

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

DIEGO DE ASSIS GIACOMOLLI

**MODELAGEM DE EXPOENTES DE ORBITAIS DE
SLATER EM AMBIENTES MOLECULARES**

Porto Alegre, 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

DIEGO DE ASSIS GIACOMOLLI

**MODELAGEM DE EXPOENTES DE ORBITAIS DE
SLATER EM AMBIENTES MOLECULARES**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino "Trabalho de Conclusão de Curso — QUI" do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof. Dr. Paolo Roberto Livotto
Orientador

ÍNDICE

Seção	Página
1. Resumo	1
2. Introdução	2
3. Objetivo	5
4. Metodologia	6
5. Resultados e discussão	9
5.1. Expoentes para cálculos HF de base mínima	9
5.2. Expoentes para cálculos MP2 de base mínima sem funções de polarização	16
5.3. Expoentes para cálculos MP2 de base mínima com funções de polarização	22
6. Conclusões	30
7. Bibliografia	31
Apêndice 1. Geometrias de referência	34
Apêndice 2. Lista de siglas	37

1. RESUMO

Os expoentes variacionalmente otimizados de conjuntos de base mínima constituídos por orbitais de Slater foram determinados para um grupo de espécies atômicas e moleculares. Os expoentes otimizados foram modelados por funções de variáveis como o número atômico e elementos da matriz de densidade.

O erro médio nas energias moleculares calculadas com as funções empíricas (cálculo sem correlação eletrônica) em relação aos valores correspondentes calculados com 1) os orbitais de Slater otimizados sem correlação eletrônica e 2) uma base do tipo 6-311G(d,p) é de 1,8434 mhartree (0,0082%) e 0,5933 hartree (0,8428%), respectivamente.

Para os cálculos correlacionados (MP2), os valores são de, respectivamente, 1) 1,6904 mhartree (0,0064%) e 2) 0,5078 hartree (0,7146%), sem funções de polarização; 1) 4,3051 mhartree (0,0193%) e 2) 0,2910 hartree (0,3433%), com funções de polarização.

2. INTRODUÇÃO

O método de Hartree-Fock [1-6] dá soluções aproximadas para a equação de Schrödinger [7] para sistemas moleculares e consiste na resolução numérica iterativa da equação de Hartree-Fock, uma equação de auto-valores para os spins-orbitais moleculares. O método utiliza o teorema variacional e supõe que a função de onda que descreve o sistema molecular é um determinante de Slater. [8]

Uma formulação prática do método é baseada na expansão da parte espacial dos spins-orbitais (i. e., os orbitais moleculares) em termos de um conjunto de funções (ditas funções de base), levando a equação de Hartree-Fock à equação de Hartree-Fock-Roothaan (quando não há elétrons desemparelhados) [9] ou à equação de Pople-Nesbet (quando há elétrons desemparelhados). [10]

Pode ser mostrado que o método de Hartree-Fock considera elétrons com spin oposto como partículas independentes, o que implica

$$\psi_{12}^2(x_1, x_2) = \psi_1^2(x_1) \psi_2^2(x_2) \quad (3.1)$$

Obviamente todos os elétrons (independentemente do seu spin) interagem entre si (diz-se que estão "correlacionados"). Para distâncias pequenas, predomina a repulsão,

$$\psi_{12}^2(x_1, x_2) < \psi_1^2(x_1) \psi_2^2(x_2) \quad (3.2)$$

e, para distâncias moderadas, predomina a atração,

$$\psi_{12}^2(x_1, x_2) > \psi_1^2(x_1) \psi_2^2(x_2) \quad (3.3)$$

A função de onda Hartree-Fock e sua correspondente energia podem ser parcialmente corrigidas, por exemplo, pela teoria de perturbação de Møller-Plesset. [11] A correção é chamada de MPn, onde n é a ordem da perturbação utilizada. As correções de ordem até um são triviais (não alteram a função de onda Hartree-Fock e sua energia). Essa correção é chamada de "inclusão de correlação eletrônica" ou "inclusão da energia de correlação eletrônica." O cálculo correspondente é dito "correlacionado."

Orbitais de Slater [12] são escolhas muito populares para funções de onda e podem ser definidos na forma normalizada como

$$\psi_{nlm}^S(\zeta) = R_n^S(\zeta, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.4)$$

$$R_n^S(\zeta, r) = N_n^S(\zeta) r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (3.5)$$

$$N_n^S(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} (2\zeta)^{n+(1/2)} \quad (3.6)$$

n, l, m são os conhecidos números quânticos. Y é a conhecida função de onda angular do hidrogênio (função harmônica esférica). ζ é chamado de "expoente do orbital de Slater" ou apenas "expoente."

Os orbitais de Slater, pela sua similaridade com os orbitais hidrogenóides, tem um comportamento espacial adequado para representar funções de onda eletrônicas. Por outro lado, eles apresentam dificuldades na avaliação de integrais de repulsão eletrônica de três e quatro centros que os tornam inadequados para cálculos moleculares Hartree-Fock. Os orbitais de Slater encontram aplicação privilegiada em métodos semi-empíricos onde integrais desse tipo não são encontradas.

Um orbital de Slater pode ser aproximado por uma soma de N orbitais Gaussianos, [13]

$$\psi_{nlm}^S(\zeta) \approx \sum_{i=1}^N c_i \psi_{i,n'lm}^G(\beta_i) \quad (3.7)$$

$$\psi_{i,n'lm}^G(\beta_i) = R_{n'}^G(\beta_i, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.8)$$

$$R_{n'}^G(\beta_i, r) = N_{n'}^G(\beta_i) r^{n'-1} \exp(-\beta_i r^2) \quad (3.9)$$

$$N_{n'}^G(\beta_i) = \frac{1}{(2\pi)^{1/4}} \frac{2^{n'+1}}{\sqrt{2n'-1}} \beta_i^{(2n'+1)/4} \quad (3.10)$$

$$\beta_i = \alpha_i \zeta^2 \quad (3.11)$$

Orbitais Gaussianos permitem uma avaliação mais fácil das integrais de repulsão eletrônica de três e quatro centros.

A representação na Equação 3.7 é chamada de STO-NG. Os β_i são chamados de "expoentes da STO-NG" ou apenas "expoentes."

Os parâmetros α_i, c_i estão listados na literatura. [13]

Aproximar um orbital de Slater por uma STO-NG permite a otimização dos expoentes pelo Gaussian 98, [14] um programa que realiza cálculos mecânico-quânticos baseado no teorema variacional e no uso de orbitais Gaussianos.

Expoentes de orbitais de Slater são definidos por [12]:

$$\zeta = \frac{Z_{EF}}{n_{EF}} = \frac{Z - \sigma}{n_{EF}} \quad (3.12)$$

onde Z_{EF} é o número atômico efetivo, n_{EF} é o número quântico principal efetivo, Z é o número atômico e σ é a eficiência de blindagem. Z_{EF} pode ser interpretado como uma carga nuclear efetiva, diferente da carga nuclear real devido à presença dos outros elétrons.

A eficiência de blindagem (σ), pode ser representada por funções que dependem de parâmetros ajustáveis. Uma dessas modelagens da eficiência de blindagem foi desenvolvida para os métodos HAM (Hydrogenic Atoms in Molecules). Dependendo da forma da eficiência de blindagem, tem-se os métodos HAM-3 [15-17] ou HAM-4 [18-20]. O método HAM-3, por exemplo, foi capaz de calcular a energia de ionização de diversos sistemas. [21] Apenas o método HAM-3 foi parametrizado para moléculas, e apenas para as que contém os seguintes átomos: H, C, N, O, F. [22]

Ganha-se versatilidade tratando-se o número quântico efetivo como um parâmetro ajustável e utilizando-se uma eficiência de blindagem tal que

$$\zeta = p_0 + \sum_i p_i x_i \quad (3.13)$$

onde p_i são parâmetros ajustáveis e x_i são variáveis como o número atômico e elementos da matriz de densidade. Funções dessa forma foram parametrizadas para modelar expoentes de orbitais de Slater por Laschuk. [23] As funções calculam expoentes de moléculas contendo átomos com Z até 10 (inclusive). [23]

Os erros dessa metodologia são próximos ou até uma ordem de grandeza menores que os obtidos pelos métodos HAM tradicionais. [23]

Nesse trabalho as funções da Equação 3.13 foram extendidas para o caso mais geral onde x_i são funções (não necessariamente a função identidade) do número atômico e de elementos da matriz de densidade o que, em geral, levou a erros ainda menores. Também foram introduzidos os seguintes átomos: Na, Mg, Ar. Foram realizados cálculos com correlação eletrônica e foram utilizadas funções de polarização.

Enquanto os métodos HAM tradicionais dependem de eficiências de blindagem parametrizadas a partir de dados de espectroscopia de absorção atômica, [22] a metodologia de Laschuk depende apenas de dados provenientes de cálculos teóricos; [23] trata-se de uma abordagem mais prática e menos custosa.

Os expoentes de orbitais de Slater são parte da expressão para a energia molecular de um novo formalismo semi-empírico químico-quântico. [24]

3. OBJETIVO

Obter expoentes de orbitais de Slater para ambientes moleculares, que definem um conjunto de base mínima, com ou sem funções de polarização, para orbitais Roothaan–Hartree–Fock e orbitais que incluem efeitos de correlação eletrônica por teoria de perturbação de Møller–Plesset de 2^a ordem.

4. METODOLOGIA

No trabalho de Laschuk, [23] as geometrias utilizadas não foram otimizadas e os orbitais de Slater foram representados por STO-6G's. Adicionalmente, não houve inclusão de correlação eletrônica.

Nesse trabalho foram realizadas parametrizações análogas, sendo utilizadas geometrias otimizadas e uma representação STO-8G. Um cálculo foi não-correlacionado. Em outros dois cálculos, foi incluída a correlação eletrônica pela teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2). Um dos cálculos correlacionados foi realizado usando funções de polarização; o outro, não.

As geometrias de 66 espécies mono- e poli-atômicas foram otimizadas com o Gaussian 98, utilizando-se um cálculo correlacionado (MP2) com uma base 6-311G(d,p) (difusa (++) para ânions). Essas geometrias foram utilizadas em todos os cálculos. As espécies estudadas e suas especificações geométricas encontram-se no Apêndice 1 ao final do texto.

A cada átomo de cada espécie foram atribuídos orbitais de Slater, supondo que átomos equivalentes por simetria tem os mesmos expoentes. Os expoentes foram otimizados utilizando a rotina gauopt do Gaussian 98, sem correlação eletrônica.

No gauopt, os orbitais de Slater foram representados por STO-8G's. Os parâmetros da expansão STO-8G foram retirados da literatura. [13] Um dos parâmetros c da expansão $(2p)_s - (2p)_c$, 0,498749, foi considerado como 0,0498749. Com base em muitos experimentos, acredita-se que o valor de O-ohata et al. [13] tenha um erro de digitação.

As energias moleculares com as bases 6-311G(d,p) e STO-8G foram comparadas.

Dados de população eletrônica foram computados com o Gaussian 98 para todas as espécies. Funções empíricas ζ foram propostas e parametrizadas para modelar grupos de expoentes. O erro das parametrizações foi determinado de acordo com a Equação 4.1, [25]

$$\varepsilon = \sqrt{\sum_i \frac{(\zeta_i^e - \zeta_i^o)^2}{N_E - N_P}} \quad (4.1)$$

ζ^e é o expoente empírico, ζ^o é o expoente otimizado, N_E é o número de expoentes e N_P é o número de parâmetros.

As variáveis de população eletrônica utilizadas estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Variáveis de população eletrônica utilizadas na modelagem dos expoentes. O átomo cujo expoente está sendo calculado é chamado de A.

Símbolo	Significado
N_x	População eletrônica do orbital x de A
N_{2p}	$N_{2px} + N_{2py} + N_{2pz}$
N_{3d}	$N_{3d-2} + N_{3d-1} + N_{3d0} + N_{3d+1} + N_{3d+2}$
$P_{xy}(i)$	Elemento da matriz de densidade correspondente aos orbitais x (de A) e y (de um outro átomo i)
P_{xy}	$\sum_i P_{xy}(i)$
P_{x2p}	$P_{x2px} + P_{x2py} + P_{x2pz}$
P'_{xy}	Elemento da matriz de densidade correspondente aos orbitais x e y de A
$N_{2p,AT}$	$P'_{2px2px} + P'_{2py2py} + P'_{2pz2pz}$
$N_{3d,AT}$	$P'_{3d-2,3d-2} + P'_{3d-1,3d-1} + P'_{3d0,3d0} + P'_{3d+1,3d+1} + P'_{3d+2,3d+2}$

As funções propostas são da forma:

$$\zeta = p_0 + \sum_i p_i x_i \quad (4.2)$$

onde p_i são parâmetros ajustáveis e x_i são as variáveis escolhidas.

Na proposição das funções empíricas foi seguido o procedimento geral descrito a seguir, em cada grupo de expoentes.

Foram escolhidas dez variáveis dentre o número atômico e os elementos da matriz de densidade e também produtos mistos, potências, logaritmos e exponenciais envolvendo essas entidades.

Foi realizado o ajuste de ζ , função das variáveis escolhidas, aos valores de ζ otimizados, pelo método dos mínimos quadráticos (método de Gauss, regressão linear, etc.). O erro da parametrização (ϵ) foi determinado. Se $\epsilon \geq 0,1$ (0,01 no caso dos expoentes 1s (exceto H e He)), foram escolhidas outras variáveis. Caso contrário, uma variável redundante foi eliminada e o erro do ajuste foi novamente determinado. As variáveis foram eliminadas até restarem ca. 5.

Para identificar variáveis redundantes, foi seguido o seguinte procedimento. Foi realizado um ajuste de mínimos quadráticos entre todos os pares de variáveis. Se a correlação fosse boa para um par de variáveis ($r^2 \approx 1$), era identificada uma variável redundante.

Após, foram comparadas as energias moleculares com as bases 6-311G(d,p) e STO-8G

(com expoentes empíricos). O erro médio na energia foi comparado com o do cálculo com expoentes otimizados.

As energias moleculares da base STO-8G (expoentes otimizados, geometrias otimizadas) foram comparadas com as energias da base STO-6G (expoentes otimizados, geometrias modelo não-otimizadas) de Laschuk. [26] (Foram utilizados dados fornecidos por P. R. Livotto. [27])

Todo o procedimento, exceto a parte de comparação de geometrias, foi repetido com correlação eletrônica (MP2).

As energias moleculares com a base STO-8G (expoentes otimizados, MP2) foram comparadas com as do cálculo correspondente sem correlação eletrônica.

O procedimento do antepenúltimo parágrafo foi repetido utilizando orbitais 2p para polarizar átomos leves (H, He, Li, Be) e orbitais 3d para polarizar átomos pesados ($Z > 4$). Para os expoentes de polarização, o procedimento geral foi modificado.

Foram escolhidas vinte variáveis para os expoentes de polarização. Para eliminar variáveis redundantes, foram substituídos os valores de uma variável por números aleatórios entre 0 e 1, três vezes. O procedimento foi repetido para todas as variáveis. Se o aumento médio no erro da parametrização (ϵ) para a substituição de uma variável fosse de ca. 10% ou menor, era identificada uma variável redundante. O número de variáveis foi reduzido à ca. 10.

O erro da base STO-8G (expoentes otimizados, MP2 com polarização) foi comparado com o do cálculo correspondente sem polarização.

No lugar dos expoentes que não foram ajustados à funções empíricas (e. g., 3s do Mg) foram usados os expoentes otimizados correspondentes.

Todos os cálculos foram realizados em nível restrito (para camada fechada, $2S + 1 = 1$) ou irrestrito (para camada aberta, $2S + 1 > 1$). ($2S + 1$ é a multiplicidade de spin do sistema eletrônico.)

A planilha eletrônica Calc do programa Open Office versões 2.3.0 e 2.4.1 foi utilizada para fazer todos os cálculos que não foram realizados pelo Gaussian 98; para coletar e organizar dados; e para traçar gráficos.

As porcentagens dos erros médios nas energias se referem às energias da melhor base utilizada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Expoentes para cálculos HF de base mínima

As funções utilizadas na modelagem dos expoentes otimizados sem correlação estão apresentadas nas Equações 5.1.1—5.1.5. ε é o erro da parametrização. $L(P)$ é o erro correspondente obtido por Laschuk utilizando P parâmetros. [23]

Para 64 expoentes 1s de H e He (exceto H que faz nenhuma ou duas ligações), aplica-se a Equação 5.1.1, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.1.1.

$$\zeta_{1s} = p_1 + p_2 Z + p_3 N_{1s} + p_4 N_{1s}^2 \quad (5.1.1)$$

Tabela 5.1.1. Parâmetros (p) e erros (ε , L) para a Equação 5.1.1.

Parâmetro ou erro	Valor
p_1	0,73444
p_2	0,95496
p_3	- 0,58066
p_4	0,06158
ε	0,0232
$L(4)$	0,0297

Note que um termo positivo contribui para diminuir o tamanho do orbital, enquanto que um termo negativo contribui para aumentar o tamanho do orbital.

Para 6 expoentes 1s de H que faz nenhuma ou duas ligações, aplica-se a Equação 5.1.2, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.1.2. Laschuk não separou os expoentes 1s de H e He em dois grupos. [23]

$$\zeta_{1s} = p_1 + p_2 P'_{1s1s} + p_3 P_{1s1s} \quad (5.1.2)$$

Tabela 5.1.2. Parâmetros (p) e erros (ε, L) para a Equação 5.1.2.

Parâmetro ou erro	Valor
p ₁	1,39408
p ₂	- 0,35885
p ₃	0,14936
ε	0,0229
L(4)	0,0297

Para 79 expoentes 1s (exceto H e He), aplica-se a Equação 5.1.3, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.1.3.

$$\zeta_{1s} = p_1 + p_2 Z + p_3 Z^2 \quad (5.1.3)$$

Tabela 5.1.3. Parâmetros (p) e erros (ε, L) para a Equação 5.1.3.

Parâmetro ou erro	Valor
p ₁	- 0,29906
p ₂	0,99974
p ₃	- 0,00058
ε	0,0035
L(3)	0,0036

Para 79 expoentes 2s, aplica-se a Equação 5.1.4, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.1.4.

$$\zeta_{2s} = p_1 + p_2 Z + p_3 N_{2p} + p_4 P'_{2s2s} + p_5 N_{2s} P'^{-1}_{2s2s} \quad (5.1.4)$$

Tabela 5.1.4. Parâmetros (p) e erros (ϵ , L) para a Equação 5.1.4.

Parâmetro ou erro	Valor
p_1	- 0,24277
p_2	0,40505
p_3	- 0,07625
p_4	- 0,18494
p_5	- 0,05617
ϵ	0,0358
$L(5)$	0,0370

Para 69 expoentes $2p$, aplica-se a Equação 5.1.5, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.1.5.

$$\zeta_{2p} = p_1 + p_2 Z + p_3 N_{1s} + p_4 N_{2p} \quad (5.1.5)$$

Tabela 5.1.5. Parâmetros (p) e erros (ϵ , L) para a Equação 5.1.5.

Parâmetro ou erro	Valor
p_1	102,94188
p_2	0,51714
p_3	- 51,95866
p_4	- 0,22098
ϵ	0,0190
$L(6)$	0,0280

Para a Equação 5.1.5 temos $N_{1s} \approx 2$. A diferença se dá pela não-ortogonalidade da base STO-8G. Temos $p_1 + p_3 N_{1s} \approx 0$, mas trocar N_{1s} por N_{2s} (por exemplo) leva o erro a 0,0377. O erro da não-ortogonalidade da base, embutido em N_{1s} , mostrou-se uma boa variável.

O erro médio na energia com uma base STO-8G (sem correlação) com expoentes 1) otimizados e 2) determinados a partir das funções empíricas é 1,8434 mhartree ou 0,0082% (desvio padrão = 3,7310 mhartree).

O erro médio na energia com 1) uma base 6-311G(d,p) (difusa ++ para ânions, MP2) e 2) uma base STO-8G (expoentes otimizados sem correlação) é 0,5915 hartree ou 0,8347% (desvio padrão = 0,4289 hartree).

O valor correspondente para a base STO-6G (expoentes otimizados sem correlação) com as

geometrias modelo de Laschuk [26] é 0,6093 hartree ou 0,7742% (desvio padrão = 0,4610 hartree). (Foram utilizados dados fornecidos por P. R. Livotto. [27])

Nas Figuras 5.1.1—5.1.5 são apresentados os gráficos de ζ (calculado a partir das funções empíricas) vs. ζ^* (valor otimizado). A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

O ponto correspondente ao H central do H_5O_2^+ se desvia muito (aproximadamente 0,1 unidade) da reta de Laschuk. [28] Nesse trabalho isso foi evitado (Figuras 5.1.1 e 5.1.2) separando-se os expoentes 1s de H e He em dois grupos (Equações 5.1.1 e 5.1.2).

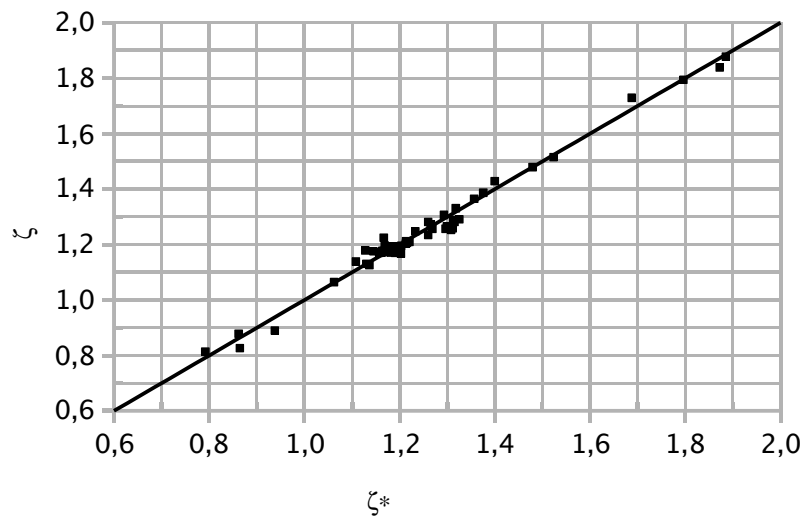


Figura 5.1.1. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.1.1 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 1s de H e He (exceto H que faz nenhuma ou duas ligações). A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

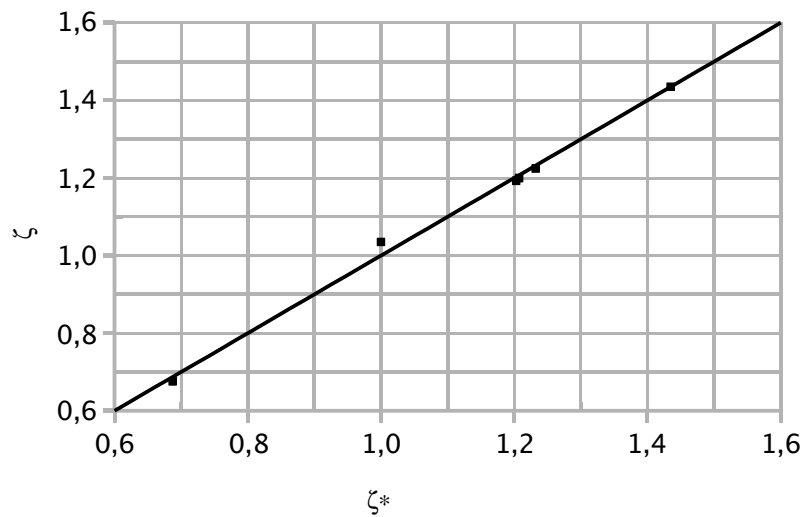


Figura 5.1.2. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.1.2 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 1s de H que faz nenhuma ou duas ligações. A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

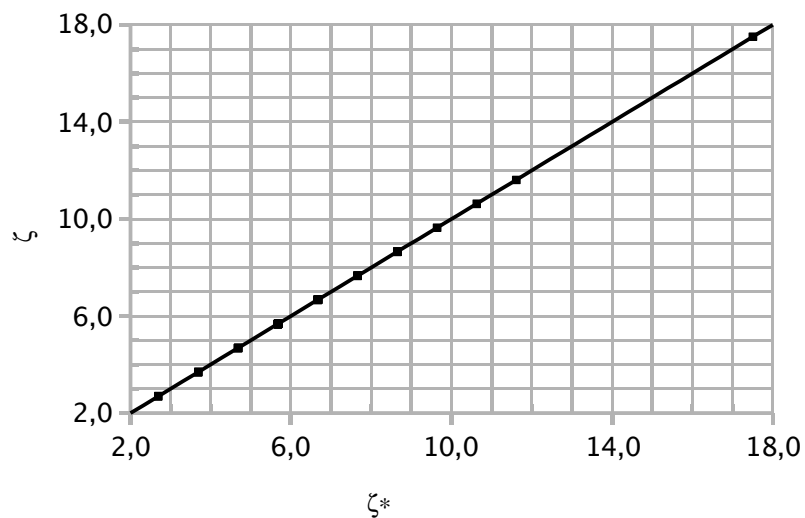


Figura 5.1.3. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.1.3 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 1s (exceto H e He). A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

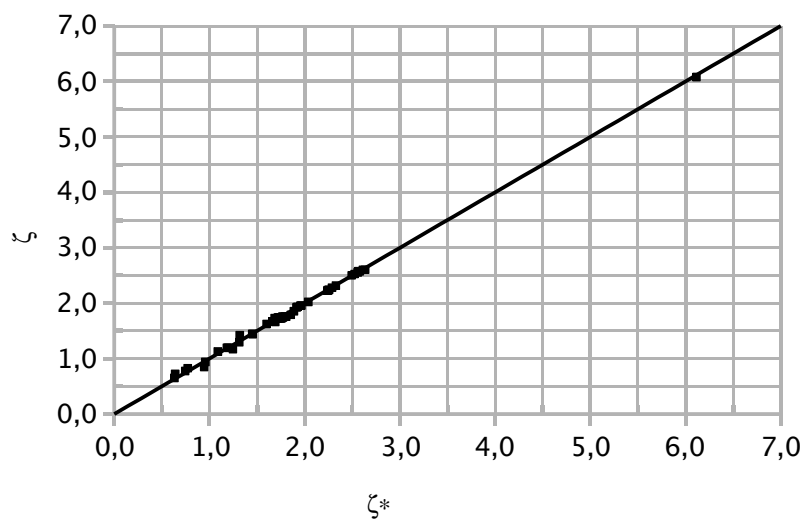


Figura 5.1.4. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.1.4 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 2s. A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

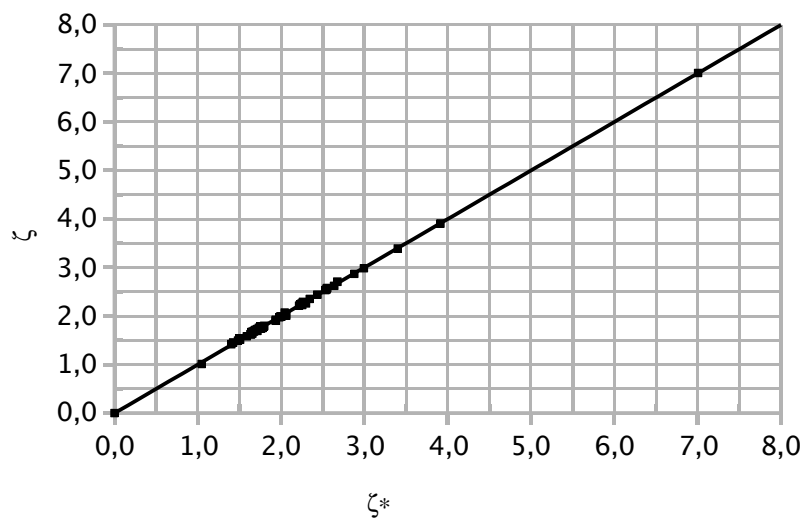


Figura 5.1.5. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.1.5 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 2p. A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

5.2. Expoentes para cálculos MP2 de base mínima sem funções de polarização

As funções utilizadas na modelagem dos expoentes otimizados com correlação (MP2) estão apresentadas nas Equações 5.2.1—5.2.5. ε é o erro da parametrização. $L(P)$ é o erro correspondente obtido por Laschuk utilizando P parâmetros. [23] (Foram utilizados dados fornecidos por P. R. Livotto. [27]) Laschuk não separou os expoentes 1s de H e He em dois grupos. [23]

Para 64 expoentes 1s de H e He (exceto H que faz nenhuma ou duas ligações), aplica-se a Equação 5.2.1, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.2.1.

$$\zeta_{1s} = p_1 + p_2 Z + p_3 N_{1s} + p_4 P_{1s1s}^4 \quad (5.2.1)$$

Tabela 5.2.1. Parâmetros (p) e erros (ε , L) para a Equação 5.2.1.

Parâmetro ou erro	Valor
p_1	0,63697
p_2	1,00532
p_3	- 0,47266
p_4	0,04986
ε	0,0222
$L(4)$	0,0297

Para 6 expoentes 1s de H que faz nenhuma ou duas ligações, aplica-se a Equação 5.2.2, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.2.2.

$$\zeta_{1s} = p_1 + p_2 P'_{1s1s} + p_3 P_{1s1s} \quad (5.2.2)$$

Tabela 5.2.2. Parâmetros (p) e erros (ε , L) para a Equação 5.2.2.

Parâmetro ou erro	Valor
p_1	1,39015
p_2	- 0,35405
p_3	0,13674
ε	0,0284
$L(4)$	0,0297

Para 79 expoentes 1s (exceto H e He), aplica-se a Equação 5.2.3, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.2.3.

$$\zeta_{1s} = p_1 + p_2 Z + p_3 N_{2p} \quad (5.2.3)$$

Tabela 5.2.3. Parâmetros (p) e erros (ε, L) para a Equação 5.2.3.

Parâmetro ou erro	Valor
p ₁	- 0,25328
p ₂	0,98446
p ₃	0,00846
ε	0,0044
L(3)	0,0036

Para 79 expoentes 2s, aplica-se a Equação 5.2.4, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.2.4.

$$\zeta_{2s} = p_1 + p_2 Z + p_3 N_{2s} + p_4 N_{2p} + p_5 ZP'_{1s1s} \quad (5.2.4)$$

Tabela 5.2.4. Parâmetros (p) e erros (ε, L) para a Equação 5.2.4.

Parâmetro ou erro	Valor
p ₁	- 0,53834
p ₂	0,45702
p ₃	- 0,10736
p ₄	- 0,08128
p ₅	- 0,01975
ε	0,0354
L(5)	0,0370

Para 69 expoentes 2p, aplica-se a Equação 5.2.5, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.2.5.

$$\zeta_{2p} = p_1 + p_2 Z + p_3 N_{1s} + p_4 N_{2p} \quad (5.2.5)$$

Tabela 5.2.5. Parâmetros (p) e erros (ε , L) para a Equação 5.2.5.

Parâmetro ou erro	Valor
p_1	92,64017
p_2	0,51731
p_3	- 46,77136
p_4	- 0,23348
ε	0,0224
$L(6)$	0,0280

Para a Equação 5.2.5 temos $N_{1s} \approx 2$. A diferença se dá pela não-ortogonalidade da base STO-8G. Temos $p_1 + p_3 N_{1s} \approx 0$, mas trocar N_{1s} por N_{2s} (por exemplo) leva o erro a 0,0378. O erro da não-ortogonalidade da base, embutido em N_{1s} , mostrou-se uma boa variável.

O erro médio na energia com uma base STO-8G (MP2) com expoentes 1) otimizados e 2) determinados a partir das funções empíricas é 1,6904 mhartree ou 0,0064% (desvio padrão = 1,9811 mhartree).

O erro médio na energia com 1) uma base 6-311G(d,p) (difusa ++) para ânions, MP2) e 2) uma base STO-8G (expoentes otimizados, MP2) é 0,5061 hartree ou 0,7094% (desvio padrão = 0,3771 hartree).

Comparando com 0,5915 hartree ou 0,8347% (desvio padrão = 0,4289 hartree) para o cálculo não-correlacionado, vemos que o cálculo correlacionado (MP2) tem um erro muito menor.

Nas Figuras 5.2.1—5.2.5 são apresentados os gráficos de ζ (calculado a partir das funções empíricas) vs. ζ^* (valor otimizado). A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

O ponto correspondente ao H central do $H_5O_2^+$ se desvia muito (aproximadamente 0,1 unidade) da reta de Laschuk. [28] Nesse trabalho isso foi evitado (Figuras 5.2.1 e 5.2.2) separando-se os expoentes 1s de H e He em dois grupos (Equações 5.2.1 e 5.2.2).

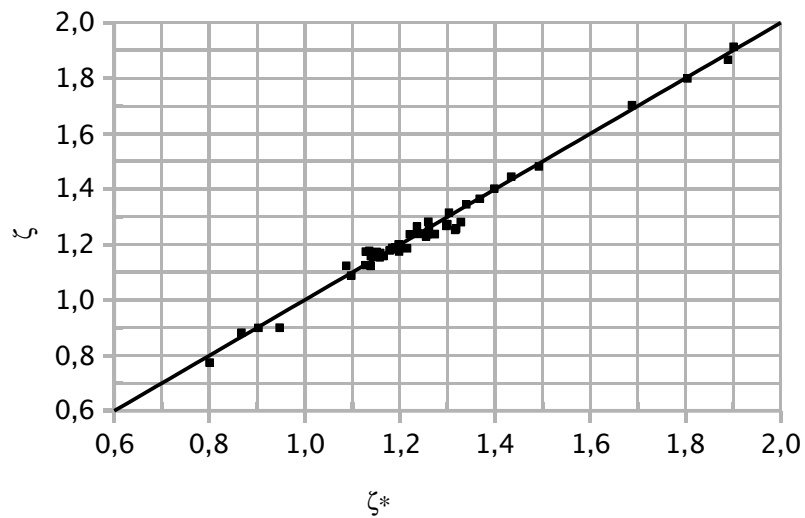


Figura 5.2.1. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.2.1 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 1s de H e He (exceto H que faz nenhuma ou duas ligações). A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

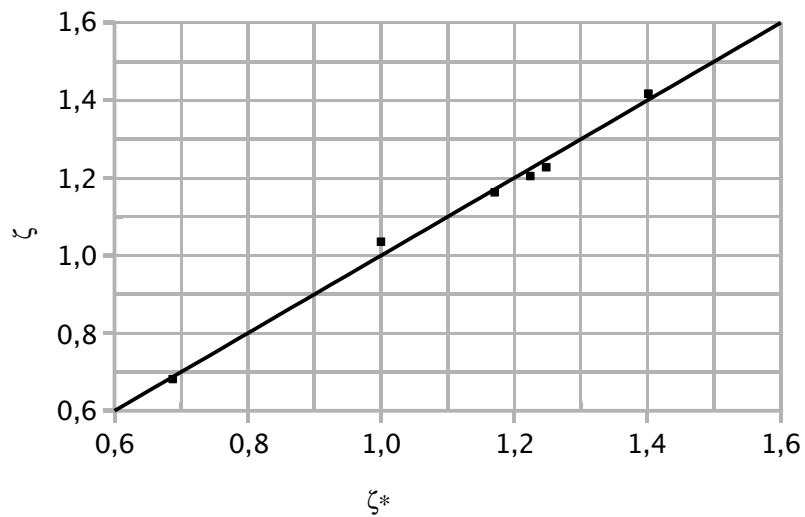


Figura 5.2.2. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.2.2 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 1s de H que faz nenhuma ou duas ligações. A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

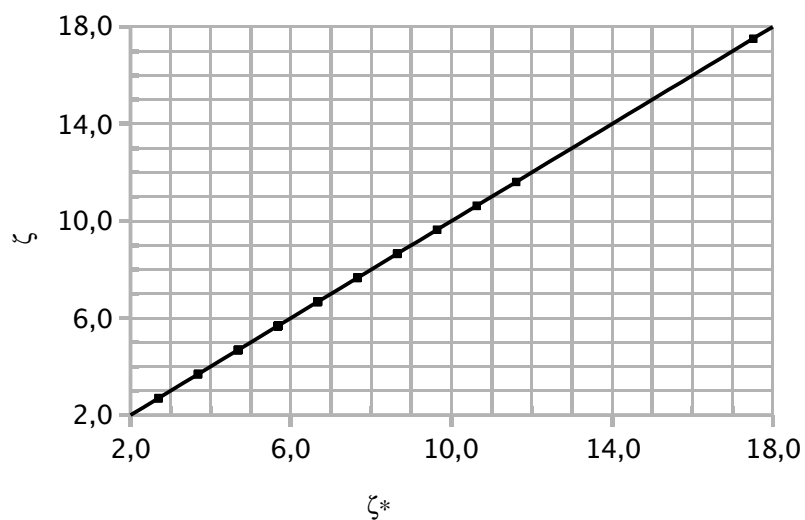


Figura 5.2.3. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.2.3 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 1s (exceto H e He). A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

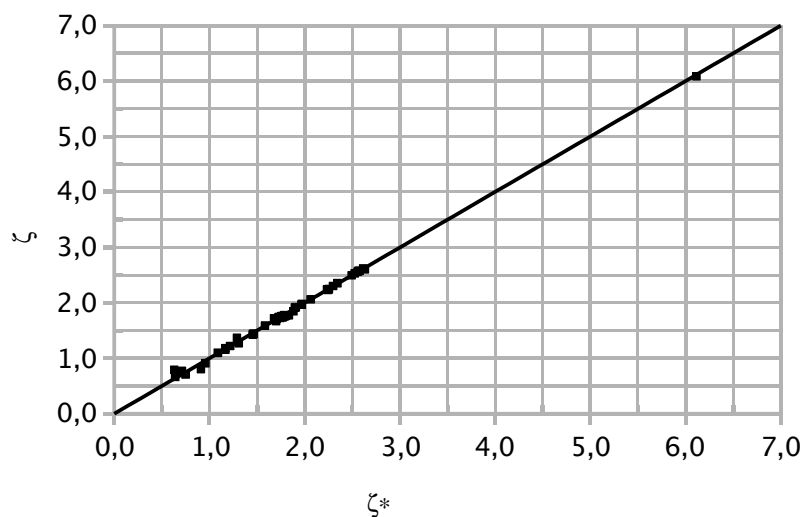


Figura 5.2.4. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.2.4 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 2s. A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

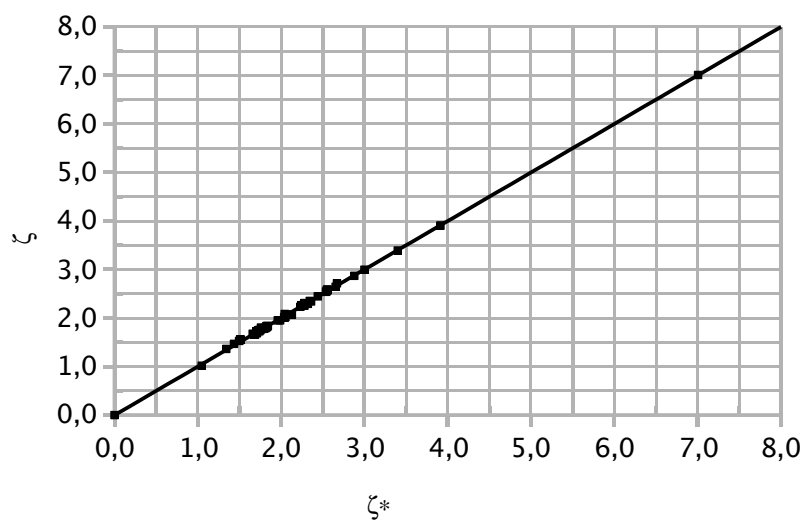


Figura 5.2.5. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.2.5 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 2p. A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

5.3. Expoentes para cálculos MP2 de base mínima com funções de polarização

Os seguintes expoentes 2p e 3d não foram modelados: 2p de Be (Be, Be⁺, BeH₂, BeH₃⁻, BeH⁺), 2p de H (H⁻, H), 2p de He (He, HeF⁺, HeH⁺, HeHHe⁺), 2p de Li (Li, LiH₂⁻, LiH, LiMe, LiNH₃⁺); 3d de Ar, 3d de F (F⁻, HeF⁺, HF), 3d de Mg, 3d de Na, 3d de Ne (Ne, NeH⁺).

As funções utilizadas na modelagem dos expoentes otimizados com correlação (MP2) e polarização estão apresentadas nas Equações 5.3.1—5.3.7. ϵ é o erro da parametrização.

Para 64 expoentes 1s de H e He (exceto H que faz nenhuma ou duas ligações), aplica-se a Equação 5.3.1, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.3.1.

$$\zeta_{1s} = p_1 + p_2 Z + p_3 N_{1s} \quad (5.3.1)$$

Tabela 5.3.1. Parâmetros (p) e erro (ϵ) para a Equação 5.3.1.

Parâmetro ou erro	Valor
p ₁	0,56996
p ₂	1,01052
p ₃	- 0,43332
ϵ	0,0293

Para 6 expoentes 1s de H que faz nenhuma ou duas ligações, aplica-se a Equação 5.3.2, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.3.2.

$$\zeta_{1s} = p_1 + p_2 P_{1s1s}^{1,5} + p_3 P_{1s1s} \quad (5.3.2)$$

Tabela 5.3.2. Parâmetros (p) e erro (ϵ) para a Equação 5.3.2.

Parâmetro ou erro	Valor
p ₁	1,27136
p ₂	- 0,20779
p ₃	0,13767
ϵ	0,0684

Para 79 expoentes 1s (exceto H e He), aplica-se a Equação 5.3.3, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.3.3.

$$\zeta_{1s} = p_1 + p_2 Z + p_3 N_{2p}^{0,63} \quad (5.3.3)$$

Tabela 5.3.3. Parâmetros (p) e erro (ε) para a Equação 5.3.3.

Parâmetro ou erro	Valor
p ₁	- 0,25589
p ₂	0,98373
p ₃	0,02015
ε	0,0048

Para 79 expoentes 2s, aplica-se a Equação 5.3.4, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.3.4.

$$\zeta_{2s} = p_1 + p_2 Z + p_3 N_{2s}^{1,55} + p_4 N_{2p}^{1,20} + p_5 Z P'_{2s2s} \quad (5.3.4)$$

Tabela 5.3.4. Parâmetros (p) e erro (ε) para a Equação 5.3.4.

Parâmetro ou erro	Valor
p ₁	- 0,40824
p ₂	0,40861
p ₃	- 0,13198
p ₄	- 0,03955
p ₅	- 0,00272
ε	0,0458

Para 69 expoentes 2p que não foram introduzidos para polarizar átomos (i. e., que já estavam presentes no cálculo anterior), aplica-se a Equação 5.3.5, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.3.5.

$$\zeta_{2p} = p_1 + p_2 Z + p_3 N_{2s} + p_4 N_{2p} \quad (5.3.5)$$

Tabela 5.3.5. Parâmetros (p) e erro (ε) para a Equação 5.3.5.

Parâmetro ou erro	Valor
p ₁	69,69255
p ₂	0,51430
p ₃	- 35,28043
p ₄	- 0,22838
ε	0,0379

Para a Equação 5.3.5 temos $N_{2s} \approx 2$. A diferença se dá pela não-ortogonalidade da base STO-8G. Temos $p_1 + p_3 N_{2s} \approx 0$, mas trocar N_{2s} por N_{2p}^2 (por exemplo) leva o erro a 0,0686. O erro da não-ortogonalidade da base, embutido em N_{2s} , mostrou-se uma boa variável.

Para 64 expoentes 2p de polarização (apenas para H), aplica-se a Equação 5.3.6, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.3.6.

$$\zeta_{2p} = p_1 + p_2 \ln N_{2p, AT} + p_3 N_{2p}^{N_{1s}} + p_4 N_{2p} + p_5 N_{2p, AT}^2 + p_6 P'_{1s1s} + p_7 P'^2_{1s1s} + p_8 P'^2_{1s2p} + p_9 \exp N_{2p, AT} \quad (5.3.6)$$

Tabela 5.3.6. Parâmetros (p) e erro (ε) para a Equação 5.3.6.

Parâmetro ou erro	Valor
p ₁	- 5,33328
p ₂	- 0,45345
p ₃	3,14042
p ₄	- 3,32264
p ₅	- 4,44518
p ₆	2,77899
p ₇	- 1,63739
p ₈	10,58978
p ₉	3,61371
ε	0,0870

Para 61 expoentes 3d, aplica-se a Equação 5.3.7, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.3.7.

$$\zeta_{3d} = p_1 + p_2 Z N_{3d, AT}^{-1} + p_3 N_{3d}^2 + p_4 N_{3d}^{N_{1s}} + p_5 N_{3d}^{-1} P'_{1s2s} + p_6 N_{3d, AT} + p_7 N_{3d, AT}^{-1} + p_8 N_{3d, AT}^{-1} P'_{1s1s} + p_9 \ln N_{3d, AT} \quad (5.3.7)$$

Tabela 5.3.7. Parâmetros (p) e erro (ε) para a Equação 5.3.7.

Parâmetro ou erro	Valor
p ₁	- 0,87973
p ₂	0,00668
p ₃	- 162,80226
p ₄	163,52389
p ₅	0,02303
p ₆	1,18848
p ₇	- 0,59524
p ₈	0,26261
p ₉	- 0,93435
ε	0,0695

Para a Equação 5.3.7 temos $N_{1s} \approx 2$. A diferença se dá pela não-ortogonalidade da base STO-8G. Temos $p_3 N_{3d}^2 + p_4 N_{3d}^{N_{1s}} \approx 0$, mas trocar N_{1s} por 3 (por exemplo) leva o erro a 0,0769. O erro da não-ortogonalidade da base, embutido em N_{1s} , mostrou-se uma boa variável.

O erro médio na energia com uma base STO-8G (MP2 com polarização) com expoentes 1) otimizados e 2) determinados a partir das funções empíricas é 4,3051 mhartree ou 0,0193% (desvio padrão = 5,6816 mhartree).

O erro médio na energia com 1) uma base 6-311G(d,p) (difusa ++) para ânions, MP2) e 2) uma base STO-8G (expoentes otimizados, MP2 com polarização) é 0,2867 hartree ou 0,3257% (desvio padrão = 0,2890 hartree).

Comparando com 0,5061 hartree ou 0,7094% (desvio padrão = 0,3771 hartree) para o cálculo MP2 sem polarização, vemos que a polarização diminui muito o erro com a base STO-8G.

Nas Figuras 5.3.1—5.3.7 são apresentados os gráficos de ζ (calculado a partir das funções empíricas) vs. ζ^* (valor otimizado). A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

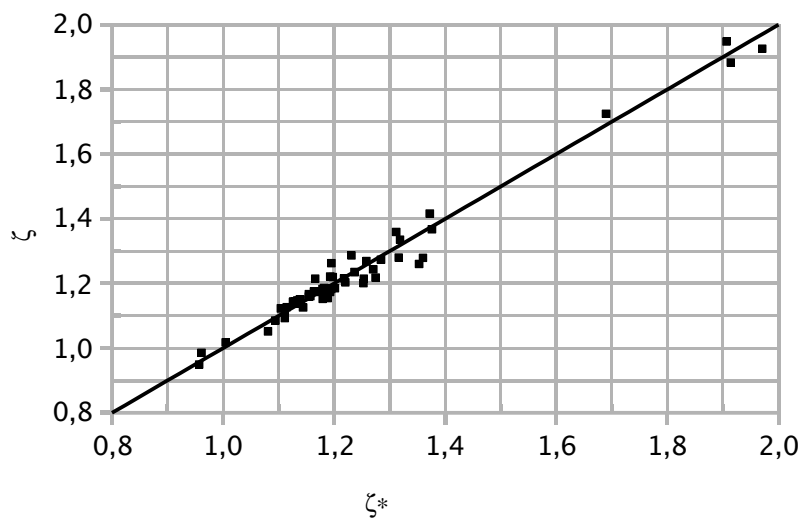


Figura 5.3.1. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.3.1 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 1s de H e He (exceto H que faz nenhuma ou duas ligações). A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

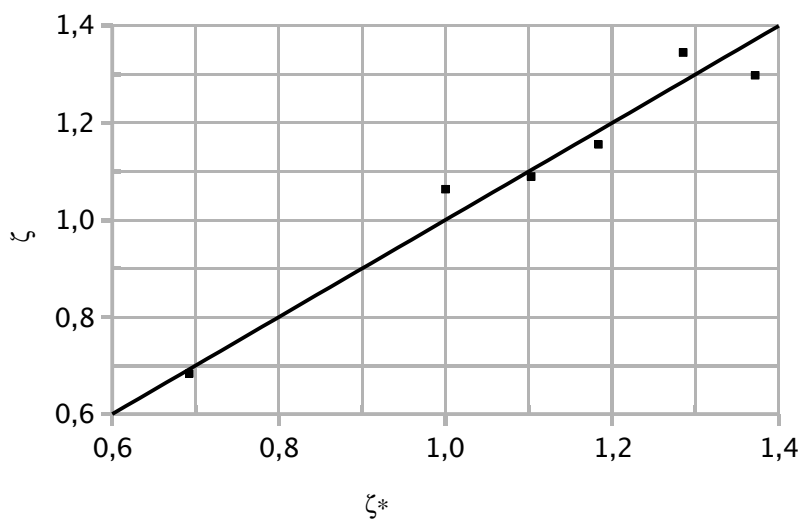


Figura 5.3.2. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.3.2 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 1s de H que faz nenhuma ou duas ligações. A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

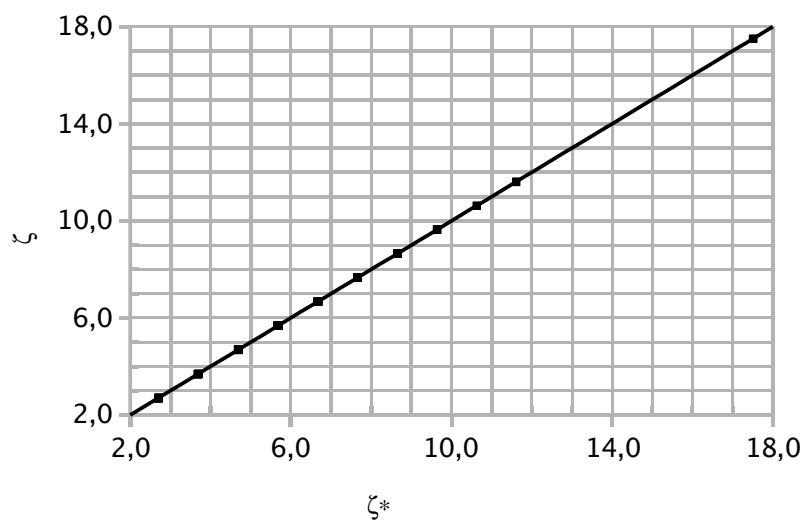


Figura 5.3.3. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.3.3 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 1s (exceto H e He). A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

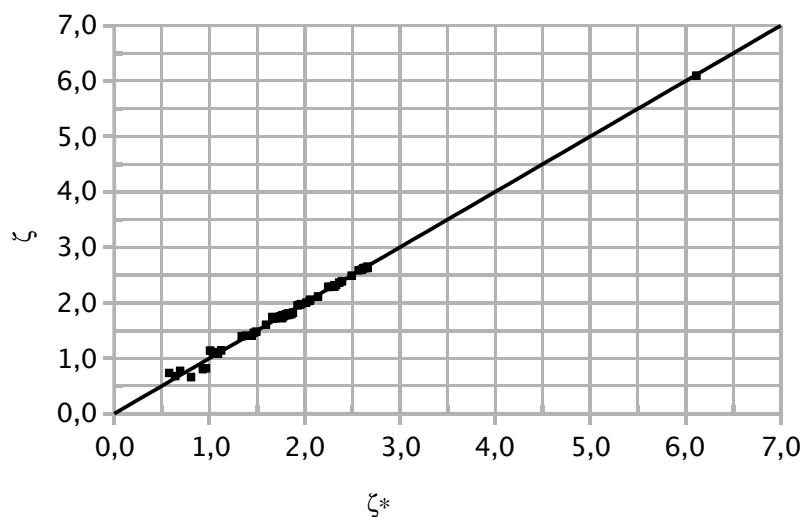


Figura 5.3.4. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.3.4 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 2s. A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

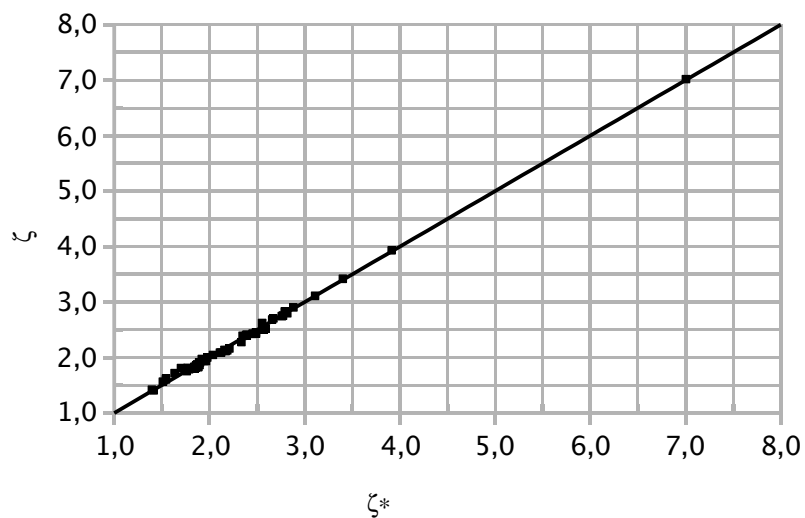


Figura 5.3.5. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.3.5 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 2p que não foram introduzidos para polarizar átomos (i. e., que já estavam presentes no cálculo anterior). A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

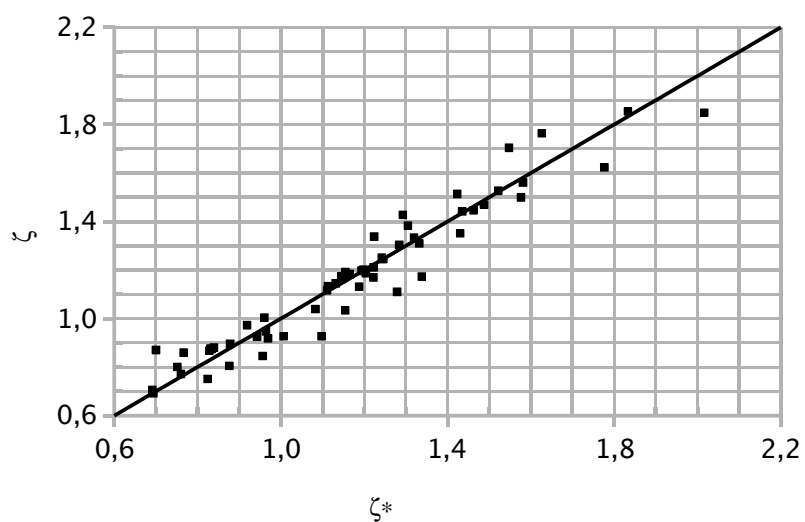


Figura 5.3.6. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.3.6 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 2p de polarização (apenas para H). A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

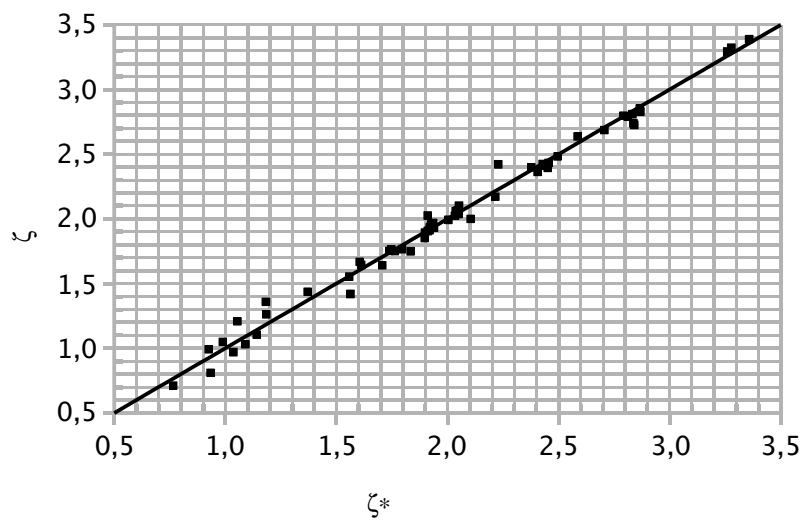


Figura 5.3.7. Expoentes ζ de orbitais de Slater calculados pela Equação 5.3.7 vs. os correspondentes valores otimizados ζ^* . Expoentes 3d. A reta $\zeta = \zeta^*$ também é mostrada.

6. CONCLUSÕES

Separar os expoentes 1s de H e He em dois grupos (H que faz uma ligação e He; H que faz zero ou duas ligações) evita fenômenos como o grande erro associado ao expoente empírico do H central do H_5O_2^+ .

Em todos os cálculos, o erro na energia ao trocar os expoentes otimizados pelos empíricos é da ordem de centésimos do erro ao trocar a base 6-311G(d,p) (difusa ++ para ânions) pela base STO-8G com expoentes otimizados.

Para o cálculo não-correlacionado, o erro na energia molecular em relação ao cálculo de referência com os expoentes otimizados e geometrias otimizadas é 3% menor que o erro correspondente com expoentes otimizados por Laschuk [23] com suas geometrias-modelo. [26]

Para o cálculo correlacionado (MP2), o erro com expoentes otimizados em relação ao cálculo de referência é 14% menor que o erro correspondente do cálculo não correlacionado.

Para os cálculos sem funções de polarização, o erro na energia molecular em relação ao cálculo de referência com os expoentes empíricos é 0,3% maior que o erro correspondente com expoentes otimizados. Para os cálculos com funções de polarização, o valor correspondente é 1,5%. A modelagem dá expoentes mais próximos dos otimizados quando não são usadas funções de polarização.

A diferença entre o erro com expoentes empíricos em relação ao cálculo de referência é de 0,5933 (HF), 0,5078 (MP2) e 0,2910 (MP2 com polarização).

A maior parte da energia molecular é devida aos elétrons dos orbitais mais internos. Para esses orbitais o método funciona ainda melhor do que para os mais externos.

Foi possível utilizar um procedimento análogo ao de Laschuk [23] (veja a Metodologia) para obter funções empíricas para o cálculo de quase todos os expoentes tentados (as excessões foram alguns expoentes 2p e 3d de polarização).

7. BIBLIOGRAFIA

1. HARTREE, D. R. "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods." **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, p. 89—110, 1928.
2. HARTREE, D. R. "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion." **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, p. 111—132, 1928.
3. HARTREE, D. R. "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra." **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, p. 426—437, 1928.
4. HARTREE, D. R. "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part IV. Further Results Relating to Terms of the Optical Spectrum." **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 25, p. 310—314, 1929.
5. SLATER, J. C. "The Self Consistent Field and the Structure of Atoms." **Physical Review**, v. 32, p. 339—348, 1928.
6. FOCK, V. "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems." **Zeitschrift für Physik A**, v. 61, p. 126—148, 1930.
7. SCHRÖDINGER, E. "An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules." **Physical Review**, v. 28, p. 1049—1070, 1926.
8. SLATER, J. C. "The Theory of Complex Spectra." **Physical Review**, v. 34, p. 1293—1322, 1929.
9. ROOTHAAN, C. C. J. "New Developments in Molecular Orbital Theory." **Reviews of Modern Physics**, v. 23, p. 69—89, 1951.
10. POPLÉ, J. A.; NESBET, R. K. "Self-Consistent Orbitals for Radicals." **Journal of Chemical Physics**, v. 22, p. 571—572, 1954.
11. MØLLER, C.; PLESSET, M. S. "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems." **Physical Review**, v. 46, p. 618—622, 1934.
12. SLATER, J. C. "Atomic Shielding Constants." **Physical Review**, v. 36, p. 57—64, 1930.

13. O-OHATA, K.; TAKETA, H.; HUZINAGA, S. "Gaussian Expansions of Atomic Orbitals." **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 21, p. 2306—2313, 1966.
14. FRISCH, M. J.; et al. **Gaussian 98**, Revision A.9: Gaussian. Pittsburgh, 1998.
15. ÅSBRINK, L.; FRIDTH, C.; LINDHOLM, E. "HAM/3, a Semi-Empirical MO Theory. I. The SCF Method." **Chemical Physics Letters**, v. 52, p. 63—68, 1977.
16. ÅSBRINK, L.; FRIDTH, C.; LINDHOLM, E. "HAM/3, a Semi-Empirical MO Theory. II. Photoelectron Spectra." **Chemical Physics Letters**, v. 52, p. 69—71, 1977.
17. ÅSBRINK, L.; FRIDTH, C.; LINDHOLM, E. "HAM/3, a Semi-Empirical MO Theory. III. Unoccupied Orbitals." **Chemical Physics Letters**, v. 52, p. 72—75, 1977.
18. ÅSBRINK, L.; FRIDTH, C.; LINDHOLM, E. "HAM/4, an Improved Semiempirical MO Method, Based Upon Slater's Shielding Concept." **Physica Scripta**, v. 22, p. 475—482, 1980.
19. LINDHOLM, E.; ÅSBRINK, L. "On the Relation Between Semi-Empirical MO Methods and Rigorous Methods in Quantum Chemistry." **Physica Scripta**, v. 28, p. 377—380, 1983.
20. ÅSBRINK, L. "Shielding Efficiencies Determined from Atomic Spectroscopy for Use in Semi Empirical SCF—MO Calculations." **Physica Scripta**, v. 28, p. 394—420, 1983.
21. CHONG, D. P. "Study of the semiempirical HAM/3 MO method." **Theoretical Chimica Acta**, v. 51, p. 55—64, 1979.
22. LASCHUK, E. F. "**Novo Formalismo Semi-Empírico para Cálculos Químico-Quânticos.**" Porto Alegre: UFRGS, 2005, p. 15—17.
23. *ibid.*, p. 74—102.
24. *ibid.*, p. 33—65.
25. *ibid.*, p. 87, eq. 7.3.
26. *ibid.*, p. 114—116.
27. LIVOTTO, P. R. Comunicação pessoal, 2009.

28. LASCHUK, E. F. "Novo Formalismo Semi-Empírico para Cálculos Químico-Quânticos." Porto Alegre: UFRGS, 2005, p. 90 e p. 96, fig. 9.

APÊNDICE 1. GEOMETRIAS DE REFERÊNCIA

Na Tabela A1.1 estão apresentadas as especificações das geometrias de referência utilizadas em todos os cálculos.

Tabela A1.1. Especificações das geometrias de referência. r = distância em Ångstroms, θ = ângulo em graus. O símbolo \approx indica uma aproximação.

Espécie	Especificação da geometria
1,3-butadieno*	C_s
2-butino	D_{3d} , $r(CC) = 1,2190$, $r(CC') = 1,4645$, $r(CH)=1,0937$, $\theta(C'CH) = 110,8445$, $\theta(HCH) = 108,0638$
Acetileno	$D_{\infty h}$, $r(CC) = 1,2151$, $r(CH) = 1,0644$
Amideto	C_{2v} , $r(NH) = 1,0308$, $\theta(HNH) = 101,2357$
Amônia	C_{3v} , $r(NH) = 1,0138$, $\theta(HNH) = 105,9661$
Amônio	T_d , $r(NH) = 1,0246$
Ar	K_h
Be	K_h
Be ⁺	K_h
BeH ⁺	$C_{\infty v}$, $r(BeH) = 1,3125$
BeH ₂	$D_{\infty h}$, $r(BeH) = 1,3293$
BeH ₃ ⁻	D_{3h} , $r(BeH) = 1,4192$
Benzeno*	$\approx D_{6h}$, $r(CC) = 1,3991$, $r(CH) = 1,0864$
BH ₂ ⁺	$D_{\infty h}$, $r(BH) = 1,1729$
BH ₃	D_{3h} , $r(BH) = 1,1906$
BH ₄ ⁻	C_{2v} , $r(BH) = 1,1865$, $r(BH') = 1,3613$, $r(HH') = 0,8015$, $\theta(HBH') = 91,5223$, $\theta(HBH) = 142,7132$, $\theta(HBH') = 125,7645$
BMe ₄ ^{-*}	$\approx T_d$, $r(BC) = 1,6499$, $r(CH) = 1,1038$
CH ₃ ⁻	D_{3h} , $r(CH) = 1,0859$
CH ₃ ⁺	D_{3h} , $r(CH) = 1,0911$
(continua)	

Cianogênio	$D_{\infty h}$, $r(\text{CN}) = 1,1796$, $r(\text{CC}) = 1,3811$
Ciclohexano	D_{3d} , $r(\text{CC}) = 1,5321$, $r(\text{CH}) = 1,0989$, $r(\text{CH}') = 1,0963$, $\theta(\text{CCC}) = 111,0443$, $\theta(\text{CCH}) = 108,9976$, $\theta(\text{CCH}') = 110,3422$, $\theta(\text{H'CH}) = 107,0115$
Ciclopentano*	C_1
CMe_4^*	$\approx T_d$, $r(\text{CC}') = 1,5317$, $r(\text{C'H}) = 1,0959$
CO	$C_{\infty v}$, $r(\text{CO}) = 1,1387$
CO_2	$D_{\infty h}$, $r(\text{CO}) = 1,1690$
Diborano*	C_1
Etano	D_{3d} , $r(\text{CC}) = 1,5289$, $r(\text{CH}) = 1,0933$, $\theta(\text{HCH}) = 107,7556$, $\theta(\text{HCC}) = 111,1367$
Eteno	C_{2h} , $r(\text{CC}) = 1,3373$, $r(\text{CH}) = 1,0851$, $\theta(\text{HCH}) = 117,1647$, $\theta(\text{HCC}) = 121,4179$, $121,4179$, $121,4175$ e $121,4175$
F	K_h
F^-	K_h
F_2	$D_{\infty h}$, $r = 1,4119$
FHF^-	$D_{\infty h}$, $r(\text{FH}) = 1,1375$
Formaldeído	C_{2v} , $r(\text{CO}) = 1,2107$, $r(\text{CH}) = 1,1060$, $\theta(\text{HCO}) = 122,1623$
H	K_h
H^-	K_h
H_2	$D_{\infty h}$, $r = 0,7384$
$\text{H}_2\text{CCCH}_2^*$	$\approx C_{2v}$
H_2F^+	C_{2v} , $r(\text{FH}) = 0,9581$, $\theta(\text{HFH}) = 111,7376$
H_2O	C_{2v} , $r(\text{OH}) = 0,9578$, $\theta(\text{HOH}) = 102,4387$
H_2O_2	C_{2h} , $r(\text{OH}) = 0,9616$, $r(\text{OO}) = 1,4556$, $\theta(\text{HOO}) = 97,9601$
H_3^+	$D_{\infty h}$, $r(\text{HH}') = 0,8093$
H_3O^+	$\approx D_{3h}$; $r(\text{OH}) = 0,9710$; $\theta(\text{HOH}) = 120,0002$, $120,0002$ e $119,9995$
$\text{H}_5\text{O}_2^{+*}$	C_s
HCN	$C_{\infty v}$, $r(\text{CH}) = 1,0672$, $r(\text{CN}) = 1,1706$
(continua)	

He	K_h
HeF ⁺	$C_{\infty v}$, $r = 1,0177$
HeH ⁺	$C_{\infty v}$, $r(\text{HeH}) = 0,7852$
HeHHe ⁺	$D_{\infty h}$, $r(\text{HeH}) = 0,9310$
HF	$C_{\infty v}$, $r(\text{HF}) = 0,9128$
Li	K_h
LiH	$C_{\infty v}$, $r(\text{LiH}) = 1,5986$
LiH ₂ ⁻	$D_{\infty h}$, $r(\text{LiH}) = 1,7404$
LiMe	C_{3v} , $r(\text{CH}) = 1,0995$, $r(\text{CLi}) = 1,9872$, $\theta(\text{HCH}) = 106,2090$, $\theta(\text{HCLi}) = 112,5641$
LiNH ₃ ⁺	C_{3v} , $r(\text{NH}) = 1,0197$, $r(\text{NLi}) = 1,9922$, $\theta(\text{HNH}) = 104,8801$, $\theta(\text{HNLi}) = 113,7445$
MeCH ₂ ^{+*}	$\approx C_{2v}$
MeCN	C_{3v} , $r(\text{CN}) = 1,1728$, $r(\text{CC}) = 1,4625$, $r(\text{CH}) = 1,0915$, $\theta(\text{HCH}) = 109,0092$, $\theta(\text{CCH}) = 109,9293$
MeF	C_{3v} , $r(\text{CH}) = 1,0918$, $r(\text{CF}) = 1,3817$, $\theta(\text{HCH}) = 109,7361$, $\theta(\text{HCF}) = 109,2050$
Metano	T_d , $r(\text{CH}) = 1,0902$
Mg	K_h
N ₂	$D_{\infty h}$, $r(\text{NN}) = 1,1198$
Na	K_h
Ne	K_h
NeH ⁺	$C_{\infty v}$, $r(\text{NeH}) = 0,9860$
NMe ₄ ⁺	T_d , $r(\text{NC}) = 1,4987$, $r(\text{CH}) = 1,0903$
O ₂	$D_{\infty h}$, $r(\text{OO}) = 1,2240$
OH ⁻	$C_{\infty v}$, $r(\text{OH}) = 0,9651$

* Peça a matriz de coordenadas pelo e-mail giacomolli5@gmail.com.

APÊNDICE 2. LISTA DE SIGLAS

Sigla	Significado
6-311G(d,p)	Função de base composta de 6 Gaussianas primitivas para cada orbital interno, 3 grupos de Gaussianas para cada orbital de valência (três para o primeiro grupo, uma para o segundo e uma para o terceiro), utilizando funções d e p para polarizar átomos pesados e leves, respectivamente.
HAM	Hydrogenic Atoms in Molecules, ou átomos hidrogenóides em moléculas.
MP2	Teoria de perturbação de Møller–Plesset de 2 ^a ordem.
STO	Slater-Type Orbital, ou orbital de Slater.
STO-NG	Representação de um orbital de Slater por N orbitais Gaussianos.