ru (19s15p8d1f)/[8s6p3d1f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
3529658.953762	0.000115	28888.767418	0.000155	294.294207	0.01042270	0.871874	1.000000
632741.395743	0.000721	8442.653479	0.000810	87.664554	0.074315		
173135.723150	0.002665	3457.048916	0.003376	32.513450	0.258534		
57093.524862	0.010983	1475.936907	0.013344	13.136687	0.467889		
20567.311603	0.029949	659.167401	0.047416	5.417418	0.400488		
8155.466818	0.102111	295.091248	0.151657	2.014566	0.419831		
3376.727820	0.227822	133.796833	0.362997	0.722883	0.676781		
1377.574265	0.706320	62.536739	0.540580	0.218411	1.000000		
556.020413	0.479880	30.105926	-1.000000				
227.233764	0.555563	13.917918	-0.425582				
80.744688	-0.064999	6.626797	-0.614106				
41.057984	-0.588359	3.101807	-1.000000				
19.793043	-0.377038	1.439802	0.591565				
7.547088	-0.573408	0.640924	0.456060				
3.626361	-0.450549	0.265891	1.000000				
1.342390	-1.000000						
0.566335	-1.000000						
0.099930	1.000000						
0.037852	1.000000						

Tabela B.24: Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Pd.

Pd (19s15p8d1f)/[8s6p3d1f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
6520930.435872	0.000124	57948.759107	0.000125	312.827174	0.011481	1.098255	1.000000
984339.991691	0.000945	14167.067963	0.001087	92.821705	0.081359		
226302.642124	0.004950	4621.396854	0.006200	34.457303	0.275726		
65894.828595	0.018852	1793.958936	0.027005	13.957504	0.476098		
25282.983039	0.043393	763.598446	0.097865	5.810366	0.368770		
13431.760557	0.074146	350.221521	0.282554	2.128106	0.487498		
6247.365600	0.259739	167.120994	0.672538	0.747216	0.617787		
2620.460224	0.675995	80.022702	0.549852	0.214851	1.000000		
1115.484091	0.422161	38.398832	0.490311				
494.672968	0.606541	17.556808	-1.000000				
229.210049	1.438048	8.406044	-0.660539				
72.674178	-0.662855	4.050321	-0.376165				
89.556180	1.000000	1.835529	0.586773				
36.841435	-0.816780	0.794821	0.464135				
18.454840	-0.196640	0.311719	-1.000000				
7.907511	0.625163						
3.859315	0.396965						
1.426585	-1.000000						
0.562472	-1.000000						

Tabela B.25: Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Sb.

Sb (19s15p8d1f)/[8s6p3d1f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
3256662.226814	-0.000216	21881.916920	0.000397	538.043245	0.006562	2.122427	1.000000
614263.069623	-0.001199	5443.324279	0.003143	163.544246	0.049835		
185760.822525	-0.003634	1949.742170	0.013264	61.739612	0.201569		
76526.72749757	-0.009807	848.213694	0.046748	25.196457	0.449260		
34117.13052878	-0.024352	366.000137	0.160581	10.560998	0.477493		
13712.803331	-0.092737	157.791364	0.389512	4.218101	0.380572		
5445.690276	-0.237275	69.797102	0.517716	1.663544	0.697715		
2167.443034	-0.709880	31.373479	-1.000000	0.590216	1.000000		
878.377545	0.432350	14.189658	-0.664623				
366.247359	0.600838	6.679672	-0.374207				
154.465648	-0.064542	2.891845	0.452652				
69.065675	1.056900	1.302173	0.522226				
31.862393	-1.000000	0.555127	0.098082				
11.306955	0.450103	0.220034	1.000000				
5.670546	0.571230	0.081504	1.000000				
2.172179	0.587777						
0.946381	0.442526						
0.290217	1.000000						
0.104031	1.000000						

Tabela B.26: Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Cs.

Cs (20s14p8d)/[8s5p3d]					
Simetria S		Simetria P		Simetria D	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
5366853.910324	0.00009630	21236.08543389	0.00049640	449.55667910	0.01277810
879846.84235633	0.00063880	5120.17637877	0.00411830	135.17796574	0.08924940
218540.27272194	0.00308220	1690.00876372	0.02205520	50.49093789	0.30146030
67534.62472318	0.01093440	648.62520574	0.08513310	20.45995540	0.49343620
23823.38890408	0.03827170	272.39881870	0.24238710	8.64741872	0.29831450
8970.41021587	0.10933150	119.45421906	0.43573510	3.24932471	0.03279000
3533.93373669	0.31477570	54.00457494	0.36528400	1.16776130	-1.00000000
1459.63851459	0.61217830	22.48924682	0.49554130	4.07674978	1.00000000
627.93923284	0.64494040	10.44365405	0.54814130		
276.44841011	0.38322790	4.44923742	0.27522850		
96.69214260	0.42447010	2.05293132	0.66508460		
43.99279107	0.96344170	0.84972178	0.12380350		
16.25931158	-0.53056250	0.36924310	0.99911570		
8.54076486	-1.54303410	0.14141803	1.00000000		
3.25854569	0.73781740	0.01760000	1.00000000		
1.65120235	-1.31247580				
0.51808441	0.44568070				
0.26882685	-1.00000000				
0.11533270	-1.00000000				
0.02018744	1.00000000				

Tabela B.27: Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Ir.

Ir (20s14p9d5f)/[8s5p4d2f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
4447390.732478	0.000469	33384.156747	0.000765	866.250617	0.019673	78.091435	0.075612
822918.208599	0.002808	8249.065645	0.005792	260.514844	0.135550	24.704637	0.324641
217692.215380	0.011506	3011.958088	0.023654	99.600834	0.417458	8.738122	0.540761
76173.028269	0.035467	1302.491133	0.079418	42.051531	0.574857	2.885913	0.367483
30553.525147	0.095445	574.684234	0.230366	18.420332	-0.278044	0.902945	1.000000
12743.921755	0.274036	258.104078	0.426150	8.008710	-0.775630		
5352.693663	0.660750	119.328897	0.382499	3.411813	0.057954		
2197.292576	-1.000000	52.025858	-0.410511	1.094849	0.965025		
908.981921	0.734804	25.190106	-0.503535	0.333125	1.000000		
374.702905	0.293468	11.373992	-0.159806				
173.182612	-0.433161	5.420572	1.129084				
81.648384	-0.591755	2.304100	-0.167477				
27.799300	-0.630715	1.021133	1.000000				
13.342247	-0.392307	0.400893	1.000000				
5.850355	-0.735097	0.046265	1.000000				
2.586681	-0.288925						
1.015142	0.638825						
0.348339	0.408419						
0.131403	1.000000						
0.042436	-1.000000						

Tabela B.28: Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo Tl.

Tl (20s16p9d5f)/[8s7p4d2f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
8241248.042292	0.000171	50727.944973	0.000480	1247.538953	0.010088	95.595395	0.070571
1377567.984493	0.001037	12806.672730	0.003464	373.799139	0.077528	30.712011	0.312730
422937.877169	0.003240	4962.832105	0.012526	140.660074	0.290128	11.086622	0.542151
146783.511193	0.012869	2194.608750	0.047960	58.332843	0.506285	3.809235	0.367258
53334.084526	0.037317	926.867225	0.169872	25.616876	0.307337	1.129940	1.000000
21754.494430	0.108474	397.459945	0.403106	10.782922	-0.744546		
9215.767931	0.259122	178.080888	0.494331	4.578952	-0.316705		
3882.809693	0.662310	82.701627	0.131269	1.520018	1.000000		
1629.195574	0.546342	37.435479	0.888852	0.485027	1.000000		
690.244446	0.486506	16.581420	-0.057944				
234.886809	-0.320006	8.039162	-0.950178				
109.574286	-0.955755	3.717106	0.144104				
42.080945	0.338695	1.545579	-1.110238				
23.215310	-1.438937	0.636716	-1.000000				
9.390499	0.556420	0.175768	1.000000				
4.916745	-1.542786	0.053819	1.000000				
1.722386	0.793709						
0.826135	1.000000						
0.163731	1.000000						
0.063719	1.000000						

Tabela B.29: Conjunto de base PSO-ADZP para o átomo At.

At (20s16p9d5f)/[8s7p4d2f]							
Simetria S		Simetria P		Simetria D		Simetria F	
<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>	<i>Exponents</i>	<i>Coef.</i>
12540210.745480	0.000149	53578.431424	0.000515	1292.301625	0.011765	114.064215	0.085800
1818821.114415	0.001179	13714.991769	0.003665	391.077031	0.086735	36.993799	0.391229
479343.681302	0.003953	5150.284927	0.014704	150.044324	0.301400	13.549347	0.691617
194036.023450	0.010712	2292.896355	0.048535	63.976298	0.494526	4.791443	1.000000
76471.000786	0.034278	1038.921710	0.157074	28.827363	0.295338	1.459185	1.000000
30295.650213	0.106436	457.979875	0.390001	12.535531	-0.759939		
12717.938737	0.251243	203.062665	0.515561	5.536324	-0.293898		
5446.484097	0.673120	90.570248	1.000000	2.023812	1.000000		
2296.708822	-0.444159	42.204032	-1.010373	0.725362	1.000000		
967.982802	-0.588504	19.230136	0.012552				
403.096158	-0.000354	9.418541	0.855530				
182.779676	-0.614049	4.557278	0.165307				
87.187636	-0.409415	1.996733	0.666104				
33.027366	0.749889	0.897220	0.377464				
14.004240	0.275709	0.270107	1.000000				
7.284405	0.98618	0.089716	1.000000				
3.044412	0.01583						
1.260800	1.000000						
0.074708	1.000000						
0.207672	1.000000						

Tabela B.30: Expoentes para aumentar os conjunto de base PSO-DZP.

Atom	Symmetry			
	s	p	d	f
H	-	0.34684230	-	-
He	-	-	-	-
Li	0.01555894	0.01374113	0.04290718	-
Be	0.03385336	0.02089987	0.07879105	-
B	0.04184764	0.02544222	0.14964753	-
C	0.04682458	0.03511067	0.16792676	-
N	0.06222051	0.04316258	0.24186628	-
O	0.07764877	0.057606511	0.336027518	-
F	0.112632256	0.074595376	0.462290352	-
Ne	0.19991844	0.11544901	1.08346785	-
Na	0.01850353	0.00963984	0.02781239	-
Mg	0.04041122	0.00002503	0.00238622	-
Al	0.02160884	0.01391140	0.05806837	-
Si	0.01450880	0.03314245	0.09050731	-
P	0.047202686	0.031483234	0.113857663	-
S	0.07261948	0.05657367	0.19381549	-
Cl	0.07533714	0.04360765	0.18755228	-
Ar	0.11822220	0.04666342	0.23538319	-
Ti	0.00015880	0.08353541	0.15733813	0.19649738
Ni	0.01054100	0.07150427	0.09761879	0.61852289
Br	0.06525904	0.03960000	0.33842342	1.58007080
Sr	-	-	-	-
Ru	0.01461910	0.06123440	0.13722565	0.26378461
Pd	0.03012917	0.09274248	0.05776009	0.30874190
Sb	0.04000000	0.05300000	0.06610000	0.63422538
Cs	0.00660000	-	1.51249066	-
Ir	0.00749914	-	0.08890000	0.02160000
Tl	0.02160000	0.01430000	0.15055913	0.42350507
At	0.03826036	0.02800000	0.24951387	0.37387102

Apêndice C

Sistemas moleculares

Neste apêndice apresentamos os sistemas utilizados para os cálculos moleculares deste trabalho. Este conjunto de teste é proposto por Bakowies [5] e Klopper [53].

Tabela C.1: Lista dos 106 sistemas moleculares estudados

Número	Fórmula química	Nome
1	CFN	Cyanogen fluoride
2	CFN	Isocyanogen fluoride
3	CF ₂	Singlet difluoromethylene
4	CF ₂ O	Carbonyl fluoride
5	CF ₄	Tetrafluoromethane
6	CHF	Singlet fluoromethylene
7	CHFO	Formyl fluoride
8	CHF ₃	Trifluoromethane
9	CHN	Hydrogen cyanide
10	CHN	Hydrogen isocyanide
11	CHNO	Cyanic acid
12	CHNO	Isocyanic acid
13	CHNO	Formonitrile oxide
14	CHNO	Isofulminic acid
15	CH ₂	Singlet methylene
16	CH ₂ F ₂	Difluoromethane
17	CH ₂ N ₂	Cyanamide

Número	Fórmula química	Nome
18	CH ₂ N ₂	3H-Diazirine
19	CH ₂ N ₂	Diazomethane
20	CH ₂ O	Formaldehyde
21	CH ₂ O	Hydroxymethylene
22	CH ₂ O ₂	Dioxirane
23	CH ₂ O ₂	Formic acid
24	CH ₂ O ₃	Performic acid
25	CH ₃ F	Fluoromethane
26	CH ₃ N	Methanimine
27	CH ₃ NO	Formamide
28	CH ₃ NO ₂	Methyl nitrite
29	CH ₃ NO ₂	Nitromethane
30	CH ₄	Methane
31	CH ₄ N ₂ O	Urea
32	CH ₄ O	Methanol
33	CH ₅ N	Methylamine
34	CO	Carbon monoxide
35	CO ₂	Carbon dioxide
36	C ₂ F ₂	Difluoroacetylene
37	C ₂ F ₄	Tetrafluoroethylene
38	C ₂ HF	Fluoroacetylene
39	C ₂ HF ₃	Trifluoroethylene
40	C ₂ H ₂	Acetylene
41	C ₂ H ₂ F ₂	1,1-Difluoroethylene
42	C ₂ H ₂ O	Ketene
43	C ₂ H ₂ O	Oxirene
44	C ₂ H ₂ O ₂	Glyoxal
45	C ₂ H ₃ F	Fluoroethylene
46	C ₂ H ₃ FO	Acetyl fluoride
47	C ₂ H ₃ N	Acetonitrile
48	C ₂ H ₃ N	Methyl isocyanide
49	C ₂ H ₄	Ethylene

Número	Fórmula química	Nome
50	C ₂ H ₄ O	Acetaldehyde
51	C ₂ H ₄ O	Oxirane
52	C ₂ H ₄ O ₂	Acetic acid
53	C ₂ H ₄ O ₂	Methyl formate
54	C ₂ H ₅ F	Fluoroethane
55	C ₂ H ₅ N	Aziridine
56	C ₂ H ₆	Ethane
57	C ₂ H ₆ O	Dimethyl ether
58	C ₂ H ₆ O	Ethanol
59	C ₂ N ₂	Cyanogen
60	C ₃ H ₃ N	Acrylonitrile
61	C ₃ H ₄	Allene
62	C ₃ H ₄	Cyclopropene
63	C ₃ H ₄	Propyne
64	C ₃ H ₆	Cyclopropane
65	C ₃ H ₆	Propene
66	C ₃ H ₈	Propane
67	C ₃ O ₂	Carbon suboxide
68	C ₄ H ₄	Butatriene
69	C ₄ H ₄	Cyclobutadiene
70	C ₄ H ₄	Tetrahedran
71	C ₄ H ₄	Vinylacetylene
72	C ₄ N ₂	Dicyanoacetylene
73	FH	Hydrogen fluoride
74	FHO	Hypofluorous acid
75	FHO ₂	Fluoroperoxide
76	FH ₂ N	Monofluoroamine
77	FH ₃ N ₂	Fluorohydrazine
78	FNO	Nitrosyl fluoride
79	F ₂	Difluorine
80	F ₂ N ₂	Difluorodiazene (cis)
81	F ₂ N ₂	Difluorodiazene (trans)

Número	Fórmula química	Nome
82	F ₂ O	Difluorine monoxide
83	F ₂ O ₂	Perfluoroperoxide
84	F ₃ N	Trifluoroamine
85	HNO	Nitrosylhydride
86	HNO ₂	Nitrous acid (cis)
87	HNO ₂	Nitrous acid (trans)
88	HNO ₂	Nitrous acid
89	HNO ₃	Nitric acid
90	HN ₂	Hydrogen azide
91	H ₂ N ₂	Diazene (cis)
92	H ₂ N ₂	Diazene (trans)
93	H ₂ N ₂	Diazene (iso)
94	H ₂ N ₂ O	Nitrosamide
95	H ₂ O	Water
96	H ₂ O ₂	Hydrogen peroxide
97	H ₃ N	Ammonia
98	H ₃ NO	Ammonia oxide
99	H ₃ NO	Hydroxylamine
100	H ₄ N ₂	Hydrazine
101	N ₂	Dinitrogen
102	N ₂ O	Nitrous oxide
103	N ₂ O ₃	Dinitrogen trioxide
104	N ₂ O ₄	Dinitrogen tetroxide
105	O ₃	Ozone
106	H ₂	Dihydrogen

Apêndice D

Resultados obtidos para os cálculos moleculares

Neste apêndice apresentamos os resultados de energia de correlação obtidos para os conjuntos MCSA-ADZP, PSO-ADZP (ambos gerados neste trabalho), DZP e aug-cc-pVDZ. Os valores de referência USTE(p,h) foram extraídos da referência [96].

Tabela D.1: Energias de correlação obtidas para cada conjunto de base estudado a nível de teoria CCSD.

Número	MCSA-ADZP	PSO-ADZP	ADZP	aug-cc-pVDZ	USTE(p,h)
1	-0,4886940	-0,4897750	-0,4899945	-0,4952756	-0,6540089
2	-0,4928241	-0,4891931	-0,4939954	-0,5000426	-0,6559916
3	-0,5196910	-0,5302652	-0,5189526	-0,5325384	-0,7294715
4	-0,7216714	-0,7098280	-0,7088291	-0,7254956	-0,9902471
5	-0,9182331	-0,9137101	-0,9167546	-0,9453776	-1,3177751
6	-0,3331195	-0,3420748	-0,3326683	-0,3390021	-0,4535313
7	-0,5405896	-0,5297631	-0,5287291	-0,5378345	-0,7196207
8	-0,7372789	-0,7437456	-0,7364767	-0,7574429	-1,0470063
9	-0,3036952	-0,3042483	-0,3052051	-0,3032982	-0,3799465
10	-0,2963750	-0,2989025	-0,2985329	-0,2962184	-0,3721457
11	-0,5094449	-0,4890259	-0,4942714	-0,4945328	-0,6373002
12	-0,5002166	-0,4858414	-0,4905921	-0,4913914	-0,6349135
13	-0,5263529	-0,5054490	-0,5120147	-0,5132147	-0,6555462

Número	MCSA-ADZP	PSO-ADZP	ADZP	aug-cc-pVDZ	USTE(p,h)
14	-0,5104588	-0,4923424	-0,4962064	-0,4969105	-0,6372046
15	-0,1447722	-0,1433525	-0,1441561	-0,1433525	-0,1757327
16	-0,5553309	-0,5637519	-0,5548486	-0,5685264	-0,7753483
17	-0,4805064	-0,4820645	-0,4841334	-0,4811205	-0,6089092
18	-0,4950626	-0,4971144	-0,4969482	-0,4945801	-0,6203569
19	-0,4923391	-0,4958054	-0,4952946	-0,4930841	-0,6188345
20	-0,3564663	-0,3422771	-0,3455628	-0,3475124	-0,4463201
21	-0,3573335	-0,3375238	-0,3416849	-0,3425723	-0,4409261
22	-0,5714213	-0,5444102	-0,5516844	-0,5565437	-0,7201554
23	-0,5640002	-0,5285225	-0,5350634	-0,5390288	-0,7047207
24	-0,7768630	-0,7261633	-0,7372830	-0,7441103	-0,9722577
25	-0,3734357	-0,3771241	-0,3728660	-0,3794303	-0,5036733
26	-0,3380795	-0,3398538	-0,3390656	-0,3373061	-0,4212741
27	-0,5350088	-0,5216929	-0,5252782	-0,5260209	-0,6766505
28	-0,7637047	-0,7248241	-0,7370228	-0,7403707	-0,9510755
29	-0,7628499	-0,7264960	-0,7373400	-0,7416673	-0,9540632
30	-0,1927139	-0,1922767	-0,1917616	-0,1911358	-0,2330212
31	-0,7137640	-0,7012835	-0,7049145	-0,7045551	-0,9066022
32	-0,3985006	-0,3777954	-0,3816258	-0,3832148	-0,4906477
33	-0,3724482	-0,3737174	-0,3737429	-0,3720174	-0,4641325
34	-0,3150043	-0,3000317	-0,3057262	-0,3069074	-0,3962662
35	-0,5229777	-0,4891810	-0,4978655	-0,5020669	-0,6597096
36	-0,6492659	-0,6488072	-0,6489372	-0,6610044	-0,8932653
37	-1,0504450	-1,0575794	-1,0494110	-1,0764724	-1,4786796
38	-0,4655159	-0,4663135	-0,4652126	-0,4702148	-0,6200936
39	-0,8663308	-0,8726551	-0,8655907	-0,8852549	-1,2051587
40	-0,2817344	-0,2821861	-0,2818302	-0,2794525	-0,3470183
41	-0,6826057	-0,6876373	-0,6816390	-0,6940958	-0,9319155
42	-0,4814507	-0,4665018	-0,4694710	-0,4697665	-0,6005205
43	-0,4960730	-0,4790732	-0,4829832	-0,4838689	-0,6161363
44	-0,6808131	-0,6545276	-0,6607060	-0,6636567	-0,8572076
45	-0,4997640	-0,5028825	-0,4987760	-0,5042530	-0,6593241

Número	MCSA-ADZP	PSO-ADZP	ADZP	aug-cc-pVDZ	USTE(p,h)
46	-0,7009385	-0,6892187	-0,6881961	-0,6954779	-0,9152435
47	-0,4618836	-0,4627281	-0,4627541	-0,4595109	-0,5738993
48	-0,4563670	-0,4573357	-0,4576827	-0,4543724	-0,5669454
49	-0,3166619	-0,3167642	-0,3153132	-0,3138863	-0,3861746
50	-0,5168632	-0,5027744	-0,5051285	-0,5055565	-0,6424171
51	-0,5244922	-0,5067147	-0,5095778	-0,5104061	-0,6492917
52	-0,7244139	-0,6895872	-0,6950078	-0,6972375	-0,9007818
53	-0,7252695	-0,6895009	-0,6954721	-0,6979825	-0,8998306
54	-0,5350706	-0,5379222	-0,5339151	-0,5388589	-0,7006355
55	-0,5013359	-0,5028545	-0,5020505	-0,4992598	-0,6231023
56	-0,3533682	-0,3528749	-0,3519335	-0,3500312	-0,4292600
57	-0,5595927	-0,5385989	-0,5416153	-0,5417582	-0,6855214
58	-0,5601999	-0,5403403	-0,5431435	-0,5432461	-0,6879975
59	-0,5805561	-0,5823387	-0,5835469	-0,5788354	-0,7264132
60	-0,5888119	-0,5896455	-0,5894049	-0,5847048	-0,7288430
61	-0,4436726	-0,4439895	-0,4426398	-0,4383258	-0,5419999
62	-0,4460524	-0,4462762	-0,4449877	-0,4423837	-0,5475959
63	-0,4426800	-0,4426715	-0,4418955	-0,4374187	-0,5422914
64	-0,4800022	-0,4799959	-0,4785751	-0,4761136	-0,5876264
65	-0,4788013	-0,4786871	-0,4770604	-0,4739814	-0,5835521
66	-0,5161214	-0,5157023	-0,5143845	-0,5108663	-0,6271182
67	-0,7748235	-0,7475983	-0,7540915	-0,7536271	-0,9729214
68	-0,5731765	-0,5733668	-0,5723133	-0,5656524	-0,6999825
69	-0,5800033	-0,5799129	-0,5789520	-0,5752447	-0,7102643
70	-0,5785053	-0,5787157	-0,5769583	-0,5740963	-0,7132549
71	-0,5692813	-0,5695069	-0,5682135	-0,5627803	-0,6973261
72	-0,8354195	-0,8372479	-0,8388001	-0,8286839	-1,0381736
73	-0,2185336	-0,2176297	-0,2185112	-0,2259693	-0,3141464
74	-0,4304378	-0,3980223	-0,4182008	-0,4289838	-0,5795346
75	-0,6502735	-0,5990610	-0,6224587	-0,6358464	-0,8489605
76	-0,4002380	-0,4009611	-0,4014075	-0,4086515	-0,5448765
77	-0,5833590	-0,5853825	-0,5864912	-0,5929195	-0,7789155

Número	MCSA-ADZP	PSO-ADZP	ADZP	aug-cc-pVDZ	USTE(p,h)
78	-0,5859003	-0,5647591	-0,5752760	-0,5853917	-0,7745668
79	-0,4202597	-0,3818882	-0,4199454	-0,4355722	-0,6016042
80	-0,7493584	-0,7502698	-0,7510691	-0,7651751	-1,0215579
81	-0,7461526	-0,7495374	-0,7480623	-0,7618532	-1,0183259
82	-0,6291493	-0,5784503	-0,6182051	-0,6369702	-0,8658935
83	-0,8731290	-0,7919629	-0,8430407	-0,8635726	-1,1528136
84	-0,7846526	-0,7783762	-0,7847491	-0,8069102	-1,1036485
85	-0,3848498	-0,3662413	-0,3760567	-0,3787509	-0,4886133
86	-0,6005276	-0,5610764	-0,5748043	-0,5796397	-0,7542508
87	-0,6005440	-0,5611015	-0,5748322	-0,5796676	-0,7542724
88	-0,6036931	-0,5666098	-0,5791167	-0,5851277	-0,7606025
89	-0,8133263	-0,7579614	-0,7727641	-0,7807793	-1,0209595
90	-0,5153826	-0,5231562	-0,5215422	-0,5195926	-0,6583270
91	-0,3625971	-0,3734561	-0,3656807	-0,3644923	-0,4600200
92	-0,3617695	-0,3719114	-0,3650755	-0,3636234	-0,4593211
93	-0,3495450	-0,3530734	-0,3538483	-0,3529688	-0,4494706
94	-0,5664799	-0,5504674	-0,5586400	-0,5606333	-0,7216007
95	-0,2405288	-0,2200855	-0,2247440	-0,2272556	-0,2982674
96	-0,4484166	-0,4133969	-0,4227941	-0,4283540	-0,5627121
97	-0,2129627	-0,2151049	-0,2150968	-0,2144608	-0,2696360
98	-0,4190579	-0,3975555	-0,4064057	-0,4089380	-0,5293259
99	-0,4212904	-0,4032148	-0,4085259	-0,4105264	-0,5303390
100	-0,3927964	-0,3968050	-0,3967890	-0,3955894	-0,5005466
101	-0,3186581	-0,3449359	-0,3210991	-0,3204853	-0,4080928
102	-0,5438999	-0,5254014	-0,5318690	-0,5336816	-0,6868124
103	-0,9787516	-0,9217726	-0,9468942	-0,9547049	-1,2300946
104	-1,2012058	-1,1248468	-1,1518049	-1,1622687	-1,5037477
105	-0,6621812	-0,6113017	-0,6334575	-0,6412959	-0,8265727
106	-0,0365046	-0,0365650	-0,0359091	-0,0358533	-0,0408765

Tabela D.2: Energias de correlação obtidas para cada conjunto de base estudado a nível de teoria MP2.

Número	SA-ADZP	PSO-ADZP	ADZP	aug-cc-pVDZ	USTE(p,h)
1	-0,4842986	-0,4920115	-0,4856440	-0,49168856	-0,6540089
2	-0,4796791	-0,4797678	-0,4809887	-0,48803758	-0,6559916
3	-0,5053324	-0,5305903	-0,5046251	-0,51961757	-0,7294715
4	-0,7256015	-0,7150370	-0,7043163	-0,72249280	-0,9902471
5	-0,9076466	-0,9201530	-0,9062798	-0,93730855	-1,3177751
6	-0,3115870	-0,3283672	-0,3111380	-0,31819842	-0,4535313
7	-0,5410432	-0,5272196	-0,5202543	-0,53025924	-0,7196207
8	-0,7234014	-0,7449764	-0,7226576	-0,74538229	-1,0470063
9	-0,2955771	-0,2967962	-0,2971054	-0,29519785	-0,3799465
10	-0,2828249	-0,2867856	-0,2851784	-0,28294720	-0,3721457
11	-0,5114873	-0,4825297	-0,4874369	-0,48804002	-0,6373002
12	-0,5054967	-0,4832295	-0,4877510	-0,48888943	-0,6349135
13	-0,5423692	-0,5100168	-0,5164007	-0,51774775	-0,6555462
14	-0,5061228	-0,4796013	-0,4820577	-0,48331926	-0,6372046
15	-0,1168273	-0,1154907	-0,1162165	-0,11549070	-0,1757327
16	-0,5377081	-0,5576845	-0,5372353	-0,55204505	-0,7753483
17	-0,4676681	-0,4705843	-0,4714132	-0,46839106	-0,6089092
18	-0,4796965	-0,4835476	-0,4816119	-0,47927105	-0,6203569
19	-0,4809183	-0,4852635	-0,4839946	-0,48198685	-0,6188345
20	-0,3512226	-0,3274190	-0,3309558	-0,33323706	-0,4463201
21	-0,3458405	-0,3148821	-0,3193983	-0,32072278	-0,4409261
22	-0,5801614	-0,5304217	-0,5383285	-0,54384912	-0,7201554
23	-0,5726581	-0,5170567	-0,5240074	-0,52858321	-0,7047207
24	-0,7950813	-0,7109551	-0,7228447	-0,73079558	-0,9722577
25	-0,3523915	-0,3619439	-0,3517872	-0,35891080	-0,5036733
26	-0,3162029	-0,3188960	-0,3171832	-0,31545726	-0,4212741
27	-0,5272612	-0,5054423	-0,5085749	-0,50967896	-0,6766505
28	-0,7689904	-0,7059058	-0,7184748	-0,72257675	-0,9510755
29	-0,7760730	-0,7168274	-0,7280950	-0,73297000	-0,9540632

Número	SA-ADZP	PSO-ADZP	ADZP	aug-cc-pVDZ	USTE(p,h)
30	-0,1694020	-0,1689383	-0,1684098	-0,16780896	-0,2330212
31	-0,7010889	-0,3539582	-0,6833962	-0,68335547	-0,9066022
32	-0,3846958	-0,3449770	-0,3579921	-0,35991074	-0,4906477
33	-0,3429589	-0,2921779	-0,3442938	-0,34262091	-0,4641325
34	-0,3162912	-0,4923512	-0,2984726	-0,30006292	-0,3962662
35	-0,5435223	-0,6445172	-0,5017669	-0,50650673	-0,6597096
36	-0,6379799	-0,6488072	-0,6376411	-0,65109115	-0,8932653
37	-1,0333922	-1,0592199	-1,0324652	-1,06189286	-1,4786796
38	-0,4523479	-0,4568444	-0,4519938	-0,45772902	-0,6200936
39	-0,8463629	-0,8671171	-0,8456763	-0,86707914	-1,2051587
40	-0,2656352	-0,2661217	-0,2656919	-0,26342341	-0,3470183
41	-0,6608898	-0,6757727	-0,6598896	-0,67350748	-0,9319155
42	-0,4760652	-0,4518696	-0,4550579	-0,45566335	-0,6005205
43	-0,4915607	-0,4629392	-0,4671632	-0,46851568	-0,6161363
44	-0,6816123	-0,6366657	-0,6433019	-0,64683395	-0,8572076
45	-0,4741280	-0,4823116	-0,4730416	-0,47913394	-0,6593241
46	-0,6885629	-0,6726222	-0,6667710	-0,67483711	-0,9152435
47	-0,4414422	-0,4428306	-0,4422933	-0,43895457	-0,5738993
48	-0,4306138	-0,4327038	-0,4320828	-0,42880296	-0,5669454
49	-0,2875834	-0,2876914	-0,2860583	-0,28474261	-0,3861746
50	-0,4993578	-0,4757510	-0,4782324	-0,47891714	-0,6424171
51	-0,5097241	-0,4808763	-0,4838634	-0,48501893	-0,6492917
52	-0,7201877	-0,6653695	-0,6710957	-0,67383698	-0,9007818
53	-0,7209552	-0,6641245	-0,6704034	-0,67344577	-0,8998306
54	-0,5010663	-0,5087117	-0,4998243	-0,50527669	-0,7006355
55	-0,4702059	-0,4726339	-0,4708878	-0,46810668	-0,6231023
56	-0,3168149	-0,3162753	-0,3152791	-0,31336263	-0,4292600
57	-0,5326173	-0,5008199	-0,5039382	-0,50431372	-0,6855214
58	-0,5337574	-0,5039679	-0,5068864	-0,50726247	-0,6879975
59	-0,5799709	-0,5831004	-0,5830344	-0,57819712	-0,7264132
60	-0,5647043	-0,5660324	-0,5652078	-0,56039548	-0,7288430
61	-0,4108277	-0,4111634	-0,4096134	-0,40526293	-0,5419999

Número	SA-ADZP	PSO-ADZP	ADZP	aug-cc-pVDZ	USTE(p,h)
62	-0,4174767	-0,4177344	-0,4162366	-0,41369510	-0,5475959
63	-0,4148191	-0,4148214	-0,4139553	-0,40939351	-0,5422914
64	-0,4423738	-0,4423487	-0,4406670	-0,43829794	-0,5876264
65	-0,4379251	-0,4378111	-0,4359880	-0,43289672	-0,5835521
66	-0,4671892	-0,4667432	-0,4653093	-0,46167368	-0,6271182
67	-0,8002765	-0,7567614	-0,7637568	-0,76368084	-0,9729214
68	-0,5384756	-0,5386970	-0,5374502	-0,53069083	-0,6999825
69	-0,5446795	-0,5445885	-0,5434375	-0,53980765	-0,7102643
70	-0,5526879	-0,5528950	-0,5508336	-0,54790638	-0,7132549
71	-0,5382047	-0,5384728	-0,5369724	-0,53147658	-0,6973261
72	-0,8367040	-0,8395263	-0,8402005	-0,82955437	-1,0381736
73	-0,2141424	-0,2172458	-0,2141520	-0,22225906	-0,3141464
74	-0,4297545	-0,3844258	-0,4069752	-0,41897545	-0,5795346
75	-0,6626041	-0,5822262	-0,6090062	-0,62425620	-0,8489605
76	-0,3840058	-0,3889276	-0,3852601	-0,39322106	-0,5448765
77	-0,5612931	-0,5681525	-0,5647071	-0,57198492	-0,7789155
78	-0,5973936	-0,5664848	-0,5762045	-0,58744644	-0,7745668
79	-0,4110693	-0,3515450	-0,4108769	-0,42818403	-0,6016042
80	-0,7388249	-0,7515751	-0,7407602	-0,75641422	-1,0215579
81	-0,7343934	-0,7494564	-0,7365271	-0,75177342	-1,0183259
82	-0,6318262	-0,5593643	-0,6069815	-0,62807001	-0,8658935
83	-0,8959626	-0,7686636	-0,8330719	-0,85653850	-1,1528136
84	-0,7721687	-0,7779851	-0,7724895	-0,79686484	-1,1036485
85	-0,3850258	-0,3551041	-0,3651772	-0,36841530	-0,4886133
86	-0,6175362	-0,5547179	-0,5689798	-0,57467996	-0,7542508
87	-0,6175541	-0,5547463	-0,5690112	-0,57471133	-0,7542724
88	-0,6307291	-0,5705245	-0,5837243	-0,59039986	-0,7606025
89	-0,8517971	-0,7628616	-0,7783217	-0,78727029	-1,0209595
90	-0,5193507	-0,5319590	-0,5257344	-0,52392505	-0,6583270
91	-0,3450891	-0,3587612	-0,3483059	-0,34731021	-0,4600200
92	-0,3446591	-0,3570324	-0,3481161	-0,34678587	-0,4593211
93	-0,3270938	-0,3293327	-0,3315516	-0,33103575	-0,4494706

Número	SA-ADZP	PSO-ADZP	ADZP	aug-cc-pVDZ	USTE(p,h)
94	-0,5656958	-0,5387970	-0,5473056	-0,54989638	-0,7216007
95	-0,2410277	-0,2116929	-0,2165993	-0,21950052	-0,2982674
96	-0,4571375	-0,3998576	-0,4099162	-0,41634165	-0,5627121
97	-0,1977961	-0,2007437	-0,1999837	-0,19943076	-0,2696360
98	-0,4119061	-0,3798721	-0,3888117	-0,39169563	-0,5293259
99	-0,4136942	-0,3854652	-0,3904135	-0,39285825	-0,5303390
100	-0,3691431	-0,3747233	-0,3733761	-0,37236537	-0,5005466
101	-0,3161993	-0,3514876	-0,3184824	-0,31810159	-0,4080928
102	-0,5693775	-0,5393645	-0,5454581	-0,54764658	-0,6868124
103	-1,0300635	-0,9383463	-0,9652455	-0,97420949	-1,2300946
104	-1,2845668	-1,1612271	-1,1900391	-1,20169374	-1,5037477
105	-0,7188576	-0,6328025	-0,6580435	-0,66692334	-0,8265727
106	-0,0280446	-0,0280683	-0,0274826	-0,02730745	-0,0408765

Referências Bibliográficas

- [1] Almlöf, J. e Taylor, P. R. *Adv. Quantum. Chem.* **22**, 301, 1991.
- [2] Angelotti, W. F.; Fonseca, A. L.; Torres, G. B. e Custódio, R. *Química Nova.* **31**, 2, 2008.
- [3] Arruda, P. M.; Canal, N. A. e Jorge, F. E. *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 1189-1199, 2009.
- [4] Asano, C. H. *Cálculo Numérico - Fundamentos e Aplicações*. Departamento de Matemática Aplicada, IME-USP, 2009.
- [5] Bakowies, D. *J. of Chem. Phys.* **127**(8), 2007.
- [6] Barros, C. L.; Oliveira, J. P.; Jorge, F. E.; Canal, N. A e Campos, M. *Mol. Phys.* **108**, 1965, 2010.
- [7] Bartlett, R. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 359, 1981.
- [8] Bartlett, R. *Reviews in Computational Chemistry.* **5**, 1994.
- [9] Barbieri, P. L.; Fantin, P. A. e Jorge, F. E. *Mol. Phys.* **104**, 2945, 2006.
- [10] Batista, H. J. *Novos Desenvolvimentos e Aplicações de Métodos de Química Quântica para Compostos de Coordenação com Íons Lantanídeos*. Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química Fundamental, 2003.
- [11] Bonabeau, E.; Dorigo, M. e Theraulaz, G. *Swarm Intelligence: From Natural to Artificial Systems*. Oxford university Press US, 1999.
- [12] Binkley, J. S. e Pople, J. A. *J. Amer. Chem. Soc.* **102**, 939, 1980.
- [13] Boys, S. F. *Proc. R. Soc. (London)* **200**, 542, 1950.
- [14] Brownlee, J. *Clever Algorithms: Nature-Inspired Programming Recipes*. Melbourne University, 2011.

- [15] Bunge, C. *Phys. Rev. A.* **467**, 3691, 1992.
- [16] Camiletti, G. G.; Machado, S. F. e Jorge, F. E. *J. Comp. Chem.* **29**, 2434, 2008.
- [17] Camiletti, G. G.; Neto, A. C.; Jorge, F. E. e Machado, S. F. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **910**, 122, 2009.
- [18] Canal, N. A.; Muniz, E. P.; Centoducatte, R. e Jorge, F. E. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **718**, 219, 2005.
- [19] Canal, N. A. e Jorge, F. E. *Chem. Phys. Lett.* **582**, 158, 2013.
- [20] Chuang, L.; Lin, Yu.; Chang, H. e Yang, C. H. *PLoS ONE.*, **7**, 5, 2012.
- [21] Churchill, G. *Bull. Math. Biol.* **51**, 79-94, 1989.
- [22] Dias, A. M. *Ciência e Natura.* UFMSM, **2**, 7-14, 2005.
- [23] Dorigo, M. e Stützle, T. *Ant Colony Optimization.* A Bradford Book, 2004.
- [24] Doucet, A.; Godsill, S. e Andrieu, C. *Statistics and Computing.* **10**, 197-208, 2000.
- [25] Duarte, M. S. *O Método de Monte Carlo.* Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Estatística, 2005.
- [26] Dunning Jr, T. H. *J. Chem. Phys.* **55**, 716, 1971.
- [27] Dunning Jr, T. H. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007, 1989.
- [28] Edwards, W. D. e Zerner, M. C. *Theor. Chim. Acta.* **72**, 347, 1987.
- [29] Engelbrecht, A. P. *Fundamentals of Computational Swarm Intelligence.* John Wiley & Sons, 2006.
- [30] Fantin, P. A.; Barbieri, P. L.; Neto, A. C. e Jorge, F. E. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **810**, 103, 2007.
- [31] Farias, A. M.; Mendonça, F. C.; Tasso, J. P. e Ishibashi, R. *Determinação da Integral de Uma Função Utilizando o Método de Monte Carlo.* Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, Sessão de Estatística, 2005.
- [32] Fock, V. A. *Z. Physik.* **56**, 340, 1930.

- [33] Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J. e Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **77**, 3654, 1982.
- [34] Frisch, M. J.; Pople, J. A. e Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **80**, 3265, 1984.
- [35] Gasperazzo, S. T. *Um Algoritmo PSO Híbrido Para Planejamento de Caminhos em Navegação de Veículos Utilizando A**. Universidade Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-Graduação em Informática, 2014.
- [36] Geyer, C. J. *In Markov chain Monte Carlo in Practice.* 241-258, 1996.
- [37] Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89, 1928.
- [38] Hehre, W. J.; Stewart R. F. e Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **51**, 2657, 1969.
- [39] Hehre, W. J.; Ditchfield, R. e Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **56**, 2257, 1972.
- [40] Hájek, B. *Math. Oper. Res.* **13**, 311-329, 1988.
- [41] Hinchliffe, A. *Molecular Modeling for Beginners.* John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2003.
- [42] Huzinaga, S.; Klobukowski, M. e Tatewski, H. *Can. J. Chem.* **63**, 1812, 1985.
- [43] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry.* Wiley, 1999.
- [44] Jiang, Y.; Liu, C.; Li, X.; Liu, L. e Wang, H. *Environmental Modelling and Software.* **67**, 72-88, 2015.
- [45] Jorge, F. E. e Castro, E. V. *Chem. Phys. Lett.* **302**, 454-460, 1999.
- [46] Jorge, F. E.; Sagrillo, P. S. e Oliveira, A. R. *Chem. Phys. Lett.* **432**, 558, 2006.
- [47] Kendall, R. A.; Dunning Jr, T. H. e Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **96**, 6796, 1992.
- [48] Kennedy, J. e Eberhart, R. *Proceedings of the IEEE Swarm Intelligence Symposium.* 1942-1948, 1995.
- [49] Kennedy, J. *Proceedings of the IEEE Swarm Intelligence Symposium.* 80-87, 2003.
- [50] Kiranyaz, S.; Ince, T. e Gabbouj, M. *Multidimensional Particle Swarm Optimization for Machine Learning and Pattern Recognition.* Springer, 2014.
- [51] Kirkpatrick, S; Gelatt Jr, C. D. e Vecchi, M. P. *Science, New Series.* **220**, 671-680, 1983.

- [52] Klopper, W. e Kutzelnigg, W. *J. Mol. Struct.* **135**, 339, 1986.
- [53] Klopper, W., Ruscic, B., Tew, D., Bischoff, F. e Wolfsegger, S. *Chem. Phys.* **356**(1), 14-24, 2009.
- [54] Koga, T., Watanabe, S. e Thakkar, A. *Int. J. Quantum Chem.* **135**, 339, 1986.
- [55] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R. e Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **72**, 650, 1980.
- [56] Levine, I. N. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 5^o ed, 2001.
- [57] McQuarrie, D. *Quantum Chemistry*. University Science , 2^o ed, 2007.
- [58] Melanie, M. *An Introduction to Genetic Algorithms*. MIT Press, 1999.
- [59] Metropolis, N. e Ulam, S. *J. Amer. Stat. Assoc.* **44**, 335-341, 1949.
- [60] Metropolis, N; Eosenbluth, A; Rosenbluth, M e Teller, A. *J. Chem. Phys.* **21**, 1087, 1953.
- [61] Metropolis, N. *Los Alamos Science, Special Issue dedicated to Stanislaw Ulam*. 125-130, 1987.
- [62] Miura, S. *Advances in Quantum Monte Carlo*. ACS, 177-186, 2012.
- [63] Mohallem, J.R.; Dreizler, R.M. e Trsic, M. *Int. J. Quantum Chem. (Symp.)* **20**, 45, 1986.
- [64] Monte, S. A. e Ventura, E. *Química Nova*. **15**, 1-8, 2010.
- [65] Morgon, N. H. e Custódio, R. *Química Nova*. **18**(1), 44-55, 1995.
- [66] Muniz, E. P. e Jorge, F. E. *Inter. J. Quantum Chem.* **106**, 943, 2006.
- [67] Neto, J. D. *Introdução à Química Quântica e Computacional: Métodos pós-Hartree-Fock*. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2011.
- [68] Nishida, T.; Sakamoto, T. e Giannoccaro, N. *Electrical Engineering in Japan*. **181**, 1, 56-65, 2013.
- [69] Base de dados online: "<http://dlmf.nist.gov/>"
- [70] Noga, J. e Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **86**, 12, 7041-7050, 1987.
- [71] Oliveira, P. J. e Jorge, F. E. *Chem. Phys. Lett.* **463**, 235, 2008.

- [72] Oliveira, P. J; Barros, F. E; Jorge, F. E; Canal, N. A. e Campos, M. *Mol. Struct. (Theochem)* **948**, 43, 2010.
- [73] Olver, F. *NIST handbook of mathematical functions*. Cambridge University Press. 2010.
- [74] Park, W.; Shin, N.; Hong, K.; Pyo, M. e Sohn, K. *Advanced Functional Materials*. **22**, 11, 2258-2266, 2015.
- [75] Pople, J. A. e Nesbet R. K. *J. Chem. Phys.* **22**, 571, 1954.
- [76] Raffanetti, C. *J. Chem. Phys.* **58**, 4452, 1973.
- [77] Reeves, C. M. *J. Chem. Phys.* **39**, 1, 1963.
- [78] Reif, F. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics.*, Waveland Pr Inc, 2008.
- [79] Reis, T. M. *Estudo Sobre a Aplicação do Método Monte Carlo Simulated Annealing ao Processo de Geração de Bases Gaussianas Atômicas*. Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Física, 2012.
- [80] Roothaan, C. C. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 161, 1951.
- [81] Roothaan, C. C. *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179-185, 1960.
- [82] Robert, C. P. e Casela, G. *Monte Carlo Statistical Methods*. Springer Science plus Business Media Inc, 2° ed, 2004.
- [83] Rodrigues, A. L. *Simulações de Monte Carlo Quântico: Técnica Variacional e Integral de Caminho*. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física, 2009.
- [84] Sala, F. D.; Vitale, V. e Görling, A. *J. Chem. Phys.* **122(24)**, 244102, 2005.
- [85] Severino, B.; Gana, F.; Palma, R. B; Estévez, P. A.; Calderón, W. M.; Orchard, M. E.; Reyes, J. e Cortés, M. *J. of Power Sources*. **267**, 288-299, 2014.
- [86] Schmidt, M. W. e Ruedenberg, K. *J. Chem. Phys.* **71**, 3951, 1979.
- [87] Sharafi, M. e Elmekawy, T. *Renewable Energy*. **68**, 67-79, 2014.
- [88] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **35**, 210, 1930.
- [89] Soeiro, F. J.; Becceneri, J. C. e Neto, J. A. *Técnicas de Inteligência Computacional Inspiradas na Natureza*, SBMAC, 2009.

- [90] Streit, L. *Aplicação do Método Monte Carlo Quântico de Difusão no Cálculo de Energias de Ionização de Camadas Interna e Valência em Moléculas Simples*. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2009.
- [91] Szabo, A. e Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry, New Edition, 1996.
- [92] Taketa, H.; Huzinaga, S. e O-ohata, K. *J. Phys. Soc. Jap.* **21**, 2313, 1966.
- [93] Tatewaki, H. e Huzinaga, S. *J. Comp. Chem.* **1**, 205, 1980.
- [94] Thijsen, J. M. *Computational Physics*. Cambridge University Press, 2003.
- [95] Triki E.; Collette Y. e Siarry P. *Eur. J. Oper. Res.* **166**, 77-92, 2005.
- [96] Varandas, AJC. and Pansini, FNN. *The J. of Chem. Phys.* **141**(22), 2014.
- [97] Vivan, J. C. *Aplicação do Método Simulated Annealing em um Problema Real de Sequenciamento da Produção*. Universidade Federal do Paraná, Pós-Graduação em Métodos Numéricos em Engenharia, 2010.
- [98] Wilson, A. K.; Mourik, T. van. e Dunning Jr, T. H. *J. Mol. Struct.* **388**, 339, 1996.
- [99] Winkler, G. *Image Analysis, Random Fields and Dynamic Monte Carlo Methods*. Springer, 2° ed, 1995.
- [100] Woon, D. E. e Dunning Jr, T. H. *J. Chem. Phys.* **103**, 4572, 1995.
- [101] Yuhui, S. e Eberhart, R. C. *Evolutionary Computation.* **3**, 1999.