



Novas Eficiências de Blindagem de Slater

Diego de Assis Giacomolli
Paolo Roberto Livotto (Orientador)



Objetivo

Propor funções do número atômico e de variáveis de população eletrônica, dependentes de parâmetros ajustáveis, que reproduzam expoentes otimizados de orbitais de Slater.

Introdução

O método de Hartree-Fock [1] aproxima soluções da equação de Schrödinger. [2]

Como funções de base podem ser utilizados os orbitais de Slater, [3] inspirados nos orbitais hidrogenóides.

As eficiências de blindagem presentes na definição dos expoentes dos orbitais de Slater podem ser representadas por funções que dependem de parâmetros ajustáveis, como empregado no método HAM/3. [4]

Laschuk [5] propôs funções para representar expoentes de orbitais de Slater (e, implicitamente, as eficiências de blindagem) que, comparadas com as funções do método HAM/3, são mais flexíveis, independem da determinação de dados experimentais para a introdução de novos átomos, apresentam menores erros para as energias moleculares, e se aplicam a um número muito maior de átomos.

O trabalho de Laschuk foi expandido. Mais variáveis foram exploradas e mais átomos foram incluídos. A otimização dos expoentes dos orbitais de Slater foi realizada não apenas de forma não-correlacionada e sem funções de polarização (HF), mas também de forma correlacionada (MP2) [6] com (MP2p) e sem (MP2) funções de polarização.

Foi seguido o método proposto por Laschuk para a obtenção dos expoentes dos orbitais de Slater. Os orbitais de Slater foram aproximados por uma expansão STO-8G. [7] Os cálculos quânticos foram realizados no Gaussian 98. [8]

Metodologia

Em um conjunto de espécies mono- e poli-atômicas, foram determinados os expoentes otimizados dos orbitais de Slater para cada átomo em cada espécie. Os expoentes foram modelados por funções, dotadas de parâmetros ajustáveis, cujas variáveis envolvem o número atômico e dados de população eletrônica, pelo método dos mínimos quadráticos.

Resultados

Foram obtidas funções que reproduzem os expoentes otimizados dos orbitais de Slater, seus parâmetros, e suas variáveis. [9]

O erro médio na energia molecular usando orbitais de Slater com os expoentes obtidos a

partir dessas funções vs. os expoentes otimizados foi de

- 0,050 eV (otimização HF)
- 0,046 eV (otimização MP2)
- 0,117 eV (otimização MP2p)

Para os três conjuntos de expoentes otimizados vs. os expoentes otimizados com correlação e polarização, temos os seguintes erros

- 8,294 eV (otimização HF)
- 5,970 eV (otimização MP2)
- 0,000 eV (otimização MP2p)

Conclusão

Foi possível utilizar o procedimento de Laschuk em conjunto com otimizações mais refinadas dos expoentes dos orbitais de Slater, incluindo correlação eletrônica com ou sem o uso de funções de polarização.

Também foi possível adicionar novos átomos (Na, Mg, Ar) ao método.

Futuro

As funções obtidas podem ser utilizadas num método iterativo para determinar orbitais de Slater.

Dados valores iniciais para os expoentes, calcula-se dados de população eletrônica, usa-se esses dados nas funções obtidas nesse trabalho para obter novos expoentes, etc..

Referências

1. C. Roothaan: Rev. Mod. Phys. 23 (2) 69-89 (1951); J. Pople & R. Nesbet: J. Chem. Phys. 22 (3) 571-572 (1954).
2. E. Schrödinger: Phys. Rev. 28 (6) 1049-1070 (1926).
3. J. Slater: Phys. Rev. 36 (1) 57-64 (1930).
4. L. Åsbrink, C. Fridh, & E. Lindholm: Phys. Scr. 22 (5) 475-482 (1980).
5. E. Laschuk, Novo Formalismo Semi-Empírico para Cálculos Químico-Quânticos, Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2005, p 74-102.
6. C. Møller & M. Plesset: Phys. Rev. 46 (7) 618-622 (1934).
7. K. Oohata, H. Taketa, & S. Huzinaga: J. Phys. Soc. Jpn. 21 (11) 2306-2313 (1966).
8. M. Frisch et al., Gaussian 98, Revision A9, 1998.
9. D. Giacomolli, Modelagem de Expoentes de Orbitais de Slater em Ambientes Moleculares, Trabalho de Conclusão de Curso, UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2009, p. 9-29.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e à UFRGS pelo apoio ao projeto.