

O método de Hartree-Fock [1] aproxima soluções da equação de Schrödinger. [2] Como funções de base podem ser utilizados os orbitais de Slater, (OS) [3] inspirados nos orbitais hidrogenóides.

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

Laschuk [5] propôs funções para representar os EOS (e, implicitamente, as EB) que, comparadas com as funções do método HAM/3, são mais flexíveis, independem de dados experimentais, 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 EOS (OEOS) foi realizada não apenas de forma não-correlacionada e sem funções de polarização (HF), mas também de forma correlacionada (MP2) com e sem funções de polarização (FP).

Foi seguido o método proposto por Laschuk para a obtenção dos EOS. Os OS foram aproximados por uma expansão STO-8G. [6] Os cálculos quânticos foram realizados no Gaussian 98. [7]

A diferença entre o erro com os OS obtidos em relação ao cálculo de referência, em hartrees (Ha, 1 Ha ~ 27 eV), é de 0,59 (HF), 0,51 (MP2), e 0,29 (MP2 com FP). A OEOS utilizada resulta em erros menores que os de Laschuk (0,61 Ha).

1. V. FOCK, Zeit. Phys. A 61, 126-148 (1930)
2. E. SCHRÖDINGER, Phys. Rev. 28, 1049-1070 (1926)
3. J. SLATER, Phys. Rev. 36, 57-64 (1930)
4. L. ÅSBRINK et al., Chem. Phys. Lett. 52, 63-75 (1977)
5. E. LASCHUK, "Novo Formalismo Semi-Empírico para Cálculos Químico-Quânticos," Tese, 2005, p. 74-102
6. K. O-OHATA et al., J. Phys. Soc. Japan 21, 2306-2313 (1966)
7. M. FRISCH et al., Gaussian 98, Revision A9, 1998