

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

DIEGO DE ASSIS GIACOMOLLI

**FUNÇÕES QUE APROXIMAM EXPOENTES ÓTIMOS DE
ORBITAIS TIPO-SLATER DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS**

Dissertação apresentada como
requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Paolo Roberto Livotto
Orientador

Porto Alegre, Julho de 2012

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, no período entre Abril de 2010 e Julho de 2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do Prof. Dr. Paolo Roberto Livotto. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Maximiliano Segala (UERGS)

Prof. Dr. Hubert Karl Stassen (PPGQ/UFRGS)

Prof. Dr. Paulo Augusto Netz (PPGQ/UFRGS)

Prof. Dr. Paolo Roberto Livotto (PPGQ/UFRGS)

Diego de Assis Giacomolli

SUMÁRIO

Seção	Página
Capa	i
A Presente Dissertação	ii
Sumário	iii
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	v
Lista de Siglas	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1. A Equação de Schrödinger	4
2.2. Métodos <i>Ab Initio</i>	4
2.3. Métodos Semi-Empíricos	6
2.4. Orbitais Hidrogenóides, Tipo-Slater, e Tipo-Gaussianos	9
2.5. Expoentes Fixos Versus Expoentes Variacionalmente Otimizados	12
3. Metodologia	16
4. Resultados	24
4.1. Funções que Aproximam Expoentes Otimizados HF-AE	24
4.2. Funções que Aproximam Expoentes Otimizados MP2-ECP (Escolha Direta de Variáveis)	34
4.3. Funções que Aproximam Expoentes Otimizados MP2-ECP (Escolha Indireta de Variáveis)	39
4.4. Diferenças de Energia	44
5. Discussão e Conclusão	46
6. Referências Bibliográficas	49
7. Lista de Moléculas Utilizadas	55

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $1s$ para o período 1	29
Figura 2. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $1s$ para o período 2	29
Figura 3. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $2s$ para o período 2	30
Figura 4. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $2p$ para o período 2	30
Figura 5. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $1s$ para o período 3	31
Figura 6. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $2s$ para o período 3	31
Figura 7. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $2p$ para o período 3	32
Figura 8. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3s$ para o período 3	32
Figura 9. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3p$ para o período 3	33
Figura 10. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3d$ para o período 3	33
Figura 11. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $1s$	36
Figura 12. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $2s$	36
Figura 13. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $2p$	37
Figura 14. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3s$	37
Figura 15. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3p$	38
Figura 16. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3d$	38
Figura 17. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $1s$	41
Figura 18. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $2s$	41
Figura 19. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $2p$	42
Figura 20. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3s$	42
Figura 21. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3p$	43
Figura 22. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3d$	43

LISTA DE TABELAS

Título	Página
Tabela I. Aplicações recentes dos métodos semi-empíricos	8
Tabela II. Variáveis das funções que aproximam os expoentes otimizados HF-AE	19
Tabela III. Variáveis, escolhidas diretamente, das funções que aproximam os expoentes otimizados MP2-ECP	19
Tabela IV. Variáveis iniciais e finais, escolhidas indiretamente, das funções que aproximam os expoentes otimizados MP2-ECP	20
Tabela V. Erros RMS para os expoentes aproximados HF-AE	21
Tabela VI. Erros RMS para os expoentes aproximados MP2-ECP (escolha indireta de variáveis)	22
Tabela VII. Variáveis de população eletrônica das funções que aproximam os expoentes otimizados HF-AE	25
Tabela VIII. Parâmetros das funções que aproximam os expoentes otimizados HF-AE	26
Tabela IX. Variáveis de população eletrônica das funções que aproximam os expoentes otimizados HF-AE	27
Tabela X. Parâmetros das funções que aproximam os expoentes otimizados HF-AE	28
Tabela XI. Variáveis de população eletrônica das funções que aproximam os expoentes otimizados MP2-ECP (escolha direta de variáveis)	34
Tabela XII. Parâmetros das funções que aproximam os expoentes otimizados MP2-ECP (escolha direta de variáveis)	35
Tabela XIII. Variáveis de população eletrônica das funções que aproximam os expoentes otimizados MP2-ECP (escolha indireta de variáveis)	39
Tabela XIV. Parâmetros das funções que aproximam os expoentes otimizados MP2-ECP (escolha indireta de variáveis)	40

LISTA DE SIGLAS

Sigla	Significado
ECP	E ffective C ore P otential, Potencial Efetivo de Carço
HF	H artree- F ock
HF-AE	H artree- F ock, A ll E lectrons, HF sem o uso de ECP
MP2	Teoria de perturbação de M øller- P lesset truncada até o termo de ordem 2
MP2-ECP	Inclusão de correlação (MP2) e uso de ECP
RMS	R oot M ean S quare, raiz do erro quadrático médio

RESUMO.

Foram determinadas funções de variáveis como o número atômico e elementos da matriz de densidade que aproximam expoentes variacionalmente otimizados de bases mínimas de orbitais tipo-Slater de átomos em moléculas.

Um dos conjuntos de funções corresponde à inclusão de correlação eletrônica (MP2) e potencial efetivo de caroço. No outro conjunto, tais efeitos não foram incluídos.

Para a otimização variacional, foram utilizadas cerca de 400 moléculas, contendo átomos do hidrogênio ao argônio, cerca de 2200 expoentes (com potencial efetivo de caroço), e cerca de 3600 expoentes (sem potencial efetivo de caroço). Os orbitais tipo-Slater foram representados por expansões STO-8G.

O erro médio na energia molecular devido ao uso dos expoentes aproximados para definir os orbitais atômicos é cerca de mil vezes menor que o erro correspondente devido ao uso da base mínima de orbitais tipo-Slater.

ABSTRACT.

Functions that give approximate values of optimum Slater-type orbital exponents of atoms in molecules

Functions of variables such as density matrix elements and atomic number that give approximate values of variationally optimized exponents for minimal basis sets of Slater-type orbitals were developed.

One set of functions includes electronic correlation (MP2) and effective core potential. In the other set such effects are not included.

Some 400 molecules, composed of atoms from hydrogen to argon, some 2200 exponents (with effective core potential), and some 3600 exponents (without effective core potential), were used in the variational optimization. Slater-type orbitals were represented by STO-8G expansions.

The average molecular energy error due to the use of approximate exponents to define atomic orbitals is close to a thousand times smaller than the corresponding error due to the use of the minimal basis set of Slater-type orbitals.

1. INTRODUÇÃO.

As principais metodologias baseadas na Física Quântica para o cálculo de propriedades eletrônicas de sistemas moleculares são: os métodos *ab initio*, os métodos semi-empíricos, e os métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade. ¹

Dentre essas metodologias, os métodos semi-empíricos apresentam o menor custo computacional. Essa velocidade se deve à aproximações realizadas nas equações de Roothaan-Hall. Apesar disso, os métodos semi-empíricos têm alta capacidade para aproximar resultados experimentais. Tal capacidade se deve à introdução de parâmetros nas equações de Roothaan-Hall, que são ajustados para que o método aproxime resultados experimentais.

As aproximações utilizadas não necessariamente têm fundamentação teórica clara, mas são justificadas pela qualidade dos resultados obtidos pelo método.

Os métodos semi-empíricos são essenciais para o estudo baseado na Física Quântica de sistemas constituídos por milhares de átomos, como sistemas bioquímicos, e sistemas muito numerosos, como um banco de dados de fármacos em potencial.

Os métodos semi-empíricos mais utilizados são todos baseados na mesma aproximação, chamada de Sobreposição Diferencial Nula (ZDO, Zero Differential Overlap) ² e, portanto, compartilham das mesmas limitações inerentes a essa aproximação.

Lembrando que a integral de sobreposição é definida como:

$$\int \phi_{\mu}^* \phi_{\nu} d\tau \quad \text{Eq. 1.1}$$

o seu integrando,

$$\phi_{\mu}^* \phi_{\nu} \quad \text{Eq. 1.2}$$

é chamado de sobreposição diferencial.

A aproximação ZDO consiste em anular algumas sobreposições diferenciais nas equações de Roothaan-Hall, o que simplifica (anula), entre outras coisas, algumas integrais de repulsão eletrônica:

$$\iint \phi_{\mu}^{*A}(1) \phi_{\nu}^B(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^{*C}(2) \phi_{\sigma}^D(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{Eq. 1.3}$$

Muitos termos nas equações de Roothaan-Hall que não são anulados passam a ser tratados como parâmetros ajustáveis.

Enquanto a aproximação ZDO foi extensivamente empregada para produzir métodos cada vez mais refinados, a aproximação de Mulliken^{3,4} foi muito pouco explorada no desenvolvimento de métodos semi-empíricos.

Seja a integral de repulsão eletrônica, Equação 1.3:

$$(\mu \nu | \lambda \sigma) \quad \text{Eq. 1.4}$$

e seja a integral de sobreposição, Equação 1.1:

$$S_{\mu \nu} \quad \text{Eq. 1.5}$$

e aplicando a seguinte restrição sobre os orbitais:

$$\mu = \nu, \quad \lambda = \sigma \quad \text{Eq. 1.6}$$

a aproximação de Mulliken pode ser escrita como:

$$(\mu \nu | \lambda \sigma) \approx \frac{1}{4} S_{\mu \nu} S_{\lambda \sigma} \times \\ [(\mu \mu | \lambda \lambda) + (\mu \mu | \sigma \sigma) + (\nu \nu | \lambda \lambda) + (\nu \nu | \sigma \sigma)] \quad \text{Eq. 1.7}$$

Toda a notação empregada acima é a usual.

Ao contrário da aproximação ZDO, a aproximação de Mulliken simplifica integrais de repulsão eletrônica sem anulá-las. A expressão simplificada pode ser somada a uma função de parâmetros ajustáveis que a corrige.

Os métodos da família Átomos Hidrogenóides em Moléculas (HAM, Hydrogenic Atoms in Molecules),⁵⁻⁹ são baseados na aproximação de Mulliken. Tais métodos encontram-se desatualizados e esquecidos, apesar do potencial que sucessores mais refinados podem ter.

Este projeto pretende dar uma contribuição para o desenvolvimento de um novo

método semi-empírico, baseado na aproximação de Mulliken, seguindo a filosofia dos métodos HAM.

A primeira etapa deste desenvolvimento consistiu na dedução do formalismo HAM num nível de rigor superior ao publicado.¹⁰ A segunda etapa consiste na construção de expressões paramétricas para os expoentes.^{11,12}

A primeira versão publicada do método HAM, o HAM/3,⁵⁻⁷ foi baseada em uma estrutura formal intuitiva. O método foi parametrizado para átomos em moléculas e tinha como objetivo realizar cálculos de espectroscopia eletrônica molecular.

Em resposta às críticas^{13,14} dirigidas contra a estrutura formal intuitiva do método HAM/3, foi publicada a última versão do método HAM, o HAM/4.^{8,9} Este método foi baseado numa estrutura formal mais rigorosa, capaz de ser deduzida de forma clara a partir de métodos ab initio¹⁵ e a partir de métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade.¹⁶ O método foi parametrizado para átomos isolados sendo, portanto, inútil na Química, que dispensa métodos semi-empíricos para tratar de sistemas tão simples.

O potencial do método HAM/4 frente ao HAM/3 justifica a sua parametrização para átomos em moléculas ou, melhor ainda, justifica o desenvolvimento de um novo método do tipo HAM.

Nos métodos tipo HAM a maior parte da energia se deve ao termo monoeletrônico, que é determinado pelos expoentes dos orbitais tipo-Slater utilizados.¹⁷ Isso se alia ao papel dos expoentes na definição da função de onda, tornando a avaliação dos expoentes a parte fundamental para o desenvolvimento de um novo método do tipo HAM.

O objetivo deste projeto é obter funções paramétricas que aproximam expoentes variacionalmente otimizados de orbitais tipo-Slater para os átomos do hidrogênio ao argônio em moléculas.

Numa próxima etapa do projeto, estes expoentes serão utilizados para a obtenção dos valores do termo energético mono-eletrônico hidrogenóide e para a construção do conjunto de funções de base em um método semi-empírico baseado no formalismo HAM.

Ao contrário dos métodos HAM tradicionais, o campo de aplicação do novo método é geral e não está restrito à obtenção de dados de espectroscopia eletrônica molecular, já que os dados empregados na parametrização são gerais e não provenientes de tal espectroscopia.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

2.1. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER.

A equação de Schrödinger (não-dependente do tempo) ¹⁸ é uma equação de autovalores que, para um elétron em um átomo, relaciona a energia do elétron com uma "função de onda." Tal função tem como variáveis as coordenadas espaciais do elétron. O quadrado desta função, após a sua normalização, é interpretado como a densidade de probabilidade de encontrar o elétron no espaço. Esta equação está representada abaixo:

$$H \Psi = E \Psi \quad \text{Eq. 2.1.1}$$

Na Equação 2.1.1, H é o operador energia, E é a quantidade energia, e Ψ é a função de onda.

A equação de Schrödinger não leva em conta a teoria da Relatividade, o que significa sérias discrepâncias dos resultados da equação com observáveis experimentais para átomos pesados, onde existem elétrons que atingem altas velocidades. Os efeitos relativísticos que ocorrem na Química estão descritos na literatura. ¹⁹

Um modelo que respeita a teoria da Relatividade é a equação de Dirac. ^{20,21}

2.2. MÉTODOS *AB INITIO*.

Há solução exata da equação de Schrödinger para sistemas de um elétron, mas não para sistemas com mais de um elétron. Para sistemas de relevância na Química, é necessário empregar métodos que aproximam soluções da equação de Schrödinger. O mais popular desses métodos é o método Hartree-Fock (HF). ²²

O método HF é deduzido a partir da equação de Schrödinger utilizando um conjunto de aproximações. Dentre as principais aproximações envolvidas, podemos citar:

- A suposição que cada partícula está sujeita ao campo médio criado pelas outras partículas (aproximação do campo médio), o que simplifica o problema de muitos corpos para um problema de um corpo;

- A suposição que a função de onda do sistema é dada por um determinante de Slater, o que satisfaz o princípio da anti-simetria;
- A suposição que a função de onda multi-eletrônica é dada por um produto de funções de onda mono-eletrônicas (orbitais moleculares);
- A suposição que cada orbital molecular é dado pela combinação linear de orbitais atômicos (LCAO, Linear Combination of Atomic Orbitals);
- E a escolha matemática dos orbitais atômicos. ²³

Os orbitais atômicos são funções análogas às soluções da equação de Schrödinger para um elétron.

Após serem feitas as aproximações, a dedução do método HF é concluída pelo tratamento variacional dos coeficientes da LCAO, o que leva a um sistema de equações, chamadas de equações de Roothaan-Hall. Por tratamento variacional entende-se a variação dos coeficientes de forma a se obter a menor energia possível.

O método HF consiste na solução "auto-consistente" das equações de Roothaan-Hall nos seguintes passos:

- Atribuição de valores iniciais aos coeficientes;
- Resolução do sistema de equações;
- E obtenção da energia, função de onda, e novos coeficientes.

Quando algum critério de convergência é atingido é dito que foi atingida a "auto-consistência."

Pode ser mostrado que o método HF considera elétrons com spin oposto como partículas independentes, o que implica:

$$\Psi^2_{12}(x_1, x_2) = \Psi^2_1(x_1) \Psi^2_2(x_2) \quad \text{Eq. 2.2.1}$$

Na Equação 2.2.1, os índices correspondem aos elétrons 1 e 2, x denota as coordenadas espaciais de um elétron, e Ψ é a função de onda.

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

$$\Psi^2_{12}(x_1, x_2) < \Psi^2_1(x_1) \Psi^2_2(x_2) \quad \text{Eq. 2.2.2}$$

e, para distâncias moderadas, predomina a atração,

$$\Psi^2_{12}(x_1, x_2) > \Psi^2_1(x_1) \Psi^2_2(x_2) \quad \text{Eq. 2.2.3}$$

A energia que "falta" devido a este erro, incluído na função de onda HF, é chamada de "energia de correlação."

A falta de energia de correlação explica a discordância dos resultados HF em relação aos resultados experimentais e, portanto, é necessário empregar correções na função de onda de forma a ser incluída a energia de correlação.

Podem ser utilizadas correções para incluir tanta energia de correlação quanto se queira e tornar os resultados tão próximos quanto se queira dos resultados experimentais (exceto por efeitos relativísticos, que não estão incluídos na equação de Schrödinger).

Um dos métodos de inclusão de correlação é a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset truncada até o termo de segunda ordem, chamada de MP2.²⁴ O método HF empregando tal correção é chamado também de MP2.

Quando nenhuma aproximação é empregada além das que estão implícitas no método HF, independentemente de serem utilizadas correções para incluir a energia de correlação, como a MP2, o método de cálculo é dito "*ab initio*," que significa "do início."

Os métodos *ab initio* consistem na resolução das equações de Roothaan-Hall sem empregar nenhuma aproximação adicional e empregando ou não correções para incluir a energia de correlação (necessárias dependendo da aplicação).

Tais métodos exigem um alto custo computacional. Otimizar a geometria de um sistema com algumas dezenas de átomos em um computador comum pode levar dias. Para algumas centenas de átomos, o cálculo pode levar centenas de anos sendo, portanto, inviável. (É possível prever tal tempo de cálculo utilizando leis de potência para o tempo em função do número de orbitais atômicos no sistema.) Para piorar, o uso de correções para incluir a energia de correlação aumenta mais ainda o custo computacional.

2.3. MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS.

Com métodos semi-empíricos, otimizar a geometria de um sistema com algumas dezenas de átomos em um computador comum leva alguns segundos. Para algumas centenas

de átomos, o cálculo leva alguns minutos. Para alguns milhares de átomos, o cálculo pode levar alguns dias.

Os resultados podem ser tão bons quanto os resultados experimentais utilizados na parametrização do método.

Os métodos semi-empíricos são construídos:

- Aplicando aproximações matemáticas nas equações de Roothaan-Hall – entre outras coisas, simplificações para algumas integrais de repulsão eletrônica;
- Introduzindo parâmetros empíricos nas equações de Roothaan-Hall simplificadas – por exemplo, trocando as integrais de repulsão eletrônica que sobram por parâmetros ajustáveis;
- Atribuindo valores aos parâmetros de forma ao método aproximar resultados experimentais ou resultados de cálculos *ab initio*.

O custo computacional é reduzido devido ao uso de aproximações, com uma diminuição na qualidade dos resultados. O uso de parâmetros ajustáveis permite elevar a qualidade dos resultados (geometrias moleculares e calores de formação, por exemplo) podendo até torná-los muito superiores aos obtidos diretamente pelo método *ab initio*.

Uma revisão dos métodos semi-empíricos até 2005, inclusive, pode ser encontrada na literatura. ²⁵

Dentre os novos trabalhos disponíveis a partir desta data destacam-se:

- As reparametrizações dos métodos AM1 ²⁶ e PPP; ²⁷
- Um novo método, PM6; ²⁸
- E as correções para interações não-covalentes, para melhorar os resultados produzidos quando estas são importantes, mais especificamente:
 - Correções para forças de dispersão: D; ²⁹
 - Correções para forças de dispersão e ligações de hidrogênio: FS1, ³⁰ scFS1, ³¹ DH, ³² DH2, ³³ e DH+; ³⁴
 - Correções para forças de dispersão e ligações de halogênio: D2X; ³⁵
 - E correções para forças de dispersão, ligações de hidrogênio, e ligações de halogênio: DH2X. ³⁵

Apesar dos avanços na velocidade de processamento dos computadores modernos, sempre existirão:

- Sistemas eletrônicos suficientemente pequenos, que podem ser estudados com alto rigor teórico por métodos *ab initio*;
- E sistemas eletrônicos suficientemente grandes, que só podem ser estudados, baseados na Física Quântica, por métodos semi-empíricos.

Os métodos semi-empíricos possibilitam a obtenção de dados de estrutura eletrônica bastante satisfatórios, a um baixo custo computacional. Muitas vezes, quando os métodos *ab initio* não podem ser utilizados devido ao alto custo computacional requerido, é possível utilizar os métodos semi-empíricos.

Como tratam-se de métodos de cálculo baseados na Física Quântica, os métodos semi-empíricos tem vantagens evidentes quando comparados com métodos de cálculo baseados na Física Clássica, como a Dinâmica Molecular. ³⁶ Estes últimos são incapazes de explicar efeitos quânticos, que são de natureza fundamental para a descrição da estrutura eletrônica.

Na Tabela I, abaixo, citamos algumas aplicações recentes de métodos semi-empíricos.

Tabela I. Aplicações recentes dos métodos semi-empíricos.

Estudo	Ano de Publicação	Método(s) Utilizado(s)
Interação da HIV-1 protease com inibidores ³⁷	2010	PM6-DH2
Interação da HIV-1 protease com inibidores ³⁸	2011	PM6-DH2
Interação da ciclina-dependente quinase 2 com inibidores ³⁹	2011	PM6-DH2
Interação da caseína quinase 2 com inibidores ⁴⁰	2011	PM6-DH2X
Interação de uma proteína dedo de Zinco com o DNA ⁴¹	2011	PM6-DH2
Interação do lítio-fulereno com adenina, citosina, guanina, e timina ⁴²	2012	PM6-DH2
Elasticidade de nano-fios ultra-finos finitos de sílica ⁴³	2012	AM1, PM3, e PM6

Na prática, os métodos semi-empíricos podem ser utilizados em conjunto com:

- Modelos de solvente, como o COSMO, ⁴⁴ para produzir resultados em solução e não em fase gasosa;
- E métodos de orbitais moleculares localizados, como o MOZYME, ⁴⁵ para que o tempo de cálculo cresça linearmente e não cúbicamente com o tamanho do sistema (número de orbitais atômicos);

2.4. ORBITAIS HIDROGENÓIDES, TIPO-SLATER, E TIPO-GAUSSIANOS.

Os orbitais hidrogenóides são as soluções da equação de Schrödinger para um elétron. Eles estão apresentados nas Equações 2.4.1–2.4.4, abaixo. A massa do elétron foi suposta desprezível frente a massa do átomo.

$$\psi_{nlm}(\beta, r, \theta, \phi) = R_{nl}(\beta, r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \text{Eq. 2.4.1}$$

$$R_{nl}(\beta, r) = N_{nl}(\beta)(2\beta r)^l \exp(-\beta r) L_{n-l-1}^{2l+1}(2\beta r) \quad \text{Eq. 2.4.2}$$

$$N_{nl}(\beta) = \sqrt{(2\beta)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \quad \text{Eq. 2.4.3}$$

$$\beta = \frac{Z}{n} \quad \text{Eq. 2.4.4}$$

Nas Equações 2.4.1–2.4.4 acima, n , l , m denotam os números quânticos, Y denota as funções harmônicas esféricas, ⁴⁶ e L denota os polinômios de Laguerre. ⁴⁷ r , θ , ϕ correspondem às coordenadas esféricas do elétron. Z é o número atômico.

Os orbitais tipo-Slater ⁴⁸ são funções de onda mono-eletrônicas definidas como a parte assintótica das soluções da equação de Schrödinger para os átomos hidrogenóides, ou seja, descarta-se o polinômio de Laguerre, exceto pelo termo de maior grau. Os termos de menor grau pouco contribuem para a função de onda. ⁴⁸ Além disso, são utilizados parâmetros variáveis no lugar do número quântico principal e do número atômico. Os orbitais tipo-Slater estão apresentados nas Equações 2.4.5–2.4.9, abaixo.

$$\psi_{n^s lm}^S(\zeta, r, \theta, \phi) = R_{n^s}^S(\zeta, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \text{Eq. 2.4.5}$$

$$R_{n^s}^S(\zeta, r) = N_{n^s}^S(\zeta) r^{n^s-1} \exp(-\zeta r) \quad \text{Eq. 2.4.6}$$

$$N_{n^s}^S(\zeta) = [(2n)!]^{-1/2} 2 \zeta^{n^s+\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 2.4.7}$$

$$\zeta = \frac{Z^S}{n^s} \quad \text{Eq. 2.4.8}$$

$$Z^S = Z - s \quad \text{Eq. 2.4.9}$$

Os parâmetros n^S , Z^S , s , e ζ , são chamados "número quântico principal efetivo," "número atômico efetivo," "blindagem," e "expoente." Tais parâmetros são introduzidos para dar maior flexibilidade à função de onda.

Estes parâmetros não são apenas artifícios matemáticos, mas tem significado físico. O número quântico principal efetivo n^S compensa o fato de que o número quântico principal n assume valores restritos dados pela equação de Schrödinger, o que não faz sentido na presença de mais de um elétron, pois nesse caso a função hidrogenóide não é solução da equação. O número atômico efetivo Z^S compensa a presença de outros elétrons, que impedem que o elétron de interesse "sinta" toda a carga nuclear Z , que ele "sentiria" se fosse o único elétron no sistema.

É possível utilizar as regras de Slater ⁴⁸ para dar valores aos parâmetros n^S e ζ . Neste caso usa-se o nome "orbitais de Slater" e não "orbitais tipo-Slater."

Também é possível utilizar o método variacional para dar valores aos parâmetros n^S ⁴⁹ e ζ . ⁵⁰ Isto é, atribuir valores para esses parâmetros de forma a obter a menor energia possível.

Os orbitais tipo-Slater, fisicamente justificados, são computacionalmente mais baratos que os orbitais hidrogenóides, e dão uma descrição da função de onda praticamente tão boa quanto os últimos. ⁴⁸

A principal alternativa aos orbitais tipo-Slater são os orbitais tipo-Gaussianos, ⁵¹ definidos nas Equações 2.4.10–2.4.12, abaixo.

$$\psi_{n^g lm}^G(\alpha, r, \theta, \phi) = R_{n^g}^G(\alpha, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \text{Eq. 2.4.10}$$

$$R_{n^G}^G(\alpha, r) = N_{n^G}^G(\alpha) r^{n^G-1} \exp(-\alpha r^2) \quad \text{Eq. 2.4.11}$$

$$N_{n^G}^G(\alpha) = 2^{n^G+1} [(2n^G-1)!!]^{-1/2} (2\pi)^{-1/4} \alpha^{\frac{2n^G+1}{4}} \quad \text{Eq. 2.4.12}$$

Não há justificativa física para o uso de orbitais tipo-Gaussianos. Nem há significado físico para os parâmetros utilizados na sua definição: o pseudo-número quântico principal n^G e o expoente α .

O emprego preferencial de orbitais tipo-Gaussianos em métodos *ab initio* se deve a maior facilidade em calcular integrais moleculares de muitos centros: existem expressões exatas para tais integrais quando são empregados orbitais tipo-Gaussianos. ⁵¹ Como tais integrais não são encontradas em métodos semi-empíricos, os orbitais tipo-Slater são usados preferencialmente em tais métodos.

Os programas de cálculo *ab initio* utilizam orbitais tipo-Gaussianos. Como é possível utilizar orbitais tipo-Slater em tais programas? Uma solução simples para este problema é aproximar os orbitais tipo-Slater por uma combinação linear de orbitais tipo-Gaussianos.

Tais aproximações estão disponíveis na literatura, ⁵² diferem muito pouco dos orbitais tipo-Slater, ⁵² e são chamadas de expansões STO-NG, sendo N o número de Gaussianas utilizadas. STO significa Slater-Type Orbital (Orbital Tipo-Slater) e G significa Gaussian (Gaussiana).

As expansões têm a forma:

$$\psi_{n^s lm}^S(\zeta, r, \theta, \phi) \approx \sum_{i=1}^N c_i \psi_{i, n^G lm}^G(\alpha_i, r, \theta, \phi) \quad \text{Eq. 2.4.13}$$

Para outro expoente, digamos ζ' , temos:

$$\psi_{n^s lm}^S(\zeta', r, \theta, \phi) \approx \sum_{i=1}^N c_i' \psi_{i, n^G lm}^G(\alpha_i', r, \theta, \phi) \quad \text{Eq. 2.4.14}$$

Pode ser mostrado que: ⁵²

$$\sum_{i=1}^N c_i' \psi_{i,n^g lm}^G(\alpha_i', r, \theta, \phi) \approx \sum_{i=1}^N c_i \psi_{i,n^g lm}^G((\zeta'/\zeta)^2 \alpha_i, r, \theta, \phi) \quad \text{Eq. 2.4.15}$$

É conveniente obter os parâmetros α_i , c_i para $\zeta = 1$ e, a partir daí, obter a expansão STO-NG para ζ qualquer, multiplicando os parâmetros α_i pelo fator ζ^2 para obter os novos parâmetros α_i ; nenhuma mudança precisa ser feita nos parâmetros c_i .⁵²

Os parâmetros α_i , c_i são obtidos minimizando a soma dos erros quadráticos ponto a ponto,⁵² sendo cada ponto o conjunto de valores (r, θ, ϕ) que determina a posição do elétron em coordenadas esféricas. Esta soma está apresentada abaixo, na Equação 2.4.16:

$$\int (\psi^S - \sum_{i=1}^N c_i \psi_i^G)^2 dV \quad \text{Eq. 2.4.16}$$

sendo V o elemento de volume em coordenadas esféricas.

2.5. EXPOENTES FIXOS VERSUS EXPOENTES VARIACIONALMENTE OTIMIZADOS

Os métodos semi-empíricos mais populares utilizam expoentes fixos, isto é, os expoentes de um dado orbital de um dado átomo são iguais em todas as moléculas.

Dentre estes métodos estão:

- O método AM1,⁵³⁻⁵⁵ que utiliza expoentes fixados nos valores dados pelas regras de Slater;⁴⁸
- E o método PM3,⁵⁵⁻⁵⁸ que utiliza expoentes fixados nos valores dados pela parametrização do método, isto é, valores que minimizam erros em calores de formação, comprimentos de ligação, *et cetera*, em um conjunto de moléculas modelo.

Para exemplificar o uso de expoentes fixos, vamos considerar os expoentes 2s do oxigênio. O uso de expoentes fixos significa que, para qualquer molécula (por exemplo, H₂O, OH⁻, H₅O₂⁺, OH⁺):

- Os expoentes 2s do oxigênio assumem o mesmo valor;
- As funções de onda 2s do oxigênio são iguais;
- As densidades eletrônicas 2s do oxigênio são iguais.

Obviamente uma descrição menos pobre da estrutura eletrônica pode ser obtida utilizando expoentes variacionalmente otimizados. Por variacionalmente otimizados queremos dizer expoentes que foram ajustados por um algoritmo de otimização de forma a se obter a menor energia molecular possível.

Para exemplificar o uso de expoentes variacionalmente otimizados, vamos considerar os expoentes 2s do oxigênio. O uso de expoentes variacionalmente otimizados significa que, para qualquer molécula (por exemplo, H₂O, OH⁻, H₃O₂⁺, OH⁺):

- Os expoentes 2s do oxigênio assumem, em geral, valores diferentes;
- As funções de onda 2s do oxigênio são, em geral, diferentes – maiores valores dos expoentes correspondem à funções de onda que decaem mais rapidamente a zero, e menores valores dos expoentes correspondem à funções de onda que decaem menos rapidamente a zero;
- As densidades eletrônicas 2s do oxigênio são, em geral, diferentes – maiores valores dos expoentes correspondem à densidades eletrônicas menores (mais contraídas), e menores valores dos expoentes correspondem à densidades eletrônicas maiores (mais difusas).

As duas afirmações sobre maiores valores dos expoentes, acima, são de fácil comprovação através da inspeção das equações que definem os orbitais tipo-Slater, Equações 2.4.5–2.4.9, e da equação que define a densidade eletrônica ρ , Equação 2.5.1.

$$\rho(r, \theta, \phi) = \psi^2(r, \theta, \phi) \quad \text{Eq. 2.5.1}$$

Devido ao elevado custo computacional envolvido na otimização variacional dos expoentes, feita via cálculo *ab initio*, não é viável empregar esses expoentes diretamente num método semi-empírico.

Hashmall e Raynor ⁵⁹ criaram funções de dados de população eletrônica ⁶⁰ que aproximam expoentes variacionalmente otimizados de orbitais tipo-Slater que apresentam um erro desprezível (veja abaixo) na aproximação dos expoentes. Com essas funções, eles puderam introduzir indiretamente os expoentes variacionalmente otimizados de orbitais tipo-Slater num método semi-empírico.

Hashmall e Raynor ⁵⁹ otimizaram expoentes de orbitais tipo-Slater de átomos em "ambientes tipo-moleculares." Por átomos em "ambientes tipo-moleculares" os autores

querem dizer átomos isolados com distribuições de populações eletrônicas fracionárias que simulam as populações eletrônicas de átomos em moléculas. Em seguida, funções de dados de população eletrônica que aproximam estes expoentes de orbitais tipo-Slater foram obtidas por regressão linear múltipla.

Hashmall e Raynor ⁵⁹ utilizaram 903 expoentes (caroço e valência) para os seguintes átomos: H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Si, P, S, Cl. A média dos erros RMS na regressão linear múltipla foi 4×10^{-3} . A otimização variacional dos expoentes foi realizada sem inclusão de correlação eletrônica.

Longo ⁶¹ realizou um trabalho similar ao de Hashmall e Raynor, muito mais limitado, envolvendo poucas dezenas de expoentes e menos de dez átomos, que nada acrescentou à literatura. Não foi utilizado o artifício dos "ambientes tipo-moleculares" devido à maior velocidade computacional disponível desde que o trabalho de Hashmall e Raynor foi publicado.

Laschuk ¹¹ realizou um trabalho similar ao de Hashmall e Raynor, com uma inovação em relação ao último: foi realizada a otimização variacional dos expoentes de orbitais tipo-Slater de átomos em moléculas – não foi utilizado o artifício dos "ambientes tipo-moleculares" devido à maior velocidade computacional disponível desde que o trabalho de Hashmall e Raynor foi publicado.

Laschuk ¹¹ utilizou 266 expoentes (caroço e valência) para os seguintes átomos: H–Ne. A média dos erros RMS nos ajustes foi 2×10^{-2} . A otimização variacional dos expoentes foi realizada sem inclusão de correlação eletrônica.

Giacomolli ¹² realizou um trabalho similar ao de Laschuk, para os seguintes átomos: H–Ne, Na, Mg, Ar. Três cálculos foram realizados:

- No primeiro caso, nenhuma inovação foi introduzida, em relação ao trabalho de Laschuk;
- No segundo caso, foi introduzida uma inovação: a otimização variacional dos expoentes de orbitais tipo-Slater foi realizada com inclusão de correlação eletrônica, utilizando a MPPT truncada até o termo de segunda ordem (MP2);
- No terceiro caso, foram introduzidas duas inovações: a otimização variacional dos expoentes de orbitais tipo-Slater foi realizada com inclusão de correlação eletrônica (MP2), e foi utilizado um novo orbital tipo-Slater para cada átomo,

- correspondendo a uma polarização da densidade eletrônica, 2p (H–Li) ou 3d (outros átomos).

No primeiro caso, foram utilizados 297 expoentes (caroço e valência). A média dos erros RMS nos ajustes foi 2×10^{-2} .¹² No segundo caso, os valores correspondentes são os mesmos, isto é, 297 e 2×10^{-2} .¹² No terceiro caso, os valores correspondentes são 422 e 4×10^{-2} .¹²

A proposta do presente trabalho é obter funções que aproximam expoentes de orbitais tipo-Slater, utilizando:

- A otimização de expoentes de orbitais tipo-Slater de átomos em moléculas, sem o artifício dos "ambientes tipo-moleculares", como já feito antes;^{11,12}
- A otimização dos expoentes de orbitais tipo-Slater com inclusão de correlação eletrônica (MP2), como já feito antes;¹²
- Um número muito maior de átomos (os três primeiros períodos da tabela periódica, H–Ar);
- Potenciais Efetivos de Caroço (Effective Core Potentials, ECP);⁶²
- E um número muito maior de expoentes de orbitais tipo-Slater, correspondendo a uma variedade muito maior de ambientes moleculares (2196 expoentes no cálculo com ECP e 3593 no cálculo sem ECP);

O emprego dos ECP's permite não tratar explicitamente os orbitais de caroço. Isso reduz o custo computacional do método semi-empírico que empregar as funções que aproximam os expoentes, já que menos funções de onda explícitas são necessárias. Além disso, os ECP's incluem correções relativísticas computacionalmente baratas para átomos pesados.⁶²

Os erros em energias moleculares envolvidos no uso dos ECP's (que dependem somente das coordenadas dos elétrons de valência) em relação ao uso dos potenciais reais de caroço que eles substituem (que dependem das coordenadas de todos os elétrons) é muito pequeno.⁶²

3. METODOLOGIA.

A metodologia utilizada pode ser dividida nas seguintes partes:

- 1. Construção de geometrias moleculares de referência;
- 2. Otimização variacional dos expoentes de orbitais tipo-Slater de átomos nas moléculas da etapa 1;
- 3. Cálculo de dados de população eletrônica, com os expoentes da etapa 2, nas moléculas da etapa 1;
- 4. Determinação das funções, que usam os dados de população eletrônica da etapa 3, para aproximar os expoentes da etapa 2, com as moléculas da etapa 1.

As etapas 1–3 são análogas à realização de experimentos em laboratório para a coleta de dados. A etapa 4 é análoga à realização de um ajuste desses dados a uma curva.

Os pormenores da etapa 1 estão descritos abaixo.

As geometrias moleculares de referência foram determinadas por otimização variacional usando um conjunto de base 6-311G(d,p).⁶³ Foram utilizadas funções difusas (+ +) para ânions, correspondendo a um conjunto de base 6-311G(d,p)++.⁶³ Foi incluída correlação eletrônica (MP2)²⁴ na otimização das geometrias.

Dois cálculos correspondentes à etapa 1 foram realizados. Um deles utilizou ECP; o outro, não.

O ECP utilizado foi o de Stevens,⁶⁴ devido à disponibilidade deste para os átomos Li–Ar,⁶⁴ K–Rn,⁶⁵ e Ce–Lu,⁶⁶ isto é, do Li ao Rn, aliado a um menor número de gaussianas utilizadas para construir o potencial, além da presença de correções relativísticas para os átomos pesados.

Os pormenores das etapas 2–4 estão descritos abaixo.

Dois cálculos correspondentes às etapas 2–4 foram realizados.

O primeiro deles, denominado HF-AE (Hartree-Fock, All Electrons, Todos os Elétrons), empregou a otimização variacional dos expoentes para uso em cálculos não-correlacionados. Todos os elétrons foram tratados explicitamente, isto é, não foi usado ECP. Foram utilizados os resultados da etapa 1 que não empregou ECP. Espécies mono-atômicas foram utilizadas no cálculo sem ECP, no qual elas contribuem com informação sobre os

expoentes das camadas internas, que devem ser independentes do ambiente molecular.

O segundo cálculo, denominado MP2-ECP (Møller-Plesset, Second Order, Effective Core Potential; Segunda Ordem, Potencial Efetivo de Carço), empregou a otimização variacional dos expoentes para uso em cálculos correlacionados pela teoria de Møller-Plesset truncada até o termo de segunda ordem. Apenas os elétrons de valência foram tratados explicitamente devido ao uso de ECP. Foram utilizados os resultados da etapa 1 que empregou ECP. A etapa 1 correspondente não utilizou espécies mono-atômicas, já que a informação que tais espécies trazem, sobre os expoentes das camadas internas, é irrelevante, pois os expoentes correspondentes estão ausentes no cálculo com ECP.

As etapas 1–3 foram realizadas com o pacote *Gaussian 98*.⁶³ A etapa 2, em particular, foi realizada com a rotina *gauopt* do pacote *Gaussian 98*. A etapa 4 foi realizada com o pacote *Open Office 3* – em particular, foi utilizado o comando *linest* da planilha eletrônica *Calc* do pacote *Open Office 3*.⁶⁷

Na rotina *gauopt*, os orbitais tipo-Slater foram representados por STO-8G's. Foram utilizados os parâmetros de O-ohata,⁵² devido à disponibilidade destes para 8 gaussianas e para os orbitais do *1s* até o *3d*.

As funções que aproximam os expoentes variacionalmente otimizados dos orbitais tipo-Slater são análogas às descritas na literatura:^{11,12}

$$\zeta = p_0 + \sum_{i=1}^k p_i x_i \quad \text{Eq. 3.1}$$

sendo k o número de variáveis empregadas, x_i , variáveis de população eletrônica, e, p_i , parâmetros determinados por regressão linear múltipla.

A escolha das variáveis das funções que aproximam os expoentes variacionalmente otimizados dos orbitais tipo-Slater foi realizada como descrito a seguir:

Para ambos os cálculos, separadamente, foram escolhidas muitas variáveis. Cada uma das variáveis foi eliminada temporariamente e foi observado o aumento no erro RMS. A variável que correspondesse ao menor aumento no erro RMS ao ser eliminada era considerada redundante e eliminada permanentemente. O procedimento foi seguido enquanto o aumento no erro RMS ao eliminar uma variável permanentemente fosse pequeno, e terminado quando o aumento no erro RMS ao se eliminar mais uma variável permanentemente passasse a ser grande.

Para o segundo cálculo, também foi seguido outro procedimento, a escolha direta de variáveis. O procedimento do parágrafo anterior será nomeado "escolha indireta de variáveis," quando for necessário distingui-lo da escolha direta de variáveis.

As variáveis escolhidas estão apresentadas na Tabela II (HF-AE), na Tabela III (MP2-ECP, escolha direta de variáveis), e na Tabela IV (MP2-ECP, escolha indireta de variáveis).

Os erros RMS correspondentes à aplicação do procedimento de escolha indireta de variáveis mais uma vez estão apresentados nas Tabelas V (HF-AE) e VI (MP2-ECP). A Tabela VI também apresenta os erros RMS correspondentes à escolha direta de variáveis (MP2-ECP).

Em ambos os cálculos um procedimento diferente foi seguido para os orbitais 3d, devido ao pequeno número de expoentes. Para eles, foram testados todos os pares de variáveis Z, N_{3dij} , com $i = -2, -1, 0, +1, +2$, e com j correspondendo à elétrons de ligação ou de não-ligação. Foi escolhido o par que corresponde ao menor erro.

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

Para os sistemas de camada aberta, os valores das variáveis foram obtidos somando os valores correspondentes das variáveis com spin alfa e beta, por exemplo:

$$N_{1s} = N_{1s}^{\alpha} + N_{1s}^{\beta} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Para os orbitais p , e analogamente para os orbitais d , os valores das variáveis foram obtidos somando as correspondentes variáveis dos orbitais p_x, p_y , e p_z , por exemplo:

$$N_{2p} = N_{2px} + N_{2py} + N_{2pz} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Os símbolos utilizados para denotar as variáveis são os usuais, a saber: Z para o número atômico, S_{ab} para a integral de sobreposição entre os orbitais a e b , N_a para a população eletrônica do orbital a , e P_{ab} para o elemento da matriz de densidade correspondente aos orbitais a e b .

As moléculas utilizadas estão listadas ao final do texto, no capítulo 7, página 55.

Tabela II. Variáveis iniciais e finais das funções que calculam os expoentes variacionalmente otimizados HF-AE de orbitais tipo-Slater.

Conjunto de Expoentes	Variáveis Iniciais e, Entre Parênteses, Variáveis Retiradas Durante o Procedimento
1s H–He	$Z, (N_{1s}), P_{1s1s}, (Z^2), ZN_{1s}, (ZP_{1s1s}), (N_{1s}^2), N_{1s}P_{1s1s}, (P_{1s1s}^2)$
1s Li–Ne	$Z, (S_{1s2s}), (Z^2), (ZS_{1s2s}), ZS_{1s2s}^2, (S_{1s2s}^2), (Z^3), (Z^2S_{1s2s}), S_{1s2s}^3$
1s Na–Ar	$Z, (N_{2s}), N_{3s}, (P_{2s2s}^{-1}), P_{3s3s}, (Z^2), (ZN_{2s}), ZN_{3s}, ZP_{2s2s}^{-1}, ZP_{3s3s}, (N_{2s}^2), N_{2s}N_{3s}, N_{2s}P_{2s2s}^{-1}, N_{2s}P_{3s3s}, N_{3s}^2, (N_{3s}P_{2s2s}^{-1}), (N_{3s}P_{3s3s}), (P_{2s2s}^{-2}), P_{2s2s}^{-1}P_{3s3s}, (P_{3s3s}^2)$
2s Li–Ne	$Z, N_{1s}, N_{2s}, P_{1s1s}, P_{2s2s}, Z^2, ZN_{1s}, (ZN_{2s}), ZP_{1s1s}, ZP_{2s2s}, N_{1s}^2, (N_{1s}N_{2s}), N_{1s}P_{1s1s}, (N_{1s}P_{2s2s}), (N_{2s}^2), (N_{2s}P_{1s1s}), (N_{2s}P_{2s2s}), P_{1s1s}^2, P_{1s1s}P_{2s2s}, P_{2s2s}^2$
2s Na–Ar	$Z, S_{1s2s}, (Z^2), ZS_{1s2s}, S_{1s2s}^2, (Z^3), Z^2S_{1s2s}, ZS_{1s2s}^2, S_{1s2s}^3$
2p Li–Ne	$Z, (N_{1s}), (N_{2p}), (P_{2p2p}), Z^2, ZN_{1s}, (ZN_{2p}), ZP_{2p2p}, (N_{1s}^2), (N_{1s}N_{2p}), (N_{1s}P_{2p2p}), N_{2p}^2, N_{2p}P_{2p2p}, (P_{2p2p}^2)$
2p Na–Ar	$Z, N_{2p}, P_{2p2p}, Z^2, ZN_{2p}, ZP_{2p2p}, N_{2p}^2, N_{2p}P_{2p2p}, P_{2p2p}^2$
3s Na–Ar	$Z, N_{1s}, P_{1s2s}, (P_{3s3s}), (S_{1s2s}), (S_{1s3s}), (Z^2), (ZN_{1s}), (ZP_{1s2s}), (ZP_{3s3s}), (ZS_{1s2s}), ZS_{1s3s}, N_{1s}^2, (N_{1s}P_{1s2s}), (N_{1s}P_{3s3s}), (N_{1s}S_{1s2s}), N_{1s}S_{1s3s}, P_{1s2s}^2, (P_{1s2s}P_{3s3s}), (P_{1s2s}S_{1s2s}), P_{1s2s}S_{1s3s}, (P_{3s3s}^2), (P_{3s3s}S_{1s2s}), (P_{3s3s}S_{1s3s}), (S_{1s2s}^2), (S_{1s2s}S_{1s3s}), S_{1s3s}^2$
3p Na–Ar	$Z, N_{3p}, P_{2p2p}, P_{3p3p}, Z^2, (ZN_{3p}), (ZP_{2p2p}), (ZP_{3p3p}), N_{3p}^2, N_{3p}P_{2p2p}, N_{3p}P_{3p3p}, P_{2p2p}^2, (P_{2p2p}P_{3p3p}), (P_{3p3p}^2)$

Tabela III. Variáveis, escolhidas diretamente, das funções que calculam os expoentes variacionalmente otimizados MP2-ECP de orbitais tipo-Slater.

Conjunto de Expoentes	Variáveis Escolhidas Diretamente
1s	$Z, N_{1s}, N_{1s,AT}$
2s, 2p	$Z, N_{2s}, N_{2s,AT}, N_{2p}, N_{2p,AT}$
3s, 3p	$Z, N_{3s}, N_{3s,AT}, N_{3p}, N_{3p,AT}$

Tabela IV. Variáveis iniciais e finais, escolhidas indiretamente, das funções que calculam os expoentes variacionalmente otimizados MP2-ECP de orbitais tipo-Slater.

Conjunto de Expoentes	Variáveis Iniciais e, Entre Parênteses, Variáveis Retiradas Durante o Procedimento
1s	$Z, N_s, (N_{s,AT}), (Z^2), (ZN_s), (ZN_{s,AT}), N_s^2, N_s N_{s,AT}, N_{s,AT}^2$
2s	$Z, (N_s), (N_{s,AT}), (N_p), (N_{p,AT}), (Z^2), (ZN_s), (ZN_{s,AT}), (ZN_p), (ZN_{p,AT}), (N_s^2),$ $(N_s N_{s,AT}), (N_s N_p), N_s N_{p,AT}, (N_{s,AT}^2), N_{s,AT} N_p, N_{s,AT} N_{p,AT}, (N_p^2), (N_p N_{p,AT}), (N_{p,AT}^2)$
2p	$Z, (N_s), N_{s,AT}, N_p, N_{p,AT}, (Z^2), (ZN_s), (ZN_{s,AT}), (ZN_p), (ZN_{p,AT}), (N_s^2), (N_s N_{s,AT}),$ $(N_s N_p), (N_s N_{p,AT}), (N_{s,AT}^2), (N_{s,AT} N_p), (N_{s,AT} N_{p,AT}), N_p^2, N_p N_{p,AT}, N_{p,AT}^2$
3s	$Z, N_s, (N_{s,AT}), (N_p), (N_{p,AT}), (Z^2), (ZN_s), (ZN_{s,AT}), (ZN_p), (ZN_{p,AT}), N_s^2, (N_s N_{s,AT}),$ $N_s N_p, (N_s N_{p,AT}), (N_{s,AT}^2), (N_{s,AT} N_p), (N_{s,AT} N_{p,AT}), (N_p^2), (N_p N_{p,AT}), (N_{p,AT}^2)$
3p	$Z, (N_s), (N_{s,AT}), N_p, (N_{p,AT}), (Z^2), (ZN_s), (ZN_{s,AT}), ZN_p, ZN_{p,AT}, N_s^2, (N_s N_{s,AT}),$ $(N_s N_p), N_s N_{p,AT}, (N_{s,AT}^2), (N_{s,AT} N_p), (N_{s,AT} N_{p,AT}), (N_p^2), (N_p N_{p,AT}), (N_{p,AT}^2)$

Tabela V. Erros RMS e , em bohr⁻¹, na regressão linear múltipla para as funções que calculam os expoentes variacionalmente otimizados HF-AE de orbitais tipo-Slater. Entre parênteses estão apresentados expoentes de potências de dez.

Conjunto de Expoentes	e Inicial	e Final	e ao se Aplicar o Procedimento Mais Uma Vez
1s H–He	2,8 (-2)	2,8 (-2)	> 3,0 (-2)
1s Li–Ne	1,6 (-3)	1,8 (-3)	> 7,8 (-3)
1s Na–Ar	0,3 (-3)	1,2 (-3)	> 1,3 (-3)
2s Li–Ne	1,2 (-2)	1,2 (-2)	> 1,3 (-2)
2s Na–Ar	4,5 (-3)	5,0 (-3)	> 5,3 (-3)
2p Li–Ne	1,6 (-2)	1,7 (-2)	> 2,0 (-2)
2p Na–Ar	3,9 (-3)	3,9 (-3)	> 4,7 (-3)
3s Na–Ar	0,7 (-3)	2,6 (-3)	> 4,0 (-3)
3p Na–Ar	2,8 (-2)	2,8 (-2)	> 2,9 (-2)

Tabela VI. Erros RMS e , em bohr⁻¹, na regressão linear múltipla para as funções que calculam os expoentes variacionalmente otimizados MP2-ECP (escolha indireta de variáveis) de orbitais tipo-Slater. O erro da escolha direta é apresentado para fins de comparação. Entre parênteses estão apresentados expoentes de potências de dez.

Conjunto de Expoentes	e Inicial	e Final	e ao se Aplicar o	e Escolhendo
			Procedimento Mais Uma Vez	Variáveis Diretamente
1s	2,2 (-2)	2,3 (-2)	> 2,7 (-2)	2,9 (-2)
2s	1,3 (-2)	1,8 (-2)	> 2,2 (-2)	2,0 (-2)
2p	1,4 (-2)	1,7 (-2)	> 1,9 (-2)	2,0 (-2)
3s	1,4 (-2)	1,9 (-2)	> 2,6 (-2)	2,3 (-2)
3p	2,0 (-2)	2,3 (-2)	> 2,5 (-2)	2,6 (-2)

Não foi utilizado o erro aritmético médio, com ou sem sinal, pois o primeiro não representa a qualidade dos resultados, devido à cancelamentos, e o segundo não é a média dos erros que a regressão linear minimiza; estes erros, a saber, são os erros quadráticos médios.

Foram utilizados os erros RMS, e não os erros quadráticos médios, pois os primeiros tem as mesmas unidades que as medidas, ao contrário dos últimos.

Os erros apresentados em alguns trabalhos ^{11,12} não são erros RMS, mas sim uma modificação do erro RMS:

$$e' = \sqrt{\frac{\sum_i (\zeta'_i - \zeta_i)^2}{N - N_p}} \quad \text{Eq. 3.4}$$

sendo e' o erro RMS modificado, N o número de expoentes, N_p o número de parâmetros utilizados pela função que calcula os expoentes variacionalmente otimizados, ζ_i os expoentes variacionalmente otimizados, e ζ'_i os expoentes aproximados pelas funções dos dados de população eletrônica.

Como neste trabalho, e também na literatura, ⁵⁹ são utilizados erros RMS,

apresentamos a equação que converte o erro RMS modificado e' para o erro RMS convencional e :

$$e = e' \times \sqrt{\frac{N - N_p}{N}} \quad \text{Eq. 3.5}$$

4. RESULTADOS.

4.1. FUNÇÕES QUE APROXIMAM OS EXPOENTES VARIACIONALMENTE OTIMIZADOS HF-AE.

As funções utilizadas são da forma:

$$\zeta = p_0 + \sum_{i=1}^k p_i x_i \quad \text{Eq. 4.1.1}$$

sendo k o número de variáveis empregadas, x_i , variáveis de população eletrônica, e p_i , parâmetros determinados por regressão linear múltipla.

Uma função foi utilizada para cada orbital de cada conjunto de átomos de cada um dos três primeiros períodos da tabela periódica.

As variáveis x_i estão apresentadas nas Tabelas VII e IX. Os correspondentes parâmetros p_i , erros RMS e , e números de expoentes dentro do grupo N , estão apresentados nas Tabelas VIII e X.

Tabela VII. Variáveis de população eletrônica x_i das funções que aproximam os expoentes variacionalmente otimizados HF-AE.

x_i	1s H-He	1s Li-Ne	1s Na-Ar	2s Li-Ne	2s Na-Ar
x_1	Z	Z	Z	Z	Z
x_2	ZN_{1s}	ZS_{1s2s}^2	N_{3s}	N_{1s}	S_{1s2s}
x_3	$N_{1s}P_{1s1s}$	S_{1s2s}^3	P_{1s3s}	N_{2s}	ZS_{1s2s}
x_4	P_{1s1s}		ZN_{3s}	P_{1s2s}	S_{1s2s}^2
x_5			ZP_{1s2s}^{-1}	P_{2s2s}	Z^2S_{1s2s}
x_6			ZP_{1s3s}	Z^2	ZS_{1s2s}^2
x_7			$N_{2s}N_{3s}$	ZN_{1s}	S_{1s2s}^3
x_8			$N_{2s}P_{1s2s}^{-1}$	ZP_{1s2s}	
x_9			$N_{2s}P_{1s3s}$	ZP_{2s2s}	
x_{10}			N_{3s}^2	N_{1s}^2	
x_{11}			$P_{1s2s}^{-1}P_{1s3s}$	$N_{1s}P_{1s2s}$	
x_{12}				P_{1s2s}^2	
x_{13}				$P_{1s2s}P_{2s2s}$	
x_{14}				P_{2s2s}^2	

Tabela VIII. Parâmetros p_i das funções que aproximam os expoentes variacionalmente otimizados HF-AE. Também são apresentados os erros RMS e e o número de expoentes empregados N . Os expoentes correspondentes tem como unidade bohr⁻¹. Entre parênteses estão apresentados expoentes de potências de dez.

	1s H-He	1s Li-Ne	1s Na-Ar	2s Li-Ne	2s Na-Ar
N	432	677	225	676	225
e	2,8 (-2)	1,8 (-3)	1,2 (-3)	1,2 (-2)	5,0 (-3)
p0	3,32523 (-1)	-3,18147 (-1)	-3,75158 (-1)	-5,78971 (+2)	-5,67692 (+0)
p1	1,35603 (+0)	1,00423 (+0)	9,97523 (-1)	2,98662 (+1)	4,01328 (-1)
p2	-2,39756 (-1)	-2,25857 (-1)	-1,65949 (-1)	5,59052 (+2)	4,49979 (+1)
p3	2,24126 (-1)	3,47536 (+0)	-1,66176 (+0)	-3,11368 (-1)	-8,04497 (-1)
p4	-6,30148 (-1)		-7,17209 (-3)	2,81067 (+2)	-1,33107 (+2)
p5			-1,45007 (-3)	-5,32131 (-1)	-7,65271 (-3)
p6			2,14364 (-2)	1,80711 (-2)	2,52346 (+0)
p7			1,30245 (-1)	-1,48666 (+1)	1,48117 (+2)
p8			2,14606 (-3)	6,38484 (-1)	
p9			5,33897 (-1)	7,99720 (-2)	
p10			1,07984 (-3)	-1,34757 (+2)	
p11			-4,05333 (-2)	-1,43213 (+2)	
p12				6,96629 (+0)	
p13				2,14835 (+0)	
p14				1,63434 (-1)	

Tabela IX. Variáveis de população eletrônica x_i das funções que aproximam os expoentes variacionalmente otimizados HF-AE.

	2p Li-Ne	2p Na-Ar	3s Na-Ar	3p Na-Ar	3d Na-Ar
x1	Z	Z	Z	Z	Z
x2	Z^2	N_{2p}	N_{1s}	N_{3p}	N_{3d0}
x3	ZN_{1s}	P_{2p2p}	P_{1s2s}	P_{2p2p}	
x4	ZP_{2p2p}	Z^2	ZS_{1s3s}	P_{3p3p}	
x5	N_{2p^2}	ZN_{2p}	N_{1s^2}	Z^2	
x6	$N_{2p}P_{2p2p}$	ZP_{2p2p}	$N_{1s}S_{1s3s}$	N_{3p^2}	
x7		N_{2p^2}	P_{1s2s^2}	$N_{3p}P_{2p2p}$	
x8		$N_{2p}P_{2p2p}$	$P_{1s2s}S_{1s3s}$	$N_{3p}P_{3p3p}$	
x9		P_{2p2p^2}	S_{1s3s^2}	P_{2p2p^2}	

Tabela X. Parâmetros p_i das funções que aproximam os expoentes variacionalmente otimizados HF-AE. Também são apresentados os erros RMS e e o número de expoentes empregados N . Os expoentes correspondentes tem como unidade bohr⁻¹. Entre parênteses estão apresentados expoentes de potências de dez.

	2p Li-Ne	2p Na-Ar	3s Na-Ar	3p Na-Ar	3d Na-Ar
N	665	235	223	230	5
e	1,7 (-2)	3,9 (-3)	2,6 (-3)	2,8 (-2)	3,7 (-2)
p0	-2,51483 (-1)	-2,74498 (+1)	-2,13962 (+3)	9,59570 (+0)	-2,06053 (+0)
p1	1,51635 (+1)	1,59845 (+0)	3,64541 (-2)	1,35362 (+0)	2,38962 (-1)
p2	3,41680 (-2)	2,29682 (+1)	2,16982 (+3)	-4,06122 (+0)	-4,39221 (-1)
p3	-7,48964 (+0)	-1,61818 (+1)	-2,20916 (+0)	-4,88604 (+0)	
p4	-5,01601 (-2)	-6,61302 (-3)	1,88745 (+0)	-1,77913 (-1)	
p5	-4,37310 (-2)	-3,81924 (-1)	-5,50353 (+2)	-3,62936 (-2)	
p6	6,84644 (-2)	2,28261 (-1)	9,59171 (+0)	-4,44637 (-2)	
p7		-5,38992 (+0)	1,97648 (+0)	6,94410 (-1)	
p8		7,59928 (+0)	1,18832 (+1)	2,57300 (-2)	
p9		-2,66814 (+0)	-5,47336 (+1)	2,70988 (-1)	

Abaixo são apresentados gráficos que ilustram a proximidade entre os expoentes aproximados e os expoentes otimizados.

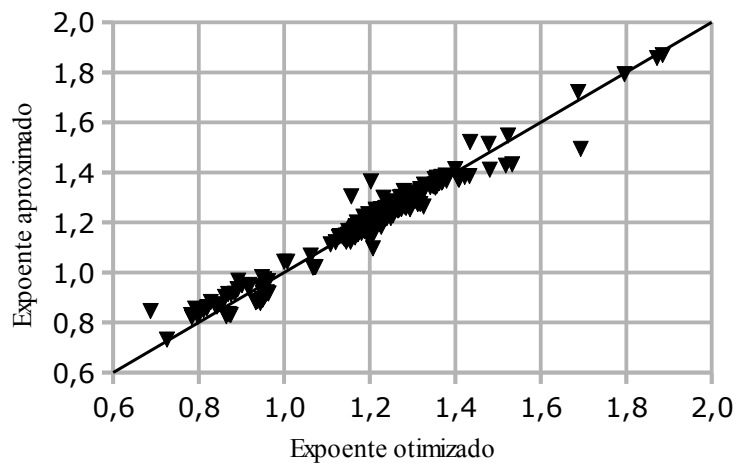


Figura 1. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $1s$ para o período 1, nível HF-AE: valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

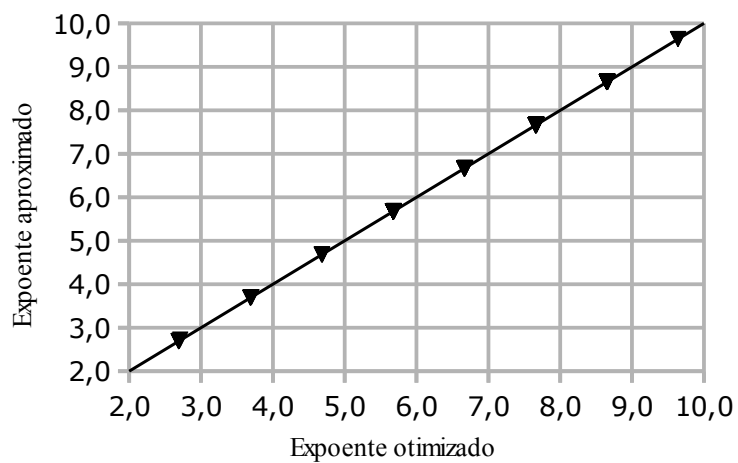


Figura 2. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $1s$ para o período 2, nível HF-AE: valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

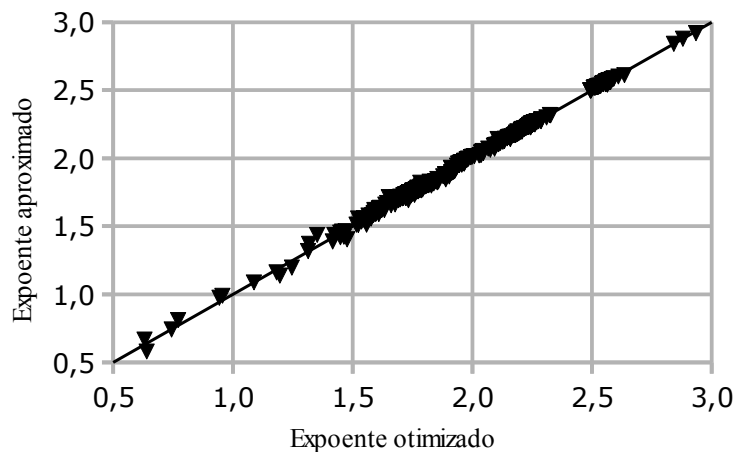


Figura 3. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $2s$ para o período 2, nível HF-AE: valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

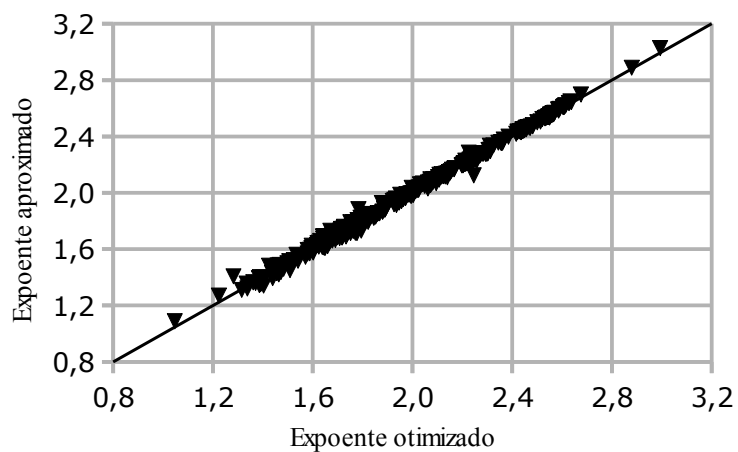


Figura 4. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $2p$ para o período 2, nível HF-AE: valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

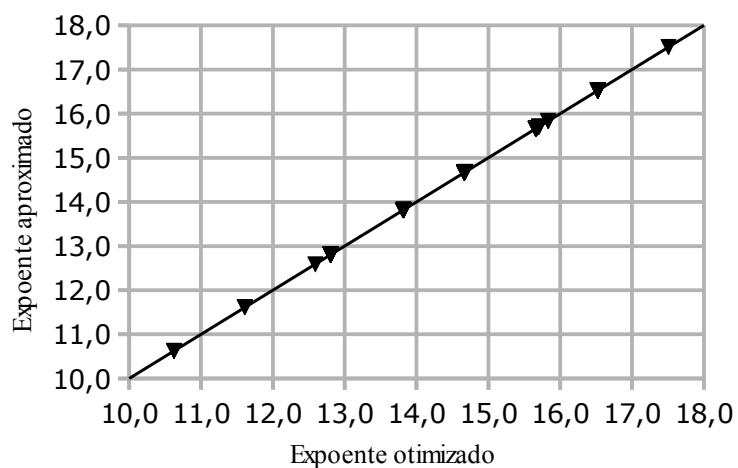


Figura 5. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $1s$ para o período 3, nível HF-AE: valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

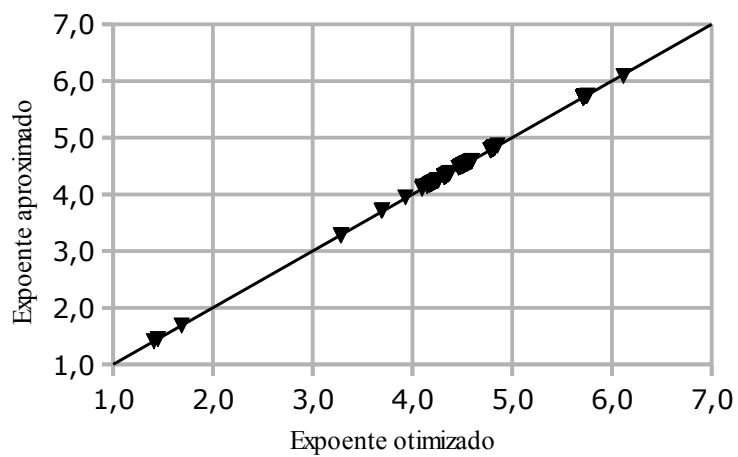


Figura 6. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $2s$ para o período 3, nível HF-AE: valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

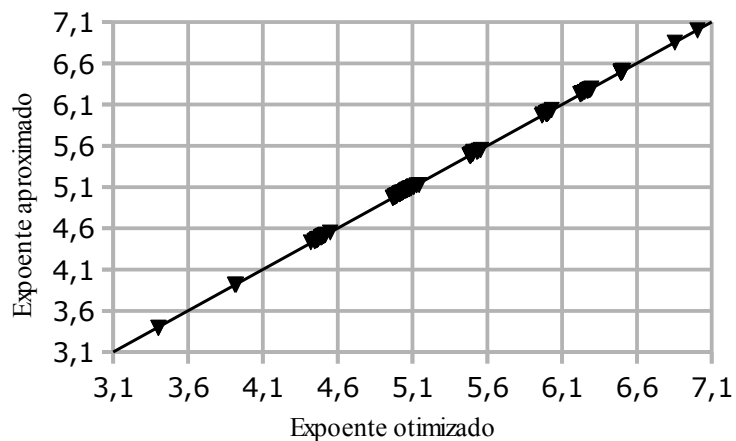


Figura 7. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $2p$ para o período 3, nível HF-AE: valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

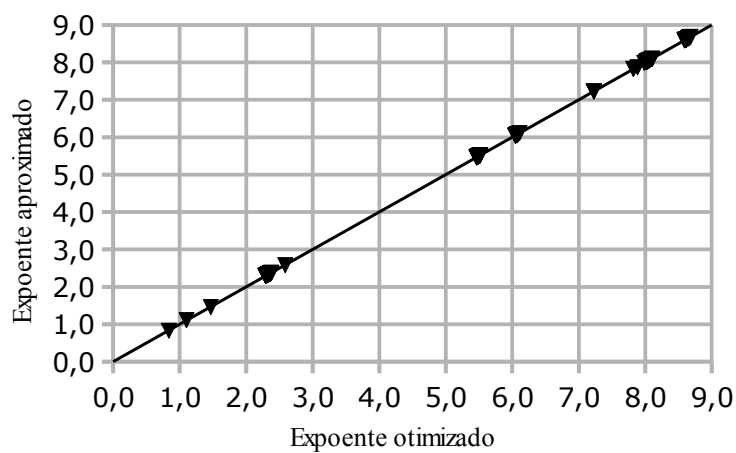


Figura 8. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3s$ para o período 3, nível HF-AE: valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

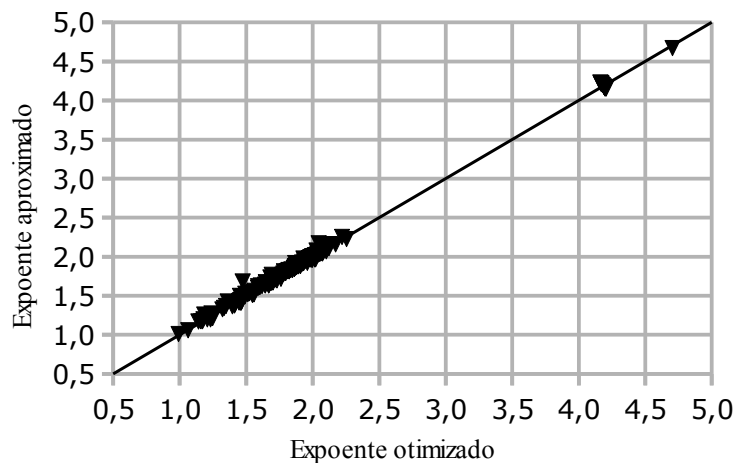


Figura 9. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3p$ para o período 3, nível HF-AE: valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

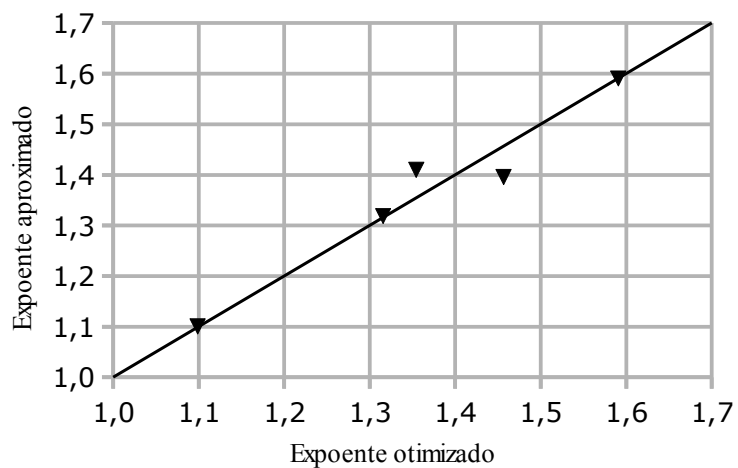


Figura 10. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3d$ para o período 3, nível HF-AE: valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

4.2. FUNÇÕES QUE APROXIMAM OS EXPOENTES VARIACIONALMENTE OTIMIZADOS MP2-ECP, USANDO VARIÁVEIS ESCOLHIDAS DIRETAMENTE.

As funções utilizadas são da forma:

$$\zeta = p_0 + \sum_{i=1}^k p_i x_i \quad \text{Eq. 4.2.1}$$

sendo k o número de variáveis empregadas, x_i , variáveis de população eletrônica, e p_i , parâmetros determinados por regressão linear múltipla.

Uma função foi utilizada para cada orbital de cada conjunto de átomos de cada um dos três primeiros períodos da tabela periódica.

As variáveis x_i estão apresentadas na Tabela XI. Os correspondentes parâmetros p_i , erros RMS e , e números de expoentes dentro do grupo N , estão apresentados na Tabela XII. Por comodidade, omitimos o n em termos como N_{ns} , e introduzimos a notação $N_{ns,AT}$ para termos como P_{nsns} .

Tabela XI. Variáveis de população eletrônica x_i das funções que aproximam os expoentes variacionalmente otimizados MP2-ECP (escolha direta de variáveis).

	1s	2s	2p	3s	3p	3d
x1	Z	Z	Z	Z	Z	Z
x2	N_s	N_s	N_s	N_s	N_s	$N_{d+1,AT}$
x3	$N_{s,AT}$	$N_{s,AT}$	$N_{s,AT}$	$N_{s,AT}$	$N_{s,AT}$	
x4		N_p	N_p	N_p	N_p	
x5		$N_{p,AT}$	$N_{p,AT}$	$N_{p,AT}$	$N_{p,AT}$	

Tabela XII. Parâmetros p_i das funções que aproximam os expoentes variacionalmente otimizados MP2-ECP (escolha direta de variáveis). Também são apresentados os erros RMS e e o número de expoentes empregados N . Os expoentes correspondentes tem como unidade bohr⁻¹. Entre parênteses estão apresentados expoentes de potências de dez.

	1s	2s	2p	3s	3p	3d
N	429	670	662	215	215	5
e	2,9 (-2)	2,0 (-2)	2,0 (-2)	2,3 (-2)	2,6 (-2)	1,4 (-2)
p0	4,59393 (-1)	-3,37031 (-1)	-8,17576 (-1)	-1,69012 (+0)	-2,70679 (+0)	-3,96732 (-1)
p1	1,05074 (+0)	3,68468 (-1)	5,30122 (-1)	2,57696 (-1)	3,20910 (-1)	1,36600 (-1)
p2	-1,38385 (-2)	-1,44334 (-1)	-1,17076 (-1)	-2,67258 (-1)	-1,47483 (-2)	-1,01874 (+0)
p3	-4,38353 (-1)	-2,06307 (-2)	-2,96967 (-2)	9,09936 (-2)	-7,68531 (-2)	
p4		-5,19696 (-2)	1,35742 (-2)	-2,39015 (-2)	-5,21290 (-2)	
p5		-1,96916 (-2)	-2,31173 (-1)	-1,09562 (-2)	-6,60033 (-2)	

Abaixo são apresentados gráficos que ilustram a proximidade entre os expoentes aproximados e os expoentes otimizados.

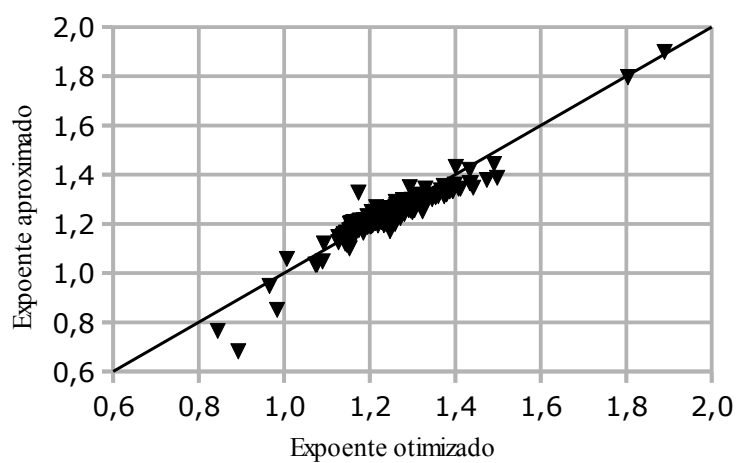


Figura 11. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $1s$, nível MP2-ECP (escolha direta de variáveis): valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹.

A reta identidade também é mostrada.

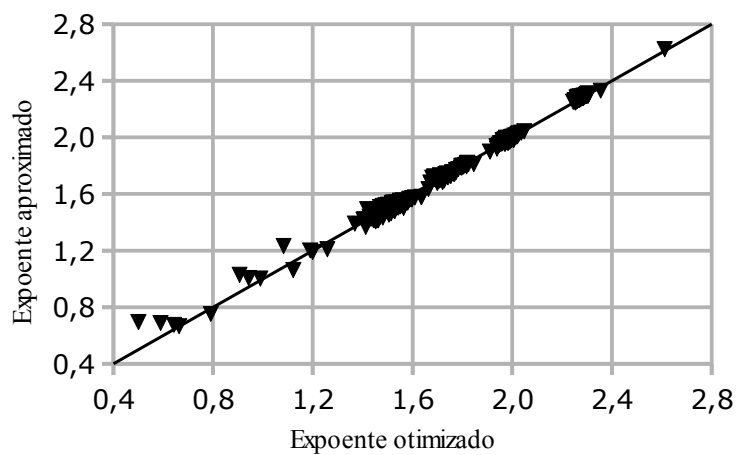


Figura 12. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $2s$, nível MP2-ECP (escolha direta de variáveis): valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹.

A reta identidade também é mostrada.

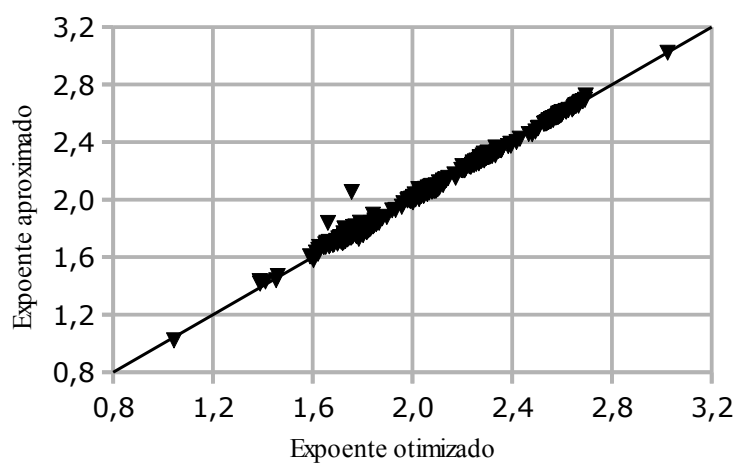


Figura 13. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $2p$, nível MP2-ECP (escolha direta de variáveis): valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

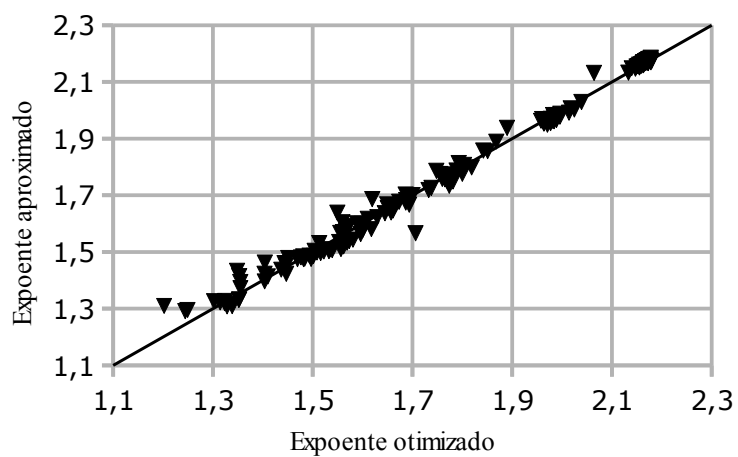


Figura 14. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3s$, nível MP2-ECP (escolha direta de variáveis): valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

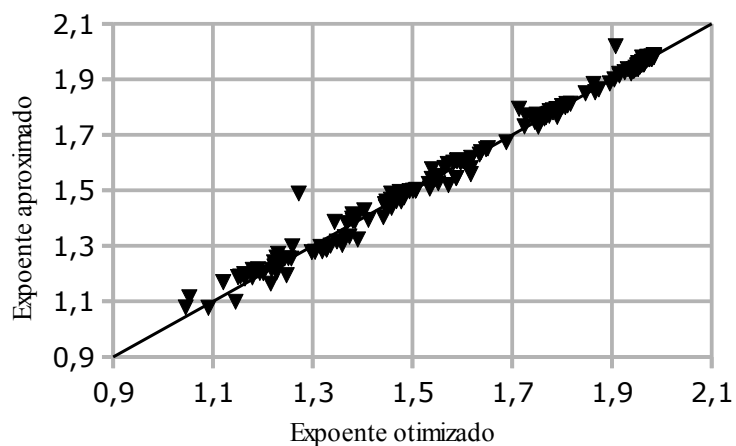


Figura 15. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3p$, nível MP2-ECP (escolha direta de variáveis): valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

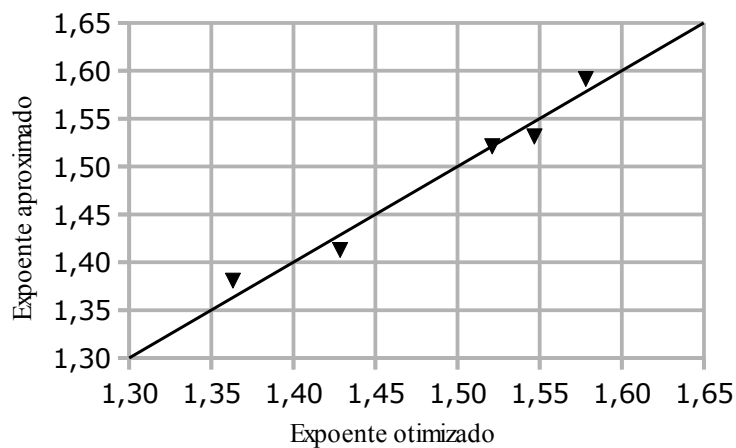


Figura 16. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3d$, nível MP2-ECP (escolha direta de variáveis): valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

4.3. FUNÇÕES QUE APROXIMAM OS EXPOENTES VARIACIONALMENTE OTIMIZADOS MP2-ECP, USANDO VARIÁVEIS ESCOLHIDAS INDIRETAMENTE.

As funções utilizadas são da forma:

$$\zeta = p_0 + \sum_{i=1}^k p_i x_i \quad \text{Eq. 4.3.1}$$

sendo k o número de variáveis empregadas, x_i , variáveis de população eletrônica, e, p_i , parâmetros determinados por regressão linear múltipla.

Uma função foi utilizada para cada orbital de cada conjunto de átomos de cada um dos três primeiros períodos da tabela periódica.

As variáveis x_i estão apresentadas na Tabela XIII. Os correspondentes parâmetros p_i , erros RMS e , e números de expoentes dentro do grupo N , estão apresentados na Tabela XIV. Por comodidade, omitimos o n em termos como N_{ns} , e introduzimos a notação $N_{ns,AT}$ para termos como P_{nsns} .

Tabela XIII. Variáveis de população eletrônica x_i das funções que aproximam os expoentes variacionalmente otimizados MP2-ECP (escolha indireta de variáveis).

	1s	2s	2p	3s	3p	3d
x1	Z	Z	Z	Z	Z	Z
x2	N_s	$N_s N_{p,AT}$	$N_{s,AT}$	N_s	N_p	$N_{d+1,AT}$
x3	N_s^2	$N_{s,AT} N_p$	N_p	N_s^2	$Z N_p$	
x4	$N_s N_{s,AT}$	$N_{s,AT} N_{p,AT}$	$N_{p,AT}$	$N_s N_p$	$Z N_{p,AT}$	
x5	$N_{s,AT}^2$		N_p^2		N_s^2	
x6			$N_p N_{p,AT}$		$N_s N_{p,AT}$	
x7			$N_{p,AT}^2$			

Tabela XIV. Parâmetros p_i das funções que aproximam os expoentes variacionalmente otimizados MP2-ECP (escolha indireta de variáveis). Também são apresentados os erros RMS e e o número de expoentes empregados N . Os expoentes correspondentes tem como unidade bohr⁻¹. Entre parênteses estão apresentados expoentes de potências de dez.

	1s	2s	2p	3s	3p	3d
N	429	670	662	215	215	5
e	2,3 (-2)	1,8 (-2)	1,7 (-2)	1,9 (-2)	2,3 (-2)	1,4 (-2)
p0	7,23668 (-1)	-4,61313 (-1)	-1,12698 (+0)	-1,71966 (+0)	-2,33882 (+0)	-3,96732 (-1)
p1	9,69638 (-1)	3,57026 (-1)	5,42017 (-1)	2,68823 (-1)	2,95920 (-1)	1,36600 (-1)
p2	-7,45465 (-1)	-5,16316 (-2)	-1,01767 (-1)	-4,59965 (-1)	-2,46810 (-1)	-1,01874 (+0)
p3	1,41599 (+0)	-9,06547 (-2)	4,82006 (-1)	1,35585 (-1)	1,62463 (-2)	
p4	-2,69756 (+0)	9,81887 (-2)	-6,61777 (-1)	-2,89781 (-2)	-1,41054 (-2)	
p5	1,44411 (+0)		-2,44079 (-1)		-6,94502 (-2)	
p6			4,24554 (-1)		5,95837 (-2)	
p7			-1,83933 (-1)			

Abaixo são apresentados gráficos que ilustram a proximidade entre os expoentes aproximados e os expoentes otimizados.

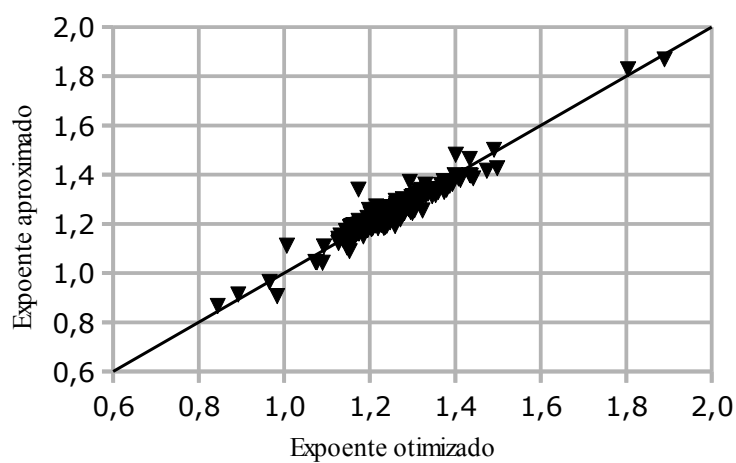


Figura 17. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $1s$, nível MP2-ECP (escolha indireta de variáveis): valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹.

A reta identidade também é mostrada.

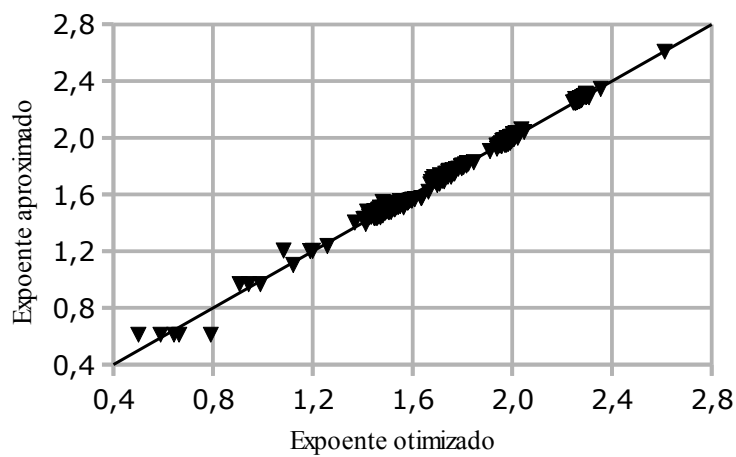


Figura 18. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $2s$, nível MP2-ECP (escolha indireta de variáveis): valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹.

A reta identidade também é mostrada.

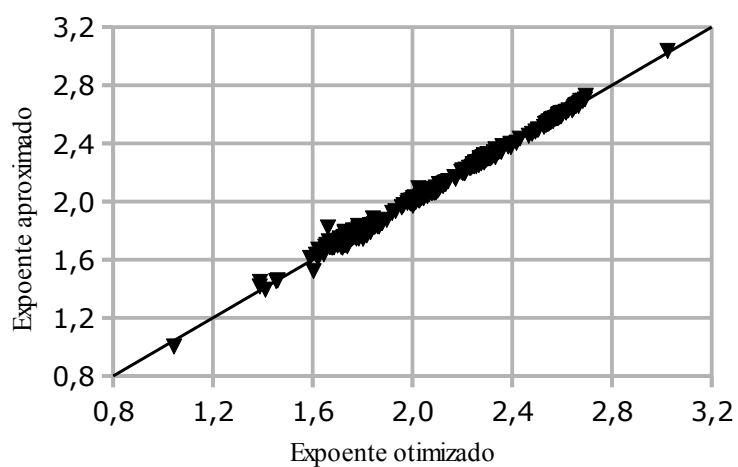


Figura 19. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $2p$, nível MP2-ECP (escolha indireta de variáveis): valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

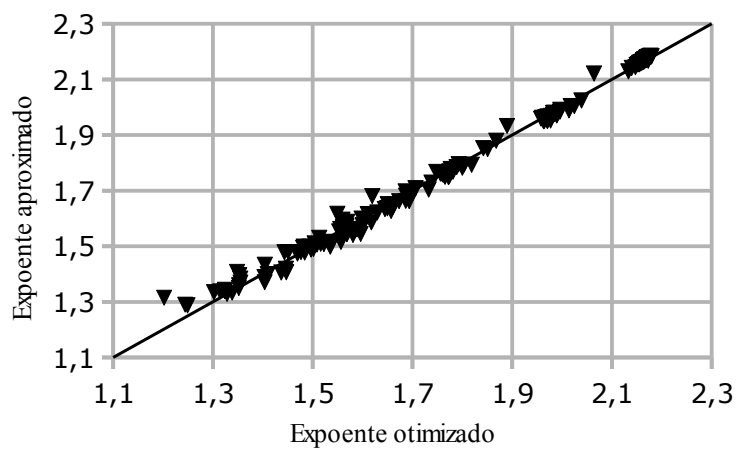


Figura 20. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3s$, nível MP2-ECP (escolha indireta de variáveis): valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

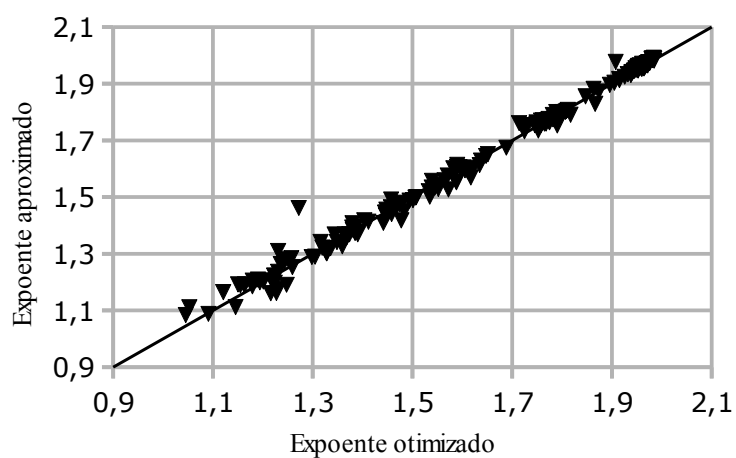


Figura 21. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3p$, nível MP2-ECP (escolha indireta de variáveis): valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

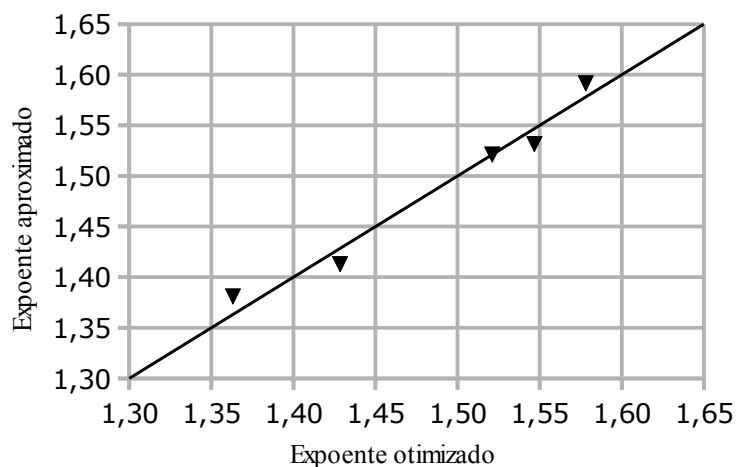


Figura 22. Expoentes de orbitais atômicos tipo-Slater $3d$, nível MP2-ECP (escolha indireta de variáveis): valores aproximados versus otimizados, em bohr⁻¹. A reta identidade também é mostrada.

4.4. DIFERENÇAS DE ENERGIA.

Uma medida de quanto a descrição da estrutura eletrônica piora ao se utilizar um orbital tipo-Slater no lugar da função de onda correta pode ser obtida da seguinte maneira:

- Primeiro, calcula-se a energia das moléculas da etapa 1 da Metodologia com o conjunto de base 6-311G(d,p), com função difusa (++) para ânions, com inclusão de correlação eletrônica (MP2);
- Segundo, calcula-se a energia das moléculas da etapa 1 da Metodologia usando os expoentes variacionalmente otimizados da etapa 2 da Metodologia;
- Por último, calcula-se a média das diferenças absolutas das energias obtidas nos dois passos anteriores.

A etapa 1 visa obter energias que correspondem praticamente às energias corretas, isto é, sem o erro da falta de correlação eletrônica nem o erro de uma função de base ruim.

O resultado obtido, para os expoentes otimizados HF-AE, é 2,02719 Hartree (0,56%). O desvio-padrão correspondente é 1,48707 Hartree (0,40%).

Para os expoentes otimizados MP2-ECP, temos 1,37926 Hartree (3,37%) com desvio-padrão de 1,09451 Hartree (1,05%).

Uma medida de quanto a descrição da estrutura eletrônica piora ao se utilizar os expoentes calculados pelas funções dos dados de população eletrônica no lugar dos expoentes variacionalmente otimizados pode ser obtida da seguinte maneira:

- Primeiro, calcula-se a energia das moléculas da etapa 1 da Metodologia com os expoentes variacionalmente otimizados da etapa 2 da Metodologia;
- Segundo, calcula-se a energia das moléculas da etapa 1 da Metodologia com os expoentes calculados a partir das funções da etapa 4 da Metodologia, que usam os dados de população eletrônica da etapa 3 da Metodologia para aproximar os expoentes variacionalmente otimizados da etapa 2 da Metodologia.
- Por último, calcula-se a média das diferenças absolutas das energias obtidas nos dois passos anteriores.

O resultado obtido, para os expoentes HF-AE, é 2,41900 mHartree (167,78 ppm ~ 0,02%). O desvio-padrão correspondente é 5,19788 mHartree (2682,56 ppm ~ 0,27%).

Para os expoentes MP2-ECP com escolha direta de variáveis, temos 2,71760 mHartree (341,73 ppm ~ 0,03 %) com desvio-padrão de 8,88440 mHartree (2786,90 ppm ~ 0,28%). A média e o desvio-padrão caem para ~ 2,0 e 2,6 mHartree quando são retiradas do cálculo as seguintes espécies: H₂Be, H₃Be⁻, e H₃C₂.

Para a escolha indireta de variáveis temos 2,39333 mHartree (124,63 ppm ~ 0,01%) com desvio-padrão de 10,15190 mHartree (416,01 ppm ~ 0,04%). A média e o desvio-padrão caem para ~ 1,9 e 2,3 mHartree quando é retirada do cálculo a seguinte espécie: OSCl₂.

5. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO.

Como se vê a partir dos dados do capítulo anterior, o erro médio na energia molecular devido ao uso dos expoentes aproximados pelas funções dos dados de população eletrônica para definir os orbitais atômicos é cerca de mil vezes menor que o erro médio na energia molecular devido ao uso da base mínima de orbitais tipo-Slater.

Ou seja, cerca de 99,9% do erro na energia eletrônica molecular de um cálculo com orbitais tipo-Slater usando expoentes aproximados pelas funções dos dados de população eletrônica se deve ao uso dos orbitais tipo-Slater – trata-se do erro que já está presente no cálculo com os expoentes variacionalmente otimizados, o erro que não depende da qualidade das funções que aproximam os expoentes. Apenas cerca de 0,1% do erro na energia eletrônica molecular se deve ao uso dos expoentes aproximados pelas funções dos dados de população eletrônica – trata-se do erro que não está presente no cálculo com os expoentes variacionalmente otimizados, o erro que depende da qualidade das funções que aproximam os expoentes.

Tais resultados já haviam sido observados antes, ¹² mas agora os expoentes utilizados foram muito mais numerosos e correspondendo a ambientes moleculares muito mais variados, o que garante uma correspondente maior confiabilidade e aplicabilidade das funções – isto é, mais átomos, em mais variados ambientes moleculares, podem ser incluídos no método semi-empírico que utilize as funções determinadas no presente trabalho.

Os erros RMS associados às diferenças entre os expoentes aproximados com as funções do capítulo anterior e os expoentes variacionalmente otimizados foram similares aos encontrados na literatura, ¹² cerca de 2×10^{-2} para orbitais de valência e 2×10^{-3} para orbitais de caroço, apesar de terem sido incluídos muitos átomos do hidrogênio ao argônio e muitos ambientes moleculares variados, correspondendo à muitos milhares de expoentes. Em relação ao nosso trabalho anterior, ¹² trata-se da adição de um período inteiro da tabela periódica, e da elevação do número de expoentes em uma ordem de grandeza.

Os cálculos sem ECP apresentaram muitas dificuldades. Houve muita sobreposição entre orbitais internos e externos, o que exigiu o uso de elementos da matriz de densidade correspondentes à interação entre orbitais internos e externos, e também integrais de

sobreposição entre orbitais internos e externos. Isso elevou muito o número de variáveis que poderiam, a princípio, ser exploradas, pois além das variáveis envolvendo elétrons de valência, tiveram que ser empregadas variáveis envolvendo elétrons de caroço, e somente poucas variáveis acabaram sendo exploradas. De qualquer forma, foram obtidos erros RMS similares aos do cálculo com ECP.

Nos cálculos sem ECP, algumas variáveis acabaram tendo forte dependência linear entre si para muitas moléculas, mas não para umas poucas moléculas, e retirar uma destas variáveis eleva muito o erro para essas poucas moléculas. Uma possível solução é incluir as variáveis que não foram exploradas. Outra solução é empregar ECP, o que elimina a necessidade de se trabalhar com as variáveis que envolvem orbitais internos, permitindo explorar todas as variáveis que envolvem elétrons de valência. Essa dependência linear entre variáveis não foi observada nos cálculos com ECP. Nenhuma dessas dificuldades foi observada nos cálculos com ECP.

Também deve ser salientado que as funções correspondentes ao cálculo sem ECP, ao serem empregadas num método semi-empírico, correspondem ao uso de um conjunto de base maior e, portanto, cálculos mais lentos, cuja única vantagem em relação ao uso do ECP é trazer informação sobre o caroço – que, na Química, geralmente não importa.

Outra vantagem do uso de ECP's é o fato deles incluírem correções relativísticas para os elétrons internos dos átomos pesados – justamente onde os efeitos relativísticos são importantes. Isso é essencial, pois os resultados não-corrigidos dados pela equação de Schrödinger diferem muito dos resultados experimentais para átomos pesados, onde os efeitos relativísticos são importantes.

A otimização variacional dos expoentes foi realizada sem e com (MP2) inclusão de correlação eletrônica. No caso MP2, pouca correlação é incluída pois a base utilizada é pequena. Mesmo se a base fosse suficientemente grande, a teoria MP2 não é capaz de incluir toda a correlação eletrônica. Isso não é preocupante pois, como os expoentes determinam apenas uma das várias parcelas da expressão da energia do modelo tipo-HAM, é possível incluir mais correlação eletrônica nas outras parcelas.

Quanto à escolha indireta de variáveis, não é necessário empregar um método estatístico complicado para escolher quais variáveis manter e quais variáveis descartar. A diferença no erro RMS da regressão linear múltipla após a retirada de umas poucas variáveis não deve ser capaz de afetar o desempenho do método semi-empírico onde os resultados serão utilizados.

Quanto às espécies responsáveis pelos elevados desvios-padrão nos erros devido ao uso dos expoentes aproximados, o caso do OSCl_2 (MP2-ECP, escolha indireta de variáveis) é difícil de explicar, pois os expoentes aproximados são muito similares aos otimizados, o que não deveria resultar em uma diferença de energia grande. Para o expoente s do S, por exemplo, temos: 2,02424 (aproximado) e 2,03872 (otimizado). A diferença entre expoentes aproximados e otimizados é similar para os outros expoentes, mas a diferença de energia correspondente é de 192 mHartree! No caso com escolha direta de variáveis, a diferença de energia é de apenas 1 mHartree, com o expoente aproximado s do S igual a 2,02964 (a diferença entre expoentes aproximados e otimizados continua similar para os outros expoentes).

Quanto às outras espécies responsáveis pelos elevados desvios-padrão nos erros devido ao uso dos expoentes aproximados, H_2Be , H_3Be^- , e H_3C_2 , a explicação para os grandes erros na energia (30, 124, e 108 mHartree) é o mau conjunto de valores dos expoentes aproximados em relação aos otimizados. No H_2Be , para o expoente s do H, temos 0,85073 (aproximado) e 0,98321 (otimizado), mas há boa concordância para o expoente s do Be: 1,00556 (aproximado) e 0,94323 (otimizado). Valem resultados similares para as outras moléculas, H_3Be^- , e H_3C_2 , havendo má concordância para os expoentes s do Be e p do C, e boa concordância para os outros expoentes.

Uma possível solução para os problemas apresentados nos dois parágrafos acima é incluir mais ambientes moleculares similares aos das moléculas problemáticas no cálculo. Por similares entende-se similares na relação entre expoente otimizado e dados de população eletrônica.

Os erros médios nas energias moleculares de cerca de 2 Hartree do cálculo com base mínima em relação à base 6-311G obviamente serão compensados pelos outros parâmetros ajustáveis presentes no método semi-empírico que está sendo desenvolvido.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Bartolotti, L. J.; Flurchick, K.; in *Reviews in Computational Chemistry, Volume 7*; Lipkowitz, K. B. (Edt.); Boyd, D. B. (Edt.); VCH: New York, 1996, Chapter 4: An Introduction to Density Functional Theory, p. 187–216.
2. Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A.; *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, S129.
3. Rüdénberg, K.; *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1433.
4. Ayed, O.; Bernard E.; Silvi B.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1986**, *135*, 159.
5. Åsbrink, L.; Fridh, C.; Lindholm, E.; *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 63.
6. Åsbrink, L.; Fridh, C.; Lindholm, E.; *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 69.
7. Åsbrink, L.; Fridh, C.; Lindholm, E.; *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 72.
8. Åsbrink, L.; Fridh, C.; Lindholm, E.; Bruijn, S.; Chong, D. P.; *Phys. Scr.* **1980**, *22*, 475.
9. Åsbrink, L.; *Phys. Scr.* **1983**, *28*, 394.
10. Laschuk, E. F.; *Novo Formalismo Semi-Empírico para Cálculos Químico–Quânticos*, Tese de Doutorado, UFRGS: Porto Alegre, 2005, Capítulo 4: Formalismo Básico, p. 33–54.
11. Laschuk, E. F.; *Novo Formalismo Semi-Empírico para Cálculos Químico–Quânticos*, Tese de Doutorado, UFRGS: Porto Alegre, 2005, Capítulo 7.1: Contribuição à Modelagem de Expoentes Orbitais, p. 74–102.
12. Giacomolli, D. A.; *Modelagem de Expoentes de Orbitais de Slater em Ambientes*

Moleculares, Trabalho de Conclusão de Curso, UFRGS: Porto Alegre, 2009.

13. Bruijn, S.; Chem. Phys. Lett. **1977**, *52*, 76.

14. Åsbrink, L.; Fridh, C.; Lindholm, E.; Bruijn, S.; Chem. Phys. Lett. **1979**, *66*, 411.

15. Lindholm, E.; Åsbrink, L.; Manne, R.; Phys. Scr. **1983**, *28*, 377.

16. Lindholm, E.; Lundqvist, S.; Phys. Scr. **1985**, *32*, 220.

17. Laschuk, E. F.; *Novo Formalismo Semi-Empírico para Cálculos Químico-Quânticos*, Tese de Doutorado, UFRGS: Porto Alegre, 2005, Capítulo 4.2.7: Expressão para a Energia Total, p. 44.

18. Schrödinger, E.; Phys. Rev. **1926**, *28*, 1049.

19. Almlöf, J.; Gropen, O.; in *Reviews in Computational Chemistry, Volume 8*; Lipkowitz, K. B. (Edt.); Boyd, D. B. (Edt.); VCH: New York, 1996, Chapter 4: Relativistic Effects in Chemistry, p. 203–244.

20. Dirac, P. A. M.; Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci. **1928**, *117*, 610.

21. Dirac, P. A. M.; Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci. **1928**, *118*, 351.

22. Echenique, P.; Alonso, J. L.; Mol. Phys. **2007**, *105*, 3057.

23. Feller, D.; Davidson, E. R.; in *Reviews in Computational Chemistry, Volume 1*; Lipkowitz, K. B. (Edt.); Boyd, D. B. (Edt.); John Wiley & Sons, 1990, Chapter 1: Basis Sets for *Ab Initio* Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions, p. 1–43.

24. Møller, C.; Plesset, M. S.; Phys. Rev. **1934**, *46*, 618.

- 25.** Thiel, W.; in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*; Dykstra, C. (Edt.); Frenking, G. (Edt.); Kim, K. S. (Edt.); Scuseria, G. E. (Edt.); Elsevier, 2005, Chapter 21: Semiempirical Quantum-Chemical Methods in Computational Chemistry, p. 559–580.
- 26.** Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M.; Stewart, J. J. P.; *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1101.
- 27.** Zhang, D.; Qu, Z.; Liu, C.; Jiang, Y.; *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 24114.
- 28.** Stewart, J. J. P.; *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1173.
- 29.** McNamara, J. P.; Hillier, I. H.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2362.
- 30.** Foster, M. E.; Sohlberg, K.; *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2153.
- 31.** Foster, M. E.; Sohlberg, K.; *Comp. Theor. Chem.* **2012**, *984*, 9.
- 32.** Rezac, J.; Fanfrlik, J.; Salahub, D.; Hobza, P.; *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 1749.
- 33.** Korth, M.; Pitonak, M.; Rezac, J.; Hobza, P.; *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 344.
- 34.** Korth, M.; *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 3808.
- 35.** Rezac, J.; Hobza, P.; *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *506*, 286.
- 36.** Kapral, R.; Ciccotti, G.; in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*; Dykstra, C. (Edt.); Frenking, G. (Edt.); Kim, K. S. (Edt.); Scuseria, G. E. (Edt.); Elsevier, 2005, Chapter 16: Molecular Dynamics – An Account of its Evolution, p. 425–441.
- 37.** Fanfrlik, J.; Bronowska, A. K.; Rezac, J.; Prenosil, O.; Konvalinka, J.; Hobza, P.; *J. Phys.*

Chem. B **2010**, *114*, 12666.

38. Kolar, M.; Fanfrlik, J.; Hobza, P.; J. Phys. Chem. B **2011**, *115*, 4718.

39. Dobes, P.; Fanfrlik, J.; Rezac, J.; Otyepka, M.; Hobza, P.; J. Comput. Aided Mol. Des. **2011**, *25*, 223.

40. Dobes, P.; Rezac, J.; Fanfrlik, J.; Otyepka, M.; Hobza, P.; J. Phys. Chem. B **2011**, *115*, 8581.

41. Nagy, G.; Gyurcsik, B.; Hoffmann, E. A.; Kortvelyesi, T.; J. Mol. Graphics Model. **2011**, *29*, 928.

42. Sun, W.; Bu, Y.; Wang, Y.; J. Comput. Chem. **2012**, *33*, 490.

43. Koukaras, E. N.; Niaz, S.; Zdetsis, D. A.; Zdetsis, A. D.; Microelectron. Eng. **2012**, *90*, 88.

44. Klamt, A.; Schüürmann, G.; J. Chem. Soc. Perkin Trans. **1993**, *2*, 799.

45. Stewart, J. J. P.; Int. J. Quantum Chem. **1996**, *58*, 133.

46. Olver, F. W. J.; Lozier, D. W.; Boisvert, R. F.; Clark, C. W.; *NIST Handbook of Mathematical Functions*, Cambridge: New York, 2010, Chapter 14.30: Spherical and Spheroidal Harmonics, p. 378–379.

47. Olver, F. W. J.; Lozier, D. W.; Boisvert, R. F.; Clark, C. W.; *NIST Handbook of Mathematical Functions*, Cambridge: New York, 2010, Chapter 18: Orthogonal Polynomials, p. 435–484.

48. Slater, J. C.; Phys. Rev. **1930**, *36*, 57.

49. Koga, T.; Kanayama, K.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **1997**, *30*, 1623.

50. Dehn, J. T.; J. Chem. Phys. **1962**, *37*, 2549.
51. Boys, S. F.; Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci. **1950**, *200*, 542.
52. Oohata, K.; Taketa, H.; Huzinaga, S.; J. Phys. Soc. Japan **1966**, *21*, 2306.
53. Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P.; J. Am. Chem. Soc. **1985**, *107*, 3902.
54. Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P.; J. Am. Chem. Soc. **1993**, *115*, 5348.
55. Stewart, J. J. P.; J. Mol. Model. **2004**, *10*, 155.
56. Stewart J. J. P.; J. Comp. Chem. **1989**, *10*, 209.
57. Stewart J. J. P.; J. Comp. Chem. **1989**, *10*, 221.
58. Stewart J. J. P.; J. Comp. Chem. **1991**, *12*, 320.
59. Hashmall, J. A.; Raynor, S.; J. Am. Chem. Soc. **1977**, *99*, 4894.
60. Bachrach, S. M.; in *Reviews in Computational Chemistry, Volume 5*; Lipkowitz, K. B. (Edt.); Boyd, D. B. (Edt.); VCH: New York, 1994, Chapter 3: Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics, p. 187–216.
61. Longo, R. L.; Int. J. Quantum Chem. **1999**, *75*, 585.
62. Cundari, T. R.; Benson, M. T.; Lutz, M. L.; Sommerer, S. O.; in *Reviews in Computational Chemistry, Volume 8*; Lipkowitz, K. B. (Edt.); Boyd, D. B. (Edt.); VCH: New York, 1996, Chapter 3: Effective Core Potential Approaches to the Chemistry of the Heavier Elements, p. 145–202.

63. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; *Gaussian 98, Revision A.9*, Gaussian: Pittsburgh, 1998.

64. Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026.

65. Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G.; *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612.

66. Cundari, T. R.; Stevens, W. J.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555.

67. Oracle, *Open Office 3.2.1, Build 9502*, 2010.

7. LISTA DE MOLÉCULAS UTILIZADAS.

Nº de Série	Fórmula	Identificação	2S+1
1	H ⁻	Hidreto	1
2	H	Hidrogênio atômico	2
3	HHe ⁺	Hélio protonado	1
4	[HHe ₂] ⁺	HeHHe ⁺	1
5	HLi	Hidreto de lítio	1
6	HBe ⁺	Berílio protonado	1
7	HC	Metino	2
8	HCN	Cianeto de hidrogênio	1
9	HCNO	Isocianato de hidrogênio	1
10	HCNS	Isotiocianato de hidrogênio	1
11	HCO ⁺	[HCO] ⁺	1
12	[HCO ₂] ⁻	Ânion formato	1
13	HCFCl ₂	Diclorofluormetano	1
14	[HCF ₂] ⁺	[CHF ₂] ⁺	1
15	HCF ₂ Cl	Clorodifluormetano	1
16	HCF ₃	Trifluormetano	1
17	[HCF ₃] ⁺	[CHF ₃] ⁺	2
18	HCP	HCP	1
19	HCCl	HCCl	1
20	HCCL ₃	Clorofórmio	1
21	HC ₂ O ₂ F ₃	Trifluoracetato de hidrogênio	1
22	HC ₂ F ₃	Trifluoreteno	1
23	HC ₂ Cl	Cloroacetileno	1
24	HC ₂ Cl ₃	Tricloroetileno	1
25	HC ₆ F ₅	Pentafluorbenzeno	1
26	HNO ₂	Nitrito de hidrogênio	1
27	HNO ₃	Nitrato de hidrogênio	1
28	HN ₃	Azida de hidrogênio	1
29	HO ⁻	Ânion hidroxila	1
30	HO	Radical hidroxila	2
31	HOF	HOF	1
32	HOAl ⁻ <Al-OH>	[Al-OH] ⁻	2
33	HOAl <Al-OH>	Al-OH	1
34	HOAl ⁺ <Al-OH>	[Al-OH] ⁺	2
35	HOAl <H-Al=O>	H-Al=O	1
36	HOCl	Hipoclorito de hidrogênio	1
37	HO ₂ Al	AlO ₂ H	1
38	HF	Fluoreto de hidrogênio	1
39	HFCl ⁻	[FHCI] ⁻	1
40	[HF ₂] ⁻	FHF ⁻	1
41	HF ₃ Si	SiHF ₃	1

Nº de Série	Fórmula	Identificação	2S+1
42	HNe ⁺	Neônio protonado	1
43	HA1	AlH	1
44	HSi	SiH	2
45	HSiCl ₃	SiHCl ₃	1
46	HP	PH	1
47	HCl	Cloreto de hidrogênio	1
48	[HCl ₂] ⁻	HCl ₂	1
49	H ₂	Hidrogênio molecular	1
50	H ₂ Li ⁻	[LiH ₂] ⁻	1
51	H ₂ Be	Hidreto de berílio	1
52	H ₂ B ⁺	[BH ₂] ⁺	1
53	H ₂ C <singlete>	Metileno singlete	1
54	H ₂ C <triplete>	Metileno triplete	3
55	H ₂ CN ₂	N=N=CH ₂	1
56	H ₂ CN ₂ O ₄	Dinitrosometano	1
57	H ₂ CN ₄	Tetrazol	1
58	H ₂ CO <aldeído>	Formaldeído	1
59	H ₂ CO <cis-HCOH>	cis-Hidroximetileno	1
60	H ₂ CO <trans-HCOH>	trans-Hidroximetileno	1
61	H ₂ CO ₂	Formato de hidrogênio	1
62	H ₂ CF ⁺	[CH ₂ F] ⁺	1
63	H ₂ CF ₂	Difluormetano	1
64	[H ₂ CF ₂] ⁺	[CH ₂ F ₂] ⁺	2
65	H ₂ CCl ₂	Diclorometano	1
66	H ₂ C ₂	Acetileno	1
67	H ₂ C ₂ O <alceno>	Ceteno	1
68	H ₂ C ₂ O <alcino>	Hidroxiacetileno	1
69	H ₂ C ₂ O ₂ <cis-glioxal>	cis-Glioxal	1
70	H ₂ C ₂ O ₂ <trans-glioxal>	trans-Glioxal	1
71	H ₂ C ₂ O ₄	Oxalato de hidrogênio	1
72	H ₂ C ₂ F ₂	gem-Difluoreteno	1
73	H ₂ C ₂ F ₃	CF ₃ CH ₂	2
74	[H ₂ C ₂ F ₃] ⁺	[FCH ₂ CF ₂] ⁺	1
75	H ₂ C ₂ Cl ₂ <cis>	cis-Dicloroeteno	1
76	H ₂ C ₂ Cl ₂ <gem>	gem-Dicloroeteno	1
77	H ₂ C ₂ Cl ₂ <trans>	trans-Dicloroeteno	1
78	H ₂ C ₄ O ₃	Anidrido maléico	1
79	H ₂ N ⁻	Amideto	1
80	H ₂ N ₂	Diazeno	1
81	H ₂ O	Água	1
82	H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio	1
83	H ₂ F ⁺	Fluoreto de hidrogênio protonado	1
84	H ₂ F ₂ Si	SiH ₂ F ₂	1
85	H ₂ Si <singlete>	SiH ₂ singlete	1

Nº de Série	Fórmula	Identificação	2S+1
86	H ₂ Si <tripleto>	SiH ₂ tripleto	3
87	H ₂ SiCl ₂	SiH ₂ Cl ₂	1
88	H ₂ P ⁻	[PH ₂] ⁻	1
89	H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio	1
90	H ₂ S ₂	Dissulfeto de hidrogênio	1
91	[H ₃] ⁺	Hidrogênio molecular protonado	1
92	H ₃ LiC	Metil-lítio	1
93	H ₃ LiN ⁺	[LiNH ₃] ⁺	1
94	H ₃ Be ⁻	[BeH ₃] ⁻	1
95	H ₃ B	Borano	1
96	H ₃ C ⁻	Ânion metila	1
97	H ₃ C	Radical metila	2
98	H ₃ C ⁺	Cátion metila	1
99	H ₃ CNO ₂ <amida>	Formamida	1
100	H ₃ CNO ₂ <nitrito>	Nitrito de metila	1
101	H ₃ CNO ₂ <nitro>	Nitrometano	1
102	H ₃ CO ⁻	Metóxido	1
103	H ₃ CO ⁺	Formaldeído protonado	1
104	H ₃ CF	Fluoreto de metila	1
105	H ₃ CF ₃ Si	Metiltrifluorsilano	1
106	H ₃ CSiCl ₃	Metiltriclorosilano	1
107	H ₃ CCl	Cloreto de metila	1
108	H ₃ C ₂	Radical vinila	2
109	H ₃ C ₂ N <isocianeto>	Isocianeto de metila	1
110	H ₃ C ₂ N <nitrila>	Acetonitrila	1
111	H ₃ C ₂ NS <isotiocianato>	Isotiocianato de metila	1
112	H ₃ C ₂ NS <tiocianato>	Tiocianato de metila	1
113	[H ₃ C ₂ O ₂] ⁻	Acetato	1
114	H ₃ C ₂ F	Fluoretileno	1
115	[H ₃ C ₂ F ₂] ⁺	[MeCF ₂] ⁺	1
116	H ₃ C ₂ F ₃	1,1,1-Trifluoretano	1
117	H ₃ C ₂ Cl	Cloroetileno	1
118	H ₃ C ₂ Cl ₃	1,1,1-Tricloroetano	1
119	[H ₃ C ₃] ⁺ <alceno>	Cátion ciclopropenila	1
120	[H ₃ C ₃] ⁺ <alcino>	Propino desprotonado	1
121	H ₃ C ₃ N	Acrilonitrila	1
122	H ₃ N	Amônia	1
123	H ₃ O ⁺	Água protonada	1
124	H ₃ FSi	SiH ₃ F	1
125	H ₃ Al	AlH ₃	1
126	H ₃ Si ⁻	[SiH ₃] ⁻	1
127	H ₃ Si	SiH ₃	2
128	H ₃ Si ⁺	[SiH ₃] ⁺	1

Nº de Série	Fórmula	Identificação	2S+1
129	H ₃ SiCl	SiH ₃ Cl	1
130	H ₃ P	Fosfina	1
131	H ₄ B ⁻	[BH ₄] ⁻	1
132	H ₄ C	Metano	1
133	H ₄ CN ⁺	[CH ₂ NH ₂] ⁺	1
134	H ₄ CO	Metanol	1
135	H ₄ CS	MeSH	1
136	H ₄ C ₂ <alceno>	Etileno	1
137	[H ₄ C ₂] ⁺ <cátion radicalar>	Cátion radicalar etileno	2
138	H ₄ C ₂ <MeCH>	Metilmetileno	1
139	H ₄ C ₂ N ₃ O ₆	1,1,1-Trinitroetano	1
140	H ₄ C ₂ OS	Tiolacetato de hidrogênio	1
141	H ₄ C ₂ O ₂ <ácido>	Acetato de hidrogênio	1
142	H ₄ C ₂ O ₂ <éster>	Formato de metila	1
143	H ₄ C ₂ F ⁺	[MeCHF] ⁺	1
144	H ₄ C ₂ F ₂	1,1-Difluoretano	1
145	H ₄ C ₂ S	Tiirano	1
146	H ₄ C ₄ O	Furano	1
147	H ₄ C ₆ F ₂ <o>	o-Difluorbenzeno	1
148	H ₄ C ₆ F ₂ <m>	m-Difluorbenzeno	1
149	H ₄ C ₆ F ₂ <p>	p-Difluorbenzeno	1
150	H ₄ C ₆ Cl ₂ <o>	o-Diclorobenzeno	1
151	H ₄ C ₆ Cl ₂ <p>	p-Diclorobenzeno	1
152	H ₄ N ⁺	Amônio	1
153	H ₄ N ₂	Hidrazina	1
154	H ₄ Si	Silano	1
155	H ₄ P ₂	H ₂ PPH ₂	1
156	H ₅ LiC ₆	Fenil-lítio	1
157	H ₅ CN	Metilamina	1
158	H ₅ CAI	MeAlH ₂	1
159	H ₅ CP	Metilfosfina	1
160	H ₅ C ₂	Radical etila	2
161	[H ₅ C ₂] ⁺	Cátion etila	1
162	H ₅ C ₂ O ⁻	Etóxido	1
163	H ₅ C ₂ F	Fluoretano	1
164	H ₅ C ₂ Cl	Cloroetano	1
165	[H ₅ C ₃] ⁺ <ciclo>	Cátion radicalar ciclopropila	1
166	[H ₅ C ₃] ⁺ <linear>	Cátion radicalar alila	1
167	H ₅ C ₄ N	Pirrol	1
168	[H ₅ C ₅] ⁻	Ciclopentadienila	1
169	H ₅ C ₅ N	Piridina	1
170	H ₅ C ₆ NO ₂	Nitrobenzeno	1
171	H ₅ C ₆ O ⁻	Fenolato	1
172	H ₅ C ₆ F	Fluorbenzeno	1

Nº de Série	Fórmula	Identificação	2S+1
173	H ₅ C ₆ Cl	Clorobenzeno	1
174	H ₅ C ₇ N	Cianeto de fenila	1
175	[H ₅ O ₂] ⁺	[H ₂ O-H-OH ₂] ⁺	1
176	H ₆ B ₂	Diborano	1
177	H ₆ CN ₂	Metilhidrazina	1
178	H ₆ CSi	Metilsilano	1
179	H ₆ C ₂	Etano	1
180	H ₆ C ₂ Si	Vinilsilano	1
181	H ₆ C ₂ S <sulfeto>	Dimetil sulfeto	1
182	H ₆ C ₂ S <tiol>	Tioetanol	1
183	H ₆ C ₂ S ₂ <dissulfeto>	Dimetil dissulfeto	1
184	H ₆ C ₂ S ₂ <ditiol>	HSCH ₂ CH ₂ SH	1
185	H ₆ C ₃ O <aldeído>	Propanal	1
186	H ₆ C ₃ O <cetona>	Acetona	1
187	H ₆ C ₃ O ₂ <ácido>	Propionato de hidrogênio	1
188	H ₆ C ₃ O ₂ <éster>	Formato de etila	1
189	H ₆ C ₄ O ₂	Diacetil	1
190	H ₆ C ₄ O ₃	Anidrido acético	1
191	H ₆ C ₆	Benzeno	1
192	H ₆ C ₆ O	Fenol	1
193	H ₆ C ₆ S	Tiofenol	1
194	H ₆ C ₇ O ₂	Benzoato de hidrogênio	1
195	H ₆ Si ₂	Dissilano	1
196	H ₇ C ₂ N	Dimetilamina	1
197	H ₇ C ₂ Al	Me ₂ AlH	1
198	H ₇ C ₂ P	Dimetilfosfina	1
199	H ₇ C ₃	Radical isopropila	2
200	[H ₇ C ₃] ⁺ <n>	Cátion radicalar n-propila	1
201	[H ₇ C ₃] ⁺ <iso>	Cátion isopropila	1
202	H ₇ C ₆ N	Anilina	1
203	H ₈ C ₂ N ₂ <1,1>	1,1-Dimetilhidrazina	1
204	H ₈ C ₂ N ₂ <1,2>	1,2-Dimetilhidrazina	1
205	H ₈ C ₂ Si	Dimetilsilano	1
206	H ₈ C ₃	Propano	1
207	H ₈ C ₃ O ₂	Dimetóximetano	1
208	H ₈ C ₄	Ciclobutano	1
209	H ₈ C ₄ O	Tetrahidrofurano	1
210	H ₈ C ₅ O ₂	Acetilacetona	1
211	H ₈ Si ₃	H ₃ SiSiH ₂ SiH ₃	1
212	H ₉ C ₃ N	Trimetilamina	1
213	H ₉ C ₃ Al	AlMe ₃	1
214	H ₉ C ₃ P	Trimetilfosfina	1
215	H ₉ C ₄ N	Pirrolidina	1
216	H ₁₀ C ₄ O ₂	Dietilperóxido	1
217	H ₁₀ C ₅	Ciclopentano	1

Nº de Série	Fórmula	Identificação	2S+1
218	[H ₁₂ BC ₄] ⁻	Tetrametilborato	1
219	H ₁₂ C ₄ Si	Tetrametilsilano	1
220	H ₁₂ C ₅	Neopentano	1
221	H ₁₂ C ₆	Ciclohexano	1
222	He	Hélio	1
223	HeF ⁺	HeF ⁺	1
224	Li	Lítio	2
225	Li ⁺	Cátion lítio	1
226	Be	Berílio atômico	1
227	Be ⁺	Cátion berílio	2
228	CN ⁻	Cianeto	1
229	CNO	CNO	2
230	CNF	Fluoreto de cianogênio	1
231	CNCl	Cloreto de cianogênio	1
232	CN ₄ O ₈	Tetranitrometano	1
233	CO	Monóxido de carbono	1
234	COF	COF	2
235	COFCl	COFCl	1
236	COF ₂	COF ₂	1
237	COF ₄	C(OF)F ₃	1
238	COS	S=C=O	1
239	COCl	COCl	2
240	COCl ₂	Fosgênio	1
241	CO ₂	Dióxido de carbono	1
242	CF	CF	2
243	CF ₂	CF ₂	1
244	CF ₂ Cl ₂	Diclorodifluormetano	1
245	[CF ₃] ⁻	[CF ₃] ⁻	1
246	CF ₃	CF ₃	2
247	[CF ₃] ⁺	[CF ₃] ⁺	1
248	CF ₃ Cl	Clorotrifluormetano	1
249	CF ₄	Tetrafluormetano	1
250	CP	CP	2
251	CS	Monossulfeto de carbono	1
252	CS ₂	Dissulfeto de carbono	1
253	CCl	CCl	2
254	CCl ₂	CCl ₂	1
255	CCl ₃	CCl ₃	2
256	CCl ₄	Tetracloroeto de carbono	1
257	C ₂ NF ₃	Trifluoracetnitrila	1
258	C ₂ N ₂	Cianogênio	1
259	C ₂ N ₂ S ₂ <NCSSCN>	NCSSCN	1
260	C ₂ N ₂ S ₂ <S=S(CN) ₂ >	S=S(CN) ₂	1
261	C ₂ F ₂	Difluoracetileno	1

Nº de Série	Fórmula	Identificação	2S+1
262	$[C_2F_2]^+$	$[FCCF]^+$	2
263	C_2F_4	Tetrafluoretileno	1
264	C_2F_6	Hexafluoretano	1
265	C_2Cl_4	Tetracloroetileno	1
266	C_2Cl_6	Hexacloroetano	1
267	C_3	Carbono trímico	1
268	C_3O_2	C_3O_2	1
269	C_4N_2	Dicianoacetileno	1
270	C_4F_8	Perfluorciclobutano	1
271	C_6F_6	Hexafluorbenzeno	1
272	C_6Cl_6	Hexaclorobenzeno	1
273	NO^+	NO^+	1
274	NOF	Fluoreto de nitrosila	1
275	NOCl	Cloreto de nitrosila	1
276	$[NO_2]^-$	Nitrito	1
277	NO_2	Dióxido de nitrogênio	2
278	$[NO_2]^+$	Nitrônio	1
279	$[NO_3]^-$	Ânion nitrato	1
280	NO_3	Radical nitrato	2
281	$[NF_2]^-$	$[NF_2]^-$	1
282	NF_2	NF_2	2
283	NF_3	Trifluoreto de nitrogênio	1
284	NAI	Nitreto de alumínio	1
285	NP	PN	1
286	NCl_3	Cloreto de nitrogênio	1
287	N_2	Nitrogênio	1
288	N_2O	Monóxido de nitrogênio	1
289	N_2O_3	Trióxido de dinitrogênio	1
290	N_2O_4	Tetraóxido de dinitrogênio	1
291	N_2O_5	Pentaóxido de dinitrogênio	1
292	N_2F_2	N_2F_2	1
293	N_2F_4	N_2F_4	1
294	$[N_3]^-$	Azida	1
295	OF	OF	2
296	OFAI	AlOF	1
297	OFP	POF	1
298	OF_2	OF_2	1
299	OF_2Al^-	$[AlOF_2]^-$	1
300	OF_2Al	$AlOF_2$	2
301	OF_2Si	$SiOF_2$	1
302	OAl^-	AlO^-	1
303	OAl^+	AlO^+	1
304	$OAlCl$	$AlOCl$	1
305	OAl_2	Al_2O	1

Nº de Série	Fórmula	Identificação	2S+1
306	OSiCl	SiOCl	2
307	OSiCl ₂	SiOCl ₂	1
308	OP	PO	2
309	OPCl	POCl	1
310	OPCl ₃	Cloreto de fosforila	1
311	OS	SO	3
312	OSCl ₂	Cloreto de tionila	1
313	OCl ₂	Cl ₂ O	1
314	O ₂ <singlete>	Oxigênio singlete	1
315	O ₂ <triplete>	Oxigênio triplete	3
316	O ₂ Al ⁻	[AlO ₂] ⁻	1
317	O ₂ Al	AlO ₂	2
318	O ₂ Al ⁺	[AlO ₂] ⁺	1
319	O ₂ Al ₂	Al ₂ O ₂	1
320	O ₂ Si	Dióxido de silício	1
321	O ₃	Ozônio	1
322	O ₃ Cl ⁻	Clorato	1
323	[O ₄ Si] ⁴⁻	[SiO ₄] ⁴⁻	1
324	F ⁻	Fluoreto	1
325	F	Flúor atômico	2
326	FAI	AlF	1
327	FAI ⁺	AlF ⁺	2
328	FAICl	AlCl	2
329	FAICl ₂	AlCl ₂	1
330	FSi	SiF	2
331	FP	PF	1
332	FS	SF	2
333	FCl	ClF	1
334	F ₂	Flúor molecular	1
335	F ₂ Al ⁻	[AlF ₂] ⁻	1
336	F ₂ Al	AlF ₂	2
337	F ₂ Al ⁺	[AlF ₂] ⁺	1
338	F ₂ AlCl	AlF ₂ Cl	1
339	F ₂ Si	SiF ₂	1
340	F ₂ P	PF ₂	2
341	F ₂ S	SF ₂	1
342	F ₂ S ₂ <FSSF>	FSSF	1
343	F ₂ S ₂ <S=SF ₂ >	S=SF ₂	1
344	F ₃ Al	Trifluoreto de alumínio	1
345	F ₃ Si	SiF ₃	2
346	F ₄ Al ⁻	[AlF ₄] ⁻	1
347	F ₄ Si	Fluoreto de silício	1
348	F ₅ P	Pentafluoreto de fósforo	1
349	F ₆ Al ₂	Dímero de AlF ₃	1

Nº de Série	Fórmula	Identificação	2S+1
350	F ₆ Si ₂	Perfluordissilano	1
351	F ₆ S	Hexafluoreto de enxofre	1
352	Ne	Neônio	1
353	Na	Sódio atômico	2
354	Na ⁺	Cátion sódio	1
355	Mg	Magnésio atômico	1
356	[Mg] ²⁺	Cátion magnésio	1
357	Al ⁺	Al ⁺	1
358	AlCl	AlCl	1
359	AlCl ⁺	AlCl ⁺	2
360	[AlCl ₂] ⁻	[AlCl ₂] ⁻	1
361	AlCl ₂	AlCl ₂	2
362	[AlCl ₂] ⁺	[AlCl ₂] ⁺	1
363	AlCl ₃	Tricloreto de alumínio	1
364	Al ₂	Dímero de alumínio	1
365	Al ₂ Cl ₆	Dímero de AlCl ₃	1
366	SiCl	SiCl	2
367	SiCl ₂	SiCl ₂	1
368	SiCl ₃	SiCl ₃	2
369	SiCl ₄	Tetraclorosilano	1
370	Si ₂	Dímero de silício	1
371	Si ₂ Cl ₆	Perclorodissilano	1
372	Si ₃	Trímero de silício	1
373	PSCl ₃	Cloreto de tiofosforila	1
374	PCl	PCl	1
375	PCl ₂	PCl ₂	2
376	PCl ₃	Tricloreto de fósforo	1
377	PCl ₅	Pentacloro de fósforo	1
378	P ₂	Dímero de fósforo	1
379	P ₄	Fósforo branco	1
380	S ⁻	S ⁻	2
381	[S] ²⁻	Sulfeto	1
382	SCL ₂	Dicloromonossulfano	1
383	S ₂	Dímero de enxofre	1
384	S ₂ Cl ₂ <ClSSCl>	Diclorodissulfano	1
385	S ₂ Cl ₂ <S=SCl ₂ >	S=SCl ₂	1
386	Cl ⁻	Cloreto	1
387	Cl	Cloro atômico	2
388	Cl ₂	Cloro molecular	1
389	Ar	Argônio	1