



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Gustavo de Santana Silva

Parametrização do método RM1 para Ferro e Níquel

Parameterization of the RM1 method for Iron and Nickel





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Gustavo de Santana Silva

Parametrização do método RM1 para Ferro e Níquel

Exame de Defesa apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, como pré-requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire
Coorientador: Prof. Dr. José Diogo de Lisboa Dutra

Parameterization of the RM1 method for Iron and Nickel

Master dissertation presented to the Postgraduate Program in Chemistry of Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S586p Silva, Gustavo de Santana
Parametrização do método RM1 para ferro e níquel / Gustavo de Santana Silva ; orientador Ricardo Oliveira Freire. - São Cristóvão, 2021.
112 f. :il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2021.

1. Química. 2. Ciência - Metodologia. 3. Metais de transição. I. Freire, Ricardo Oliveira, orient. II. Título.

CDU 54

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Gustavo de Santana Silva apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 28/07/2021.



Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire
Departamento de Química - UFS



Prof. Dr. Nivali Bezerra da Costa Junior
Departamento de Química - UFS



Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas
Departamento de Química Fundamental - UFPE

RESUMO

A necessidade do estudo de sistemas cada vez maiores levou ao desenvolvimento de métodos semiempíricos na segunda metade do século XX. Tais sistemas eram impossíveis de serem estudados através de metodologias *ab initio*, que, embora mais exatas, demandam bastante processamento computacional. Atualmente, mesmo com os avanços relacionados a *hardwares* e *softwares*, o cálculo de sistemas contendo centenas ou milhares de átomos é inviável utilizando tal metodologia. Disponibilizado em 2006 para a comunidade científica, atualmente, o RM1 possui parâmetros para 25 elementos, dentre os quais não estão os metais de transição. Diante disso, esse trabalho apresenta a parametrização do método RM1 para cálculos de geometria de sistemas contendo os metais Ferro (Fe) e/ou Níquel (Ni). Os dados de referência foram obtidos a partir do banco de dados de estruturas cristalográficas *Cambridge Structural Database* (CSD). Uma comparação entre RM1 e os métodos PM6 e PM7, os únicos métodos semiempíricos que apresentam parâmetros para estes metais, foi realizada, e o RM1 apresentou maior exatidão. Os erros médios relativos (EMRs) para os sistemas de Fe e Ni foram inferiores a 4% e 5% nas distâncias de ligações e 3,54 e 8,10 graus nos ângulos, respectivamente, quando comparados com os dados cristalográficos, além de apresentar menores variabilidades de erro dentre os métodos avaliados. Buscamos parametrizar o RM1 para também calcular os calores de formação dos sistemas, contudo, os erros médios absolutos (EMAs) apresentados para sistemas de Fe e Ni apresentaram erros, respectivamente, de 72,74 e 77,56 kcal mol⁻¹. Por fim, realizamos um estudo comparativo entre os métodos semiempíricos e DFT, em que o DFT se apresentou mais exato para a previsão dos poliedros nos parâmetros avaliados, contudo, o RM1 apresentou exatidão próxima, com custo computacional alguns milhares de vezes menor.

Palavras-chave: Métodos semiempíricos, Parametrização, RM1, Metais de transição.

ABSTRACT

The need to study increasingly large systems led to the development of semiempirical methods in the second half of the 20th century. Such systems were impossible to study using *ab initio* methodologies, which, although more accurate, demand a lot of computational processing. Currently, even with advances related to hardware and software, the calculation of systems containing hundreds or thousands of atoms is not viable using such a methodology. Since 2006 made available to the scientific community, the RM1 currently has parameters for 25 elements, in a list that does not include transition metals. This work presents the parameterization of the RM1 method for geometry calculations of systems containing the metals Iron (Fe) and Nickel (Ni). The reference data were obtained from the Cambridge Structural Database (CSD) crystallographic structures database. A comparison between RM1 and the PM6 and PM7 methods, the only ones that present parameters for these metals, was performed, where RM1 was more accurate. The relative mean errors (RMEs) for the Fe and Ni systems were less than 4% and 5% in connection distances and 3.54 and 8.10 degrees in angles, respectively, when compared with crystallographic data, in addition to being smaller error variability among the evaluated methods. We tried to parameterize the RM1 to also calculate the heats of formation of the systems, however, the unsigned mean errors (UMEs) presented for Fe and Ni systems showed errors, respectively. Finally, we carried out a comparative study between the semiempirical and DFT methods, in which the DFT was more accurate for predicting polyhedra in the evaluated parameters, however, the RM1 showed close accuracy, with a computational cost several thousand times lower.

Keywords: Semiempirical methods, Parameterization, RM1, Transition metals.

SUMÁRIO

1.	Introdução	1
2.	Métodos semiempíricos de estrutura eletrônica	3
2.1	Abordagem histórica	3
2.2	Métodos baseados na aproximação NDDO.....	5
2.3	Modelo <i>Sparkle</i>	7
2.4	RM1: Recife Model 1.....	8
2.5	Ganho de performance	9
3.	Desenvolvimento de um método semiempírico	11
3.1	Procedimento da busca pelos parâmetros.....	11
3.2	Construção do banco de dados de propriedades experimentais.....	12
3.3	Processo de parametrização	13
4.	Parametrização do RM1.....	18
4.1	Ferro	18
4.1.1	Análises do conjunto global e construção do conjunto de parametrização do Ferro	18
4.1.2	Análises.....	18
4.1.3	Construção do conjunto de parametrização do Ferro	22
4.1.4	Procedimento de parametrização.....	24
4.1.5	Parâmetros RM1 para Ferro	28
4.1.6	Validação	29
4.1.7	RM1 para ferro com adição dos calores de formação	34
4.2	Níquel	40
4.2.1	Análises do conjunto global e construção do conjunto de parametrização do Níquel.....	40
4.2.2	Análises.....	40
4.2.3	Construção do conjunto de parametrização do Níquel.....	44

4.2.4	Parâmetros RM1 para Níquel.....	44
4.2.5	Validação	45
4.2.6	RM1 para Níquel com adição dos calores de formação	49
5.	Comparação dos métodos semiempíricos e metodologias DFT	54
5.1	Ferro	55
5.2	Níquel	58
6.	Conclusão e Perspectivas	61
7.	Referências	62
8.	Anexos e Apêndices.....	72
8.1	Anexos.....	72
8.1.1	A lista de referência contendo o significado das siglas das geometrias possíveis de serem avaliadas por <i>Shape</i>	72
8.1.2	Produção científica	75
8.1.2.1	Artigo	75
8.2	Apêndices	75
8.2.1	Elementos parametrizados para cada método semiempírico.	75
8.2.2	Figuras referentes aos sistemas do conjunto de parametrização do Ferro.	77
8.2.3	EMAs para estruturas contendo Ferro.	81
8.2.4	Parâmetros do modelo RM1 para Ferro com adição dos dados de calor de formação.	90
8.2.5	Figuras referentes aos sistemas do conjunto de parametrização do Níquel.	91
8.2.6	EMAs para estruturas contendo Níquel.	95
8.2.7	Parâmetros do modelo RM1 para Níquel com adição dos dados de calor de formação.....	106
8.2.8	Representação bidimensional das estruturas contendo Ferro utilizadas no estudo DFT.....	108

8.2.9	Tempo de cálculo de cada sistema contendo Ferro para cada metodologia.	110
8.2.10	Representação bidimensional das estruturas contendo Níquel utilizadas no estudo DFT.....	110
8.2.11	Tempo de cálculo de cada sistema contendo Níquel para cada metodologia.	112

*Dedico esse trabalho a minha
família, que muito por mim fez até hoje.
Obrigado por tudo.*

“A ideia é basicamente essa, tá certo? Hein!?”

(Nivan Bezerra da Costa Jr.)

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, a minha mãe e ao meu irmão, Marcos, Rosivan e Thiago, por todo o carinho e atenção dedicados por toda uma vida. Ao doguinho Billy, que sempre esteve bem próximo durante a escrita desse trabalho. Agradeço também aos demais familiares, em especial a tia Rivanete e meu primo Victor, cliente VIP em qualquer jogo que joguemos, pois o tempo passa, muita coisa muda, mas a freguesia é eterna.

Ao Big Boss, Prof. Dr. Ricardo Freire, que me orienta e se preocupa com minha formação desde a iniciação científica, obrigado pela dedicação, amizade e oportunidades.

Ao Prof. Dr. José Diogo pela amizade, por sempre estar disponível para tirar minhas dúvidas a nível de ciência, algumas das quais eu não conseguiria dormir sem resolvê-las. Pelas grandes conversas, sendo as mais importantes, a nível de Brasil e Mundo. #gratidão.

A nossa Harvard do Nordeste, a “Gloriosa” Universidade Federal de Sergipe, e ao PPGQ pela oportunidade de cursar o mestrado.

A todos os amigos do Reino da Zuera, os quais cultivo boas lembranças das resenhas. A Maria Danielly, com quem discuto além de ciências (porque nada melhor para começar um dia do que falar um pouco sobre química, hãã...), coisas importantíssimas para o desenvolvimento do mundo: os grandes memes da atualidade.

Aos meus amigos Lindos Mais Novos Brendo Siqueira, Mestre João Neto (Neto é Neto e ninguém supera), Léo Chaves, Luís Osvaldo e ao Lindo Mais Velho Ícaro, pelas resenhas de todos os dias no grupo.

A todos aqueles com quem cursei alguma disciplina durante o mestrado, a Camila, Jaqueline, Michael Douglas e Zeca, principalmente pelas conversas não relacionadas ao conteúdo das aulas.

A todos os integrantes do *Pople Computational Chemistry Laboratory*, alguns dos maiores nomes da Físico-Química, em especial a Dxiego, Edna, Jeanyne, Monica Débora Bárbara Wanessa, Prof. Dra. Larissa, Prof. Dr. Nailton, Prof. Dr. Nivan, Victor Alberto, Victorflix, e Senhor Willyan. O laboratório com vocês é muito mais divertido. A ideia é basicamente essa, tá certo? Hein!?

Aos amigos, aos professores do Departamento de Química e a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a conclusão desse trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM1	- <i>Austin Model 1</i>
Cp	- <i>Ciclopentadienil</i>
CMOs	- <i>Canonical Molecular Orbitals</i>
CNDO	- <i>Complete Neglect of Differential Overlap</i>
CPU	- <i>Central Processing Unit</i>
CSD	- <i>Cambridge Structural Database</i>
DFT	- <i>Density Functional Theory</i>
ECP	- <i>Effective Core Potential</i>
GPU	- <i>Graphics Processing Unit</i>
GSA	- <i>Generalized Simulated Annealing</i>
INDO	- <i>Intermediate Neglect of Differential</i>
LMOs	- <i>Localized Molecular Orbitals</i>
MINDO/1	- <i>Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap Version 1</i>
MINDO/2	- <i>Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap Version 2</i>
MINDO/3	- <i>Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap Version 3</i>
MOFs	- <i>Metal-Organic Frameworks</i>
MOs	- <i>Molecular Orbitals</i>
NDDO	- <i>Neglect of Diatomic Differential Overlap</i>
NIST	- <i>National Institute for Standards and Technology</i>
PDB	- <i>Protein Data Bank</i>
PM3	- <i>Parametric Method 3</i>
PM5	- <i>Parametric Method 5</i>
PM6	- <i>Parametric Method 6</i>
PM7	- <i>Parametric Method 7</i>
RM1	- <i>Refice Model 1</i>
RMSD	- <i>Root Mean Square Deviation</i>
SCF	- <i>Self-Consistent Field</i>
SMLC	- <i>Sparkle Model for Lanthanide Complexes</i>
ZDO	- <i>Zero Differential Overlap</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Representação gráfica da função De Jong F5. [75]	12
Figura 3.2: Procedimento para realização do processo de parametrização de metais para o RM1.	14
Figura 4.1: Número de ligações de cada tipo referente ao conjunto total de estruturas contendo Ferro.	18
Figura 4.2: Separação por grupos do conjunto total de estruturas contendo Ferro.	19
Figura 4.3: Distribuição dos números de coordenação dos sistemas contendo Ferro.	19
Figura 4.4: Distribuição das geometrias calculadas por Shape a partir de dados cristalográficos de sistemas contendo Ferro.	21
Figura 4.5: Grau de desvios nas formas de poliedros regulares para sistemas contendo Ferro.	22
Figura 4.6: EMAs referente ao conjunto de validação de ferro para tipos de ligações.	30
Figura 4.7: EMRs referente ao conjunto de validação de ferro para tipos de ligações.	31
Figura 4.8: Variâncias referente ao conjunto de validação de ferro para tipos de ligações.	31
Figura 4.9: Distribuição dos EMAs para complexos contendo ferro para os métodos PM6, PM7 e RM1.	33
Figura 4.10: EMAs referente ao conjunto de validação de Ferro para ângulos de ligações.	34
Figura 4.11: EMAs referente ao conjunto de validação de Ferro para tipos de ligações com adição dos dados de calor de formação.	37
Figura 4.12: Variâncias referente ao conjunto de validação de Ferro para tipos de ligações com a adição dos dados de calor de formação.	38
Figura 4.13: Distribuição dos EMAs para complexos contendo ferro para os métodos PM6, PM7 e RM1 com a adição de dados de calor de formação.	38
Figura 4.14: EMAs referente ao conjunto de validação de Ferro para ângulos de ligações com a adição dos dados de calor de formação.	39

Figura 4.15: Médias e desvios para os métodos PM6, PM7 e RM1 para os cálculos dos calores de formação.	39
Figura 4.16: Número de ligações de cada tipo referente ao conjunto total de estruturas contendo Níquel.	41
Figura 4.17: Separação por grupos do conjunto total de estruturas contendo Níquel.	42
Figura 4.18: Distribuição dos números de coordenação dos sistemas contendo Níquel.	42
Figura 4.19: Distribuição das geometrias calculadas por Shape a partir de dados cristalográficos de sistemas contendo Níquel.	43
Figura 4.20: Grau de desvios nas formas de poliedros regulares para sistemas contendo Níquel.	44
Figura 4.21: EMAs referente ao conjunto de validação de Níquel para tipos de ligações.	46
Figura 4.22: EMRs referente ao conjunto de validação de níquel para tipos de ligações.	46
Figura 4.23: Variâncias referente ao conjunto de validação de Níquel para tipos de ligações.	47
Figura 4.24: Distribuição dos EMAs para sistemas contendo níquel obtidos pelos métodos PM6, PM7 e RM1.	48
Figura 4.25: EMAs referente ao conjunto de validação de níquel para ângulos de ligações.	49
Figura 4.26: EMAs referente ao conjunto de validação de Níquel para tipos de ligações com adição dos dados de calor de formação.	50
Figura 4.27: Variâncias referente ao conjunto de validação de Níquel para tipos de ligações com adição dos dados de calor de formação.	51
Figura 4.28: Distribuição dos EMAs para sistemas contendo níquel obtidos pelos métodos PM6, PM7 e RM1 com adição dos dados de calor de formação.	51
Figura 4.29: EMAs referente ao conjunto de validação de níquel para ângulos de ligações com a adição dos dados de calor de formação.	52
Figura 4.30: Médias e desvios para os métodos PM6, PM7 e RM1 para os cálculos dos calores de formação.	52

Figura 5.1: Levantamento realizado na base de dados Scopus para estudos DFT de sistemas contendo Ferro ou Níquel.	54
Figura 5.2: Erros médios absolutos referentes às estruturas contendo Fe selecionadas para a validação da abordagem B3LYP/6-31+G(d)/MDF10 em comparação aos métodos semiempíricos PM6, PM7 e RM1.	56
Figura 5.3: Erros médios absolutos em termos do tipo de ligação para as estruturas contendo Fe selecionadas para a validação da abordagem B3LYP/6-31+G(d)/MDF10 em comparação aos métodos semiempíricos PM6, PM7 e RM1.....	57
Figura 5.4: Erros médios absolutos envolvendo o ângulo de ligação para as estruturas contendo Fe selecionadas para a validação da abordagem B3LYP/6-31+G(d)/MDF10 em comparação aos métodos semiempíricos PM6, PM7 e RM1.....	57
Figura 5.5: Erros médios absolutos referentes às estruturas contendo Ni selecionadas para a validação da abordagem B3LYP/6-31+G(d)/MDF10 em comparação aos métodos semiempíricos PM6, PM7 e RM1.	58
Figura 5.6: Erros médios absolutos em termos do tipo de ligação para as estruturas contendo Ni selecionadas para a validação da abordagem B3LYP/6-31+G(d)/MDF10 em comparação aos métodos semiempíricos PM6, PM7 e RM1.....	59
Figura 5.7: Erros médios absolutos envolvendo o ângulo de ligação para as estruturas contendo Ni selecionadas para a validação da abordagem B3LYP/6-31+G(d)/MDF10 em comparação aos métodos semiempíricos PM6, PM7 e RM1.....	60
Figura 8.1: Artigo publicado (Lanthanide Contraction in Lanthanide Organic Frameworks: A Theoretical and Experimental Study. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c05065)	75
Figura 8.2 Tempo de cálculo: Comparativo DFTs x Semiempíricos - Ferro ...	110
Figura 8.3:Tempo de cálculo: Comparativo DFTs x Semiempíricos – Níquel	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Valores de erro médio para cada método para o conjunto de medidas avaliado [18].	8
Tabela 4.1: Conjunto inicial de parametrização para Ferro.	23
Tabela 4.2: Número de distâncias para cada tipo de ligação no conjunto inicial de parametrização para Ferro.	23
Tabela 4.3: Valores de pesos para cada propriedade a ser parametrizada.	25
Tabela 4.4: Flutuação dos erros para cada tipo de ligação durante o processo de parametrização com valores para função peso gerados automaticamente.	26
Tabela 4.5: Flutuação dos erros para cada tipo de ligação durante o processo de parametrização após intervenção em valores da função peso.	27
Tabela 4.6: Parâmetros do modelo RM1 para Ferro.	28
Tabela 4.7: Flutuação dos erros para cada tipo de ligação para o primeiro ciclo de parametrização com adição dos dados de calor de formação.	36
Tabela 4.8: Flutuação dos erros para cada tipo de ligação durante o processo de parametrização com adição dos dados de calor de formação após intervenção em valores da função peso.	36
Tabela 4.9: Conjunto inicial de parametrização do Níquel.	44
Tabela 4.10: Parâmetros do modelo RM1 para Níquel.	44
Tabela 8.1: Elementos parametrizados para cada método.	75
Tabela 8.2: EMAs para estruturas contendo Ferro.	81
Tabela 8.3: Parâmetros do modelo RM1 para Ferro com adição dos dados de calor de formação.	90
Tabela 8.4: EMAs para estruturas contendo Níquel.	95
Tabela 8.5: Parâmetros do modelo RM1 para Níquel com adição dos dados de calor de formação.	106

1. Introdução

Novas tecnologias surgem a cada dia graças aos avanços da ciência. A Química tem um papel fundamental nesse processo, e uma de suas subáreas, a Química Teórica e Computacional, ocupa um lugar de destaque. Atualmente, é possível prever, com razoável exatidão, diversas propriedades de compostos [1]. Com o aporte de ferramentas teóricas, estudos diversos são realizados. Podemos citar como exemplo: busca por novos materiais [2–4], *design* de fármacos [5–8], estudos biológicos [9], simulação de reações químicas [10,11], estudo conformacional de estruturas [12], avaliação de propriedades termodinâmicas de sistemas diversos[8], além de várias outras aplicações. Algumas dessas propriedades são calculadas e validadas experimentalmente, enquanto outras não podem ser validadas experimentalmente e, portanto, são referidas como não observáveis. Contudo, mesmo sem tais equivalentes, essas propriedades são de extrema importância para a interpretação de fenômenos químicos [3,4,13]. Métodos *ab initio*, semiempíricos e DFT (do inglês, *Density Functional Theory*), são exemplos de metodologias de cálculos utilizados para esses fins.

O aumento do poder de processamento dos computadores, aliados a algoritmos cada vez mais robustos, tornaram os métodos *ab initio* e DFT mais eficazes. Grimme e Schreiner [14] estipulam que no ano 2043 será possível realizar cálculos DFT para sistemas na ordem de 10^3 átomos, desde que existam avanços de *hardware*, e principalmente, que algoritmos ainda mais eficientes sejam desenvolvidos.

Desde o lançamento do método AM1 [15], em 1985, é possível realizar cálculos químico quânticos semiempíricos aliando boa exatidão e baixo custo computacional, quando comparados com métodos *ab initio* e DFT, [16]. Esse decréscimo no custo computacional se deve a um número maior de aproximações utilizados em sua formulação matemática. Contudo, tais aproximações podem acarretar em resultados menos exatos que os obtidos com métodos *ab initio* e DFT, que, por sua vez, possuem custo computacional mais elevado.

A necessidade de estudar sistemas contendo centenas e até milhares de átomos, como proteínas, sólidos, MOFs (do inglês, *Metal-Organic Frameworks*) etc, tornam os métodos *ab initio* e DFT inviáveis devido ao alto custo computacional. Por conta dessa limitação, métodos semiempíricos são de grande importância para a comunidade científica, que sempre estarão interessados em estudar sistemas cada vez maiores e mais complexos [16].

Por terem sido desenvolvidos no final do século XX e com uma quantidade restrita de moléculas, os métodos AM1 e PM3 [17] já não são considerados tão interessantes, levando em consideração a evolução da capacidade de processamento dos computadores o que permite o uso de métodos *ab initio* e DFT para o tratamento de uma gama cada dia maior de sistemas. Isso constatou a necessidade de um novo método com maior exatidão, resultando, em 1999, no início do projeto RM1 (do inglês, *Recife Model 1*) [16].

Disponibilizado em 2006 para a comunidade científica, o RM1[18] utiliza a mesma base matemática do AM1. Essa escolha foi feita visando a fácil implementação do método em programas de química computacional já existentes, como MOPAC [19], Gaussian [20] etc., uma vez que seria necessário apenas modificar os parâmetros para cada átomo. A lista de programas que possuem o RM1 implementado está disponibilizada no endereço eletrônico <http://www.rm1.sparkle.pro.br/rm1-software>¹. O RM1 foi inicialmente parametrizado para dez átomos (H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, I), que contemplam a maioria das moléculas de interesse para estudos bioquímicos e orgânicos. Inicialmente era possível calcular apenas os valores de: a) entalpia de formação, b) momentos dipolo, c) potencial de ionização e d) propriedades geométricas (distância interatômica e ângulos de ligação e diedros) [18]. Ao longo dos anos, melhorias foram adicionadas ao RM1, tornando o método cada vez mais versátil [16].

O RM1 não possui parâmetros para metais de transição. Essa limitação faz com que o método ainda não seja tão aplicado pela comunidade científica como são PM6 [21] e PM7 [22], que possuem parâmetros para quase todos os elementos da tabela periódica. Diante disso, nosso grupo entende a necessidade de ampliar o número de elementos parametrizados. O presente trabalho apresenta a parametrização dos elementos ferro (Fe) e níquel (Ni).

No Capítulo 2 introduziremos um breve histórico sobre os métodos semiempíricos e suas aplicações. Além disso, para o RM1 serão apresentadas a metodologia de desenvolvimento do método e funcionalidades.

No Capítulo 3 será discutida metodologia do processo de parametrização realizado nesta dissertação. No Capítulo 4 apresentaremos os resultados das parametrizações para os metais Fe e Ni. No Capítulo 5 realizamos um comparativo entre os métodos semiempíricos e DFTs. No Capítulo 6 apresentaremos as conclusões e perspectivas para este trabalho.

¹ Acesso em 25/03/2020.

2. Métodos semiempíricos de estrutura eletrônica

2.1 Abordagem histórica

No início do século XX, a formulação da mecânica quântica possibilitou o desenvolvimento de métodos que permitiram um melhor entendimento da estrutura eletrônica de átomos e moléculas [1], entre eles, o método de Hartree-Fock (HF).

Os métodos semiempíricos buscam resolver, de forma aproximada, as equações de Hartree-Fock-Roothaan de forma autoconsistente (SCF, do inglês *Self-Consistent Field*) [23]. Mesmo com o advento do computador, ainda na década de 1950, os métodos eram os únicos viáveis de serem utilizados naquela época. Contudo, a baixa capacidade de processamento limitava os estudos para apenas sistemas contendo poucos átomos.

Segundo Pople e Beveridge [24], os métodos semiempíricos deveriam ser suficientemente simples para que pudessem permitir o tratamento de moléculas relativamente grandes. Suas aproximações não deveriam eliminar qualquer uma das forças físicas primárias, possibilitando um tratamento mais realista do problema, onde seus resultados sejam interpretados em detalhes e usados para apoiar ou desconsiderar hipóteses qualitativas. Além disso, deve ser generalizada ao ponto de considerar todos os elétrons de valência.

Em relação a formulação matemática dos métodos semiempíricos, na maioria das vezes, utilizam um conjunto de base mínima de valência formadas por funções do tipo Slater (STOs - *Slater type orbitals*), além de fazer uso da teoria dos orbitais moleculares para a construção da função de onda molecular [23].

Várias aproximações são empregadas nos métodos semiempíricos. Porém, é necessário que elas satisfaçam algumas condições para serem consideradas. A mais impactante no custo de processamento computacional é a aproximação ZDO [25] (do inglês, *Zero Differential Overlap*), que considera como nulo o produto de dois orbitais atômicos diferentes, assim, a matriz de sobreposição (*overlap*) passa a ser tratada como uma matriz identidade, fazendo a equação de autovalores generalizada de Hartree-Fock-Roothaan seja resolvida a partir da diagonalização da matriz de Fock [23].

A maioria dos métodos criados são baseados na aproximação ZDO, sendo o primeiro deles o CNDO [26] (do inglês, *Complete Neglect of Differential Overlap*), proposto por Pople e colaboradores. O CNDO negligencia todas as integrais de repulsão eletrônica que possuem produtos envolvendo orbitais distintos. Devido sua dificuldade

de diferenciar estados de uma mesma configuração eletrônica [16], Pople e colaboradores publicaram um novo formalismo, INDO [27] (do inglês, *Intermediate Neglect of Differential Overlap*), com menor grau de aproximações, onde apenas as integrais que envolvem apenas um centro não seriam negligenciadas. Outro nível de aproximação, também proposto por Pople e colaboradores, foi o NDDO [24] (do inglês, *Neglect of Diatomic Differential Overlap*), negligenciando a sobreposição orbital apenas para orbitais atômicos em átomos diferentes. Por ser o modelo com maior quantidade de integrais a serem calculadas, o NDDO é o menos aproximado entre os formalismos citados [23], sendo esse o precursor de muitos dos mais bem sucedidos métodos semiempíricos da atualidade [16], como o AM1 [15], PM3 [17], PM6 [21], PM7 [22] e RM1 [18].

Atualmente, os métodos propostos por Pople e colaboradores são muito pouco usados, quando comparamos com os métodos que surgiram posteriormente. Mesmo sendo capazes de resolver com pouco esforço computacional as equações de Roothaan-Hall, quando comparados com dados experimentais, seus resultados apresentavam baixa exatidão, principalmente por terem sido parametrizados utilizando resultados de métodos *ab initio* de baixo custo. Além disso, seu conjunto de dados de parametrização era limitado a pequenas classes de moléculas. Para realização dos cálculos, se faziam necessários arquivos de entrada contendo dados de geometrias próximos aos experimentais, uma vez que os algoritmos de otimização de geometria não eram sofisticados. Entretanto, eles são considerados de extrema importância por mostrar como uma série de aproximações pode levar ao desenvolvimento de métodos com reais aplicações práticas [28].

Vários métodos derivaram do INDO, como o SINDO1 [29], MSINDO [30], propostos por Jug e colaboradores. O INDO/S [31], desenvolvido por Zerner e colaboradores, é muito utilizado para cálculos de espectroscopia, em particular, para cálculos de excitações verticais, utilizando o método de interação de configuração com excitações simples (CIS), mostrou-se bem-sucedido em aplicações espectroscópicas e relacionadas [32]. Recentemente, Voityuk publicou o INDO/X [33], que apresenta significativas melhorias em relação ao INDO/S, quando são comparados os resultados de energias de estados excitados singlete e tripleto. Além disso, estima as bem as forças de osciladores. Contudo, o INDO/X está parametrizado apenas para os elementos H, C, N, O.

Dewar e colaboradores, propuseram o MINDO/1 [34] (do inglês, *Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap Version 1*). Esse método possibilita o cálculo de calor de formação de hidrocarbonetos saturados, insaturados e aromáticos, com erro relativamente baixo. Todavia, se fazia necessário um arquivo de entrada com boa geometria descrita, uma vez que o MINDO/1 falha em descrever essa propriedade.

Para suprir essa falha, uma nova versão do MINDO foi desenvolvida, o MINDO/2 [35] (do inglês, *Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap Version 2*). Nessa versão, propriedades como comprimento de ligação, constantes de força e potencial de ionização já eram calculadas com precisão. Buscando um método ainda melhor, desenvolveram o MINDO/3 [36] (do inglês, *Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap Version 3*).

A parametrização do MINDO/3 difere dos antecessores. Por exemplo, parâmetros que eram invariáveis em CNDO, INDO e NDDO, foram flexibilizados para o desenvolvimento do MINDO/3. Além disso, dados experimentais de calor de formação e geometria foram usados como referência, enquanto seus antecessores utilizavam dados teóricos obtidos por cálculos *ab initio* ou por técnicas espectroscópicas [28].

Erros intrínsecos oriundos do INDO fizeram com que MINDO/3 apresentasse alguns problemas que não poderiam ser superados. Por exemplo, os sistemas que possuem átomos adjacentes possuindo elétrons não compartilhados eram tratados incorretamente [36]. Considerando que as tentativas de melhorias baseadas no INDO não seriam mais recompensadoras [36], Dewar e colaboradores decidiram direcionar seus esforços para um novo método, dessa vez baseado no NDDO, o MNDO [37].

2.2 Métodos baseados na aproximação NDDO

Possivelmente, a maior vantagem do MNDO quando comparado ao MINDO/3, são os parâmetros monoatômicos. Isso possibilitou a expansão do MNDO para elementos como alumínio, silício, germânio, estanho, bromo e chumbo. Em sua formulação matemática original apenas os orbitais *s* e *p* foram incluídos explicitamente, impossibilitando a aplicação do método para a maioria dos metais de transição. Além disso, compostos hipervalentes de fósforo e enxofre não eram bem modelados. Sistemas conjugados também apresentavam problemas. Outra grande limitação era a impossibilidade de descrever bem as ligações de hidrogênio, causada devido a tendência de superestimar a repulsão entre os átomos quando eles são separados por uma distância

aproximadamente igual à soma dos raios de Van der Waals [28]. Para o MNDO poder contemplar os metais de transição, foi adicionado em sua base mínima orbitais *d*, originando o MNDO/*d* [38]. Posteriormente, uma nova melhoria foi implementada [39], onde a previsão de calor de formação de compostos hipervalentes melhoraram substancialmente.

Como dito anteriormente, o MNDO falhava, entre outros erros, na descrição das ligações de hidrogênio, impossibilitando o estudo de sistemas biológicos. Para contornar esse problema, Dewar e colaboradores desenvolveram um novo método, o AM1 [15] (do inglês, *Austin Model 1*). Em sua formulação algébrica, foram incluídas funções gaussianas esféricas nas integrais de repulsão caroço-caroço, tendo como justificativa a tendência de superestimar as repulsões entre átomos [23]. A inclusão das gaussianas aumentaram significativamente o número de parâmetros por átomo. Enquanto no MNDO haviam 7 parâmetros para cada átomo, no AM1 esse número variava entre 13 e 16 parâmetros por átomo [28]. Propriedades como calor de formação, momento dipolo, energia de ionização eram melhor calculadas com o AM1[15]. Apesar disso, o AM1 ainda apresentava alguns erros, que poderiam ser resultado de um processo de parametrização incompleto [23].

Stewart aprimorou as técnicas de parametrização [23] e anos tarde, em 1989, publicou o PM3 [40] (do inglês, *Parametric Method 3*). O PM3 tem sua estrutura algébrica idêntica ao AM1, diferindo na forma como os parâmetros foram obtidos. Os parâmetros do PM3 foram obtidos através de ajuste numérico, com parametrização automatizada. Enquanto alguns parâmetros do AM1 foram obtidos por “intuição química” e dados experimentais [23,28]. Entende-se por “intuição química” que os resultados obtidos com a aplicação daqueles parâmetros deveriam ser coerentes do ponto de vista químico. Para o cálculo de compostos contendo aminas (NH₂) com o PM3, por exemplo, aponta que a carga líquida do nitrogênio é próxima a zero, enquanto para compostos nitro (NO₂) a carga líquida é bastante positiva [16].

Outro método baseado no NDDO foi desenvolvido por Stewart, o PM5 (do inglês, *Parametric Method 5*). O mesmo não foi publicado e já não encontra-se disponível na atual versão do MOPAC [19]. Foram propostas modificações algébricas para o PM5, como a introdução de parâmetros diatômicos, os quais foram aplicados apenas em átomos dos períodos I e II da tabela periódica. Para reduzir a quantidade de parâmetros a serem ajustados, o número de gaussianas foram reduzidas, sendo agora apenas uma para cada

átomo [23]. Stewart ainda publicou mais dois métodos, PM6 [21] e PM7 [22], além de ser coautor do RM1 [18]. O método RM1 [18], publicado em 2006, será explorado em uma seção posterior.

No que tange a quantidade de elementos parametrizados, o PM6 apareceu como grande destaque com 70 elementos parametrizados. A maioria das aproximações utilizadas no PM6 seguiram a estrutura algébrica dos métodos AM1 e PM3. Contudo, o PM6 possui parâmetros diatômicos em sua concepção algébrica, elevando a quantidade de parâmetros a serem ajustados. As principais alterações foram baseadas nas interações caroço-caroço para i) evitar que haja pequenas repulsões líquidas entre dois átomos não carregados, ii) corrigir falhas de tipos de interações específicas, como nos casos de O - H, N - H, C - C e S - O; adição de orbitais *d* em elementos do grupo principal que possuem potencial de serem hipervalentes; adição de uma função para tratar a negligência do núcleo não polarizável, que deve ser altamente repulsivo quando existem pequenas separações interatômicas; pimaridalização de nitrogênio *sp*², buscando melhorar o cálculo da energia de formação de aminas secundárias e terciárias [21].

A publicação de um novo método deve ser justificada por melhorias em relação aos seus antecessores. Stewart publicou o PM7 na tentativa de suprir falhas encontradas no PM6, algumas não detectadas anteriormente, outras introduzidas durante seu desenvolvimento, tais como: (i) a repulsão reduzida ou ausente entre alguns pares de átomos e (ii) na modelagem de estruturas de cristais, com grande impacto em estudo de sólidos e outras que foram sendo descobertas na medida que foi sendo utilizado pela comunidade. Houveram mudanças na estrutura algébrica do método, uma para melhorar a descrição das interações não covalentes e dois pequenos erros no formalismo NDDO. Vale ressaltar que o PM7 também possui parâmetros diatômicos, contudo, a quantidade de parâmetros foi reduzida em relação ao PM6. Propriedades como calor de formação e geometria foram priorizadas, em detrimento a momento dipolo e potencial de ionização [22]. Ao todo, o PM7 possui parâmetros para 70 elementos.

2.3 Modelo *Sparkle*

O modelo *Sparkle* (do inglês, SMLC - *Sparkle Model for Lanthanide Complexes*), foi desenvolvido para calcular geometrias do estado fundamental de complexos de lantanídeos. Três versões do modelo foram publicadas, havendo melhoras significativas na predição da geometria: SMLC I [41], SMLC II [42] e *Sparkle*/AM1 [43]. Neste modelo

considera que os orbitais $4f$ do íon lantanídeo não participam efetivamente da ligação química com os átomos da primeira esfera de coordenação em ligantes volumosos, o que pode ser evidenciado pelos baixos valores da integral de sobreposição associados a esse tipo de ligação, apresentando caráter fortemente iônico, assim o íon lantanídeo é representado por uma carga $+3e$. Atualmente, o modelo *Sparkle* possui parâmetros para todos os íons lantanídeos e está disponível para os métodos AM1 [43–52], PM3 [53–59], PM6 [60], PM7 [61] e RM1 [62].

Freire e colaboradores publicaram um estudo em 2005 mostrando que a exatidão da terceira versão *Sparkle*/AM1 era comparável a métodos *ab initio* [63]. Os modelos *Sparkle* são bastante utilizados em estudos de complexos luminescentes [64,65].

2.4 RM1: Recife Model 1

O RM1 foi publicado em 2006, vinte e um anos após o AM1. É comum que pesquisadores, ao tentar desenvolver um novo método, tentem o estruturar matematicamente para que seja mais próximo as equações de Hartree-Fock [23]. A exatidão de um método semiempírico é determinada por uma combinação de três fatores: i) formalismo e aproximações, ii) conjunto de parametrização e iii) qualidade das técnicas numéricas utilizadas durante o processo de parametrização [18]. Contudo, para o RM1, foi feita a escolha de manter a base matemática do AM1 e focar no processo de parametrização, utilizando técnicas modernas de otimização não linear para tratamento de problemas multidimensionais avaliados por técnicas estatísticas.

O RM1 foi testado frente aos mais modernos métodos da época: AM1, PM3 e PM5, se mostrando superior aos mesmos na maioria dos critérios avaliados. A Tabela 2.1 apresenta os dados de comparação entre os métodos. N está relacionado com o número de medidas realizadas para cada propriedade.

Tabela 2.1: Valores de erro médio para cada método para o conjunto de medidas avaliado [18].

Propriedade	AM1	PM3	PM5	RM1	N
Calor de formação (kcal mol⁻¹)	11,15	7,98	6,03	5,77	1480
Momento dipolo (D)	0,37	0,38	0,50	0,34	127
Potencial de ionização (eV)	0,60	0,55	0,48	0,45	232
Comprimento de ligação (Å)	0,036	0,029	0,037	0,027	904
Ângulo de ligação (°)	5,88	6,98	9,83	6,82	910

O RM1 foi estendido para o cálculo de sistemas de íons lantanídeos contendo ligações do tipo $\text{Ln}^{3+}\text{-L}$, onde Ln^{3+} representa o íon lantanídeo e L pode ser Ln^{3+} , C, N, O, S, P, Cl, Br, I [66–70], além do modelo *Sparkle/RM1* [62], que é utilizado para o estudo de sistemas contendo ligações do tipo $\text{Ln}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$, $\text{Ln}^{3+}\text{-N}$ e $\text{Ln}^{3+}\text{-O}$.

De maneira geral, métodos semiempíricos descrevem bem os sistemas e muitas de suas propriedades. Entretanto, algumas propriedades são de importância tão elevada para determinados estudos que parametrizações específicas são realizadas para tais fins [71]. Essas adições buscam que tal método específico modele melhor sistemas, quando comparados com método de uso geral. O modelo RM1 começou a receber melhorias pouco tempo após sua publicação. Algumas dessas melhorias podem ser encontradas em um recente artigo de revisão do método [16].

O RM1 foi aplicado em estudos de diversas áreas, como Química Inorgânica, Química Orgânica, Físico-Química, Química Analítica, Química Medicinal, Química Biológica, Ciências dos Materiais. Os estudos em Química Inorgânica, no entanto, estão limitados a sistemas contendo íons lantanídeos. Alguns desses estudos estão relatados em uma revisão sobre o RM1 [16].

2.5 Ganho de performance

Algumas operações matemáticas necessárias, como inversão, multiplicação e diagonalização de matriz, escalonam com N^3 onde N é o número de átomos do sistema, o que leva a um custo computacional elevadíssimo quando utilizado para calcular sistemas com um grande número de átomos, como proteínas por exemplo [72]. Assim, técnicas que escalonam o tempo de computação de acordo com o tamanho do sistema contribuem bastante com a disseminação dos métodos semiempíricos [23].

Duas maneiras muito comuns de representar o conjunto de orbitais moleculares ocupados (MOs, do inglês, *Molecular Orbitals*) são os orbitais moleculares canônicos (CMOs, do inglês, *Canonical Molecular Orbitals*) e orbitais moleculares localizados (LMOs, do inglês, *Localized Molecular Orbitals*). O primeiro, consiste na resolução autoconsistente dos autovetores da matriz de Fock. O segundo, normalmente estão localizados em um ou dois átomos, com uma pequena intensidade em outros átomos próximos, exceto quando o sistema possui elétrons π deslocalizados, fazendo com que a intensidade seja significativa em três átomos ou mais. Embora ambas as abordagens produzam resultados similares para propriedades observáveis experimentalmente como,

por exemplo, distribuição de carga, momento dipolo, calor de formação, seus resultados divergem para os não observáveis, como energia e formatos dos orbitais moleculares [72].

O método MOZYME [73], publicado em 1996, é uma técnica de escalonamento linear, baseada na teoria de estrutura de Lewis como ponto de partida para gerar os LMOs, e, a partir daí, resolver as equações do campo autoconsistente. O uso desse algoritmo permite o cálculo de sistemas contendo milhares de átomos. Alguns fatores fazem com que o método tenha esforço computacional aproximadamente em $N^{1,6}$, conferindo um enorme ganho em eficiência computacional, quando comparado aos métodos de que utilizam CMOs [72].

Outra maneira de ganhar ainda mais desempenho para os cálculos semiempíricos é o uso combinado de CPU (do inglês, *Central Processing Unit*) e GPU (do inglês, *Graphics Processing Unit*). Cálculos do SCF demandam mais tempo, como operações de matrizes, são mais eficientes quando executados em GPU [71].

Maia e colaboradores apresentaram um estudo [74] em que realizaram modificações no código do *software* MOPAC2009, utilizando bibliotecas de álgebra linear altamente otimizadas para CPU e GPU, aumentando significativamente a velocidade dos cálculos. Em um estudo de caso, para uma caixa de simulação de metanol contendo 2400 átomos, a aceleração para o cálculo de ponto único (1SCF), apenas utilizando as otimizações e um núcleo de processamento foi 14 vezes mais rápido quando comparado ao mesmo cálculo utilizando código padrão do MOPAC2009, e, quando comparado ao uso híbrido CPU-GPU o cálculo foi concluído 54,3 vezes mais rápido. Outras comparações foram feitas utilizando um núcleo de processamento, seis núcleos, e uso combinado CPU-GPU, onde para esse último foi observada uma rapidez de 3,8 e 1,8 vezes em relação aos cálculos anteriores, respectivamente. Tais melhorias possibilitam que sistemas cada vez maiores possam ser estudados.

3. Desenvolvimento de um método semiempírico

O desenvolvimento de um método semiempírico é determinado principalmente por três fatores: i) conjunto de aproximações utilizadas; ii) dados de propriedades que compõem o conjunto de parametrização; e iii) busca dos parâmetros (o processo de parametrização propriamente dito) [23].

A etapa mais lenta de todo o processo é a busca dos parâmetros. Essa etapa consiste na otimização não-linear de uma função resposta, F_{resp} , parametricamente definida em um espaço de K dimensões, onde K equivale a quantidade de variáveis a serem ajustadas. Por exemplo, a parametrização de um modelo que possui apenas dois parâmetros terá $K = 2$ [23].

De maneira geral, a F_{resp} é definida a partir dos desvios obtidos entre as propriedades calculadas e experimentais. Geralmente, as propriedades utilizadas na parametrização inicial de um modelo semiempírico de estrutura eletrônica são: entalpias de formação, potencial de ionização, momento dipolar, distâncias e ângulos de ligação. Posteriormente, é possível que parametrizações específicas para determinação de outras propriedades sejam feitas [16]. A equação 3.1 apresenta a definição geral para o cálculo da F_{resp} :

$$F_{resp} = \sum_i (q_i^{calc} - q_i^{exp})^2 w_i^2$$

Equação 3.1[23]

em que w_i^2 é um peso para ponderar o impacto de cada tipo de propriedade no valor da F_{resp} . Cabe ao pesquisador a escolha de uma F_{resp} , considerando quais propriedades são importantes de serem calculadas com exatidão. Contudo é importante lembrar que muitas outras propriedades têm correlação muito elevada com as propriedades citadas logo acima e, portanto, ao final do processo de parametrização também podem ser calculadas pelo modelo com exatidão adequada mesmo não tendo sido consideradas explicitamente no processo de parametrização.

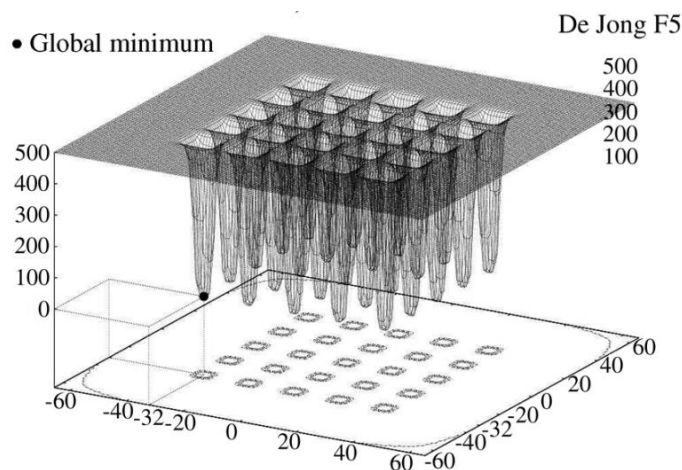
3.1 Procedimento da busca pelos parâmetros

Estudos em diversas áreas como biologia, química, física, etc., envolvem a determinação de um mínimo global de funções multidimensionais [75]. O objetivo do

processo de parametrização é obter um conjunto de parâmetros associados a esse mínimo global na hipersuperfície de parâmetros. Uma vez que essa superfície pode facilmente apresentar dezenas de dimensões, encontrar o conjunto de parâmetros associados a esse mínimo global é raramente conseguido. Assim, é aceitável encontrar um conjunto de parâmetros associados a um ponto de mínimo local que faça sentido químico. Um conjunto de parâmetros que não consiga descrever as propriedades da maioria dos sistemas com exatidão adequada deve ser descartado [23].

Algoritmos são utilizados para geração dos parâmetros a fim de minimizar a F_{resp} . Algoritmos determinísticos, como o Simplex [76], são eficientes quando utilizados em resoluções de problemas associados a funções não convexas com apenas algumas dimensões e mínimos locais bem separados. Contudo, podem encontrar dificuldades, em algum momento, para sair de um ponto de mínimo local. Por exemplo, a função De Jong F5 [75], ilustrada pela Figura 3.1, possui vários pontos de mínimos locais profundos e com valores próximos ao mínimo global. Métodos estocásticos, a exemplo do GSA (do inglês, *Generalized Simulated Annealing*) [77] possuem menor probabilidade de ficarem “presos” em um ponto de mínimo local.

Figura 3.1: Representação gráfica da função De Jong F5. [75]



3.2 Construção do banco de dados de propriedades experimentais

É desejável que o método reproduza bem as propriedades de todas as classes de compostos, para isso, o conjunto de parametrização deve ser o mais representativo possível dos sistemas já sintetizados. A busca por essas propriedades pode ser feita através de bancos de dados *on-line*, como CSD (do inglês, *Cambridge Structural*

Database) [78], PDB (do inglês, *Protein Data Bank*) [79] e NIST (do inglês, *National Institute for Standards and Technology*) [23]. São preferíveis o uso de dados de moléculas em fase gasosa a 298 K e 1 bar [23], e quando não disponível, dados de sistemas em fase condensada são utilizados [21].

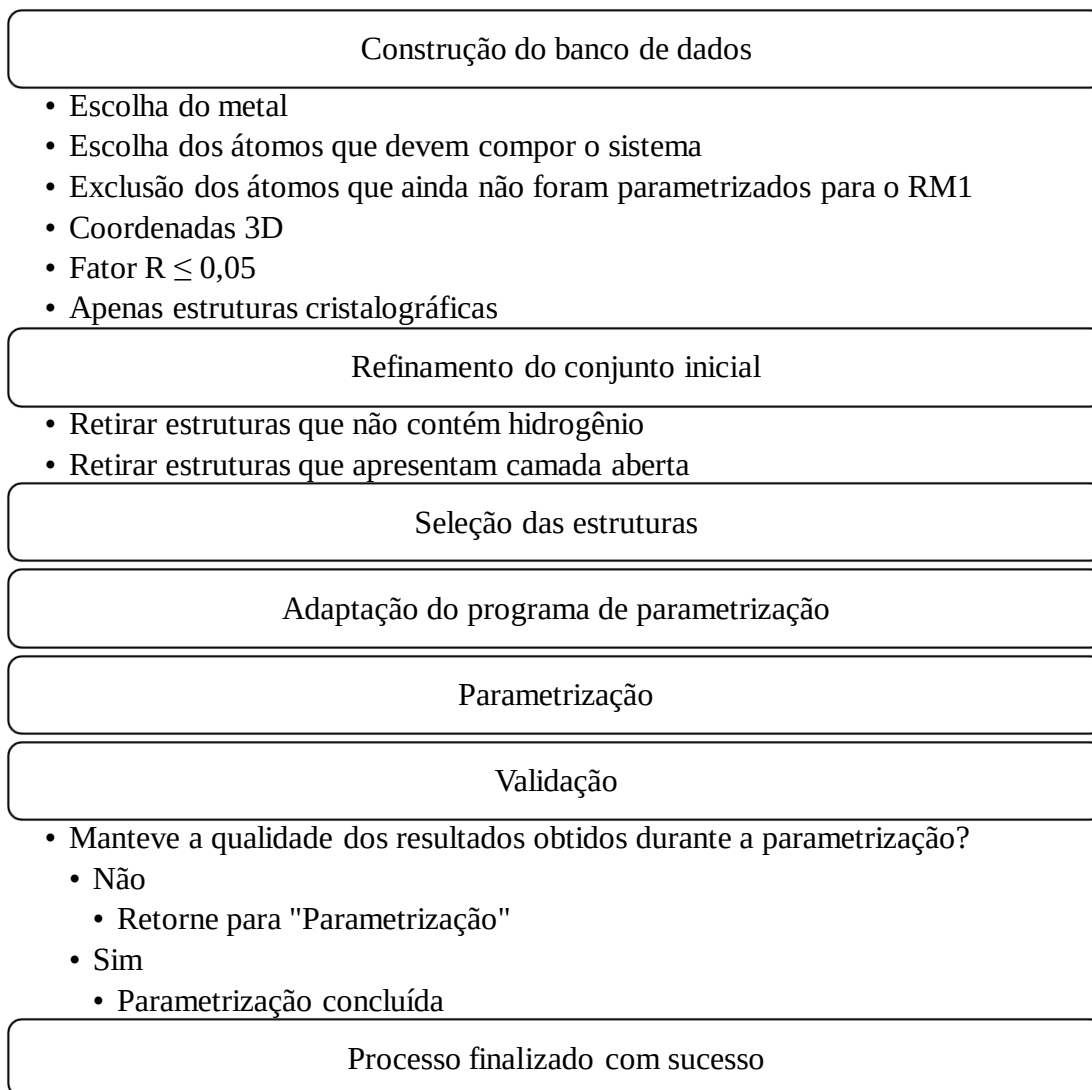
Dados de referência para algumas propriedades são difíceis de serem encontrados, e em alguns casos, o mesmo composto possui dados diferentes nos bancos de dados. Uma forma de contornar problemas desse tipo é o uso de cálculos de alto nível, sendo possível obter, por exemplo, dados de geometria, momento dipolo, entalpia de formação. Contudo, para o cálculo da entalpia de formação, é necessário o cálculo completo de frequências vibracionais, e por serem extremamente custosos, acabam inviabilizando o procedimento [23].

A parametrização de métodos semiempíricos para metais de transição é ainda mais complexa. Faltam dados de referência em fase gasosa, muitos compostos são de camada aberta (em alguns casos de interesse biológico, existe mais de um tipo de camada aberta) e é mais difícil resolver as equações SCF [23].

3.3 Processo de parametrização

Para o presente trabalho, a coleta de dados foi realizada a partir do banco de dados CSD, onde foi possível obter as geometrias cristalográficas dos sistemas contendo metais ferro (Fe) ou níquel (Ni). Alguns critérios foram utilizados, buscando eliminar erros inerente a dados de referências inadequados. Esses critérios estão descritos na Figura 3.2, apresentando o passo a passo do procedimento de parametrização. Devido à dificuldade de encontrar dados de referência para as demais propriedades, apenas propriedades geométricas (distâncias e ângulos) foram consideradas.

Figura 3.2: Procedimento para realização do processo de parametrização de metais para o RM1.



O ponto de partida deve ser a escolha do metal desejado para criação do banco de estruturas. Inicialmente, adicionamos os átomos que devem estar na composição dos sistemas: H, C, N, O, S, P, F, Cl, Br, I, além do próprio metal. Esta limitação está associada ao fato de que o modelo RM1 apresenta parâmetros apenas para esses 10 átomos, além dos 15 lantanídeos. Devido a interação entre centros metálicos em alguns compostos, existe a necessidade de inclusão de sistemas com dois centros metálicos no banco de dados. Compostos com quantidade de centros metálicos maior que dois não necessitam ser considerados, pois não traz informações que já não tenham sido

consideradas. Por fim, entre os elementos que não devem compor os sistemas, estão todos os demais átomos que não foram incluídos na primeira busca.

Os critérios de buscas adotados são utilizados para refinamento da busca. Apenas sistemas que tiveram suas coordenadas cartesianas determinadas foram incluídos, uma vez que apenas essas podem ter suas distâncias comparadas com os sistemas otimizados pelo modelo RM1 durante o processo de parametrização. Para evitar que tenhamos alguma estrutura com erros de medida cristalográfica elevados, foram admitidas apenas sistemas que possuíam o fator cristalográfico R menor que 5%. Como último critério, apenas aquelas que haviam sido depositadas no banco de dados como cristais são levadas em consideração. Todas as estruturas disponíveis foram utilizadas para compor o banco de dados inicial.

Outras três etapas de refinamento são realizadas antes do início da parametrização propriamente dita. A primeira delas consiste em retirar todas as estruturas que não possuem hidrogênio. Estruturas assim são encontradas no CSD, pois como os átomos de hidrogênio são muito leves, eles não são detectados por cristalográfia, tendo que ser adicionados posteriormente no procedimento de refinamento, contudo muitos autores não fazem isso e depositam a estrutura no CSD sem os átomos de hidrogênio. A etapa seguinte é retirar todos os sistemas que apresentam camada aberta.

O conjunto de estruturas restantes pós refinamento pode conter centenas ou até milhares de estruturas. Utilizar todas na etapa de parametrização é inviável devido ao grande custo computacional. Assim, é necessário escolher algumas estruturas para compor o conjunto de parametrização. Esse novo conjunto deve ser representativo frente a diversidade de estruturas que compõe o todo. Para isso, técnicas de agrupamento hierárquico, como DIANA (do inglês, *Divisive Analysis*) [80] podem ser utilizadas.

Antes de iniciar o procedimento de parametrização é necessário realizar algumas adaptações das configurações padrões do programa *Parametric*, desenvolvido pelo nosso grupo para parametrizações de métodos semiempíricos químico quânticos. Entre essas adaptações, é necessário escolher entre as funções respostas disponíveis. Possuir diferentes formas de calcular a função resposta pode ajudar durante o processo. Determinada função resposta pode ser útil para fazer um ajuste em um determinado tipo de distância, enquanto outra pode trazer uma melhoria global.

Para a parametrização de metais de transição, estão disponíveis três tipos de função resposta: i) coordenadas cartesianas (xyz); ii) coordenadas esféricas; iii) RMSD.

As equações 3.2 e 3.3 e 3.4 expressam as F_{resp} i); ii) e iii), respectivamente. As três F_{resp} consideram apenas os desvios relacionados aos átomos diretamente ligados ao poliedro de coordenação.

$$F_{\text{resp}} = \sum_{i=1} \left[\sum_{j=1} w_R |R_{i,j}^{\text{CSD}} - R_{i,j}^{\text{calc}}|^n + \sum_{k=1} w_\theta |\theta_{i,k}^{\text{CSD}} - \theta_{i,k}^{\text{calc}}|^n \right]$$

Equação 3.2 [81]

A variável R equivale a distância entre o íon e o átomo ligante. O ângulo formado entre íon e dois átomos vizinhos no poliedro é representado por θ . w_R é referente ao fator peso para cada tipo de distância de ligação do tipo ligante-ligante (L-L'), onde L e L' podem ser qualquer átomo pertencente ao poliedro. Já w_θ é o fator peso referente aos ângulos formados. Por definição padrão do *Parametric*, os valores atribuídos a função peso são calculados a partir da escolha da entre função modular ou quadrática ($n = 1, 2$), sendo o inverso do desvio padrão ($n = 1$) ou variância ($n = 2$) entre todas as medidas experimentais X_i^{CSD} ($X = R, \theta, \dots$). O índice i representa a quantidade de sistemas envolvidos no processo de parametrização. É representado por j todos os diferentes tipos de distâncias. Os diferentes tipos de ângulo são equivalentes a k . Uma vantagem dessa função resposta é poder variar w_R de forma individual para cada tipo de distância a ser parametrizada. Existem casos em que um tipo de distância metal – ligante é predominante e o ajuste individual se torna interessante.

$$F_{\text{resp}} = \sum_{i=1} [w_R (R_i^{\text{CSD}} - R_i^{\text{calc}})^n + w_\theta (\theta_i^{\text{CSD}} - \theta_i^{\text{calc}})^n + w_\varphi (\varphi_i^{\text{CSD}} - \varphi_i^{\text{calc}})^n]$$

Equação 3.3 [81]

A F_{resp} do tipo coordenada esférica, por outro lado, possui um fator peso w_X ($X = R, \theta, \varphi$) único para cada tipo de coordenada. As coordenadas R, θ e φ são, respectivamente, radial, latitudinal e longitudinal. Para essa F_{resp} , temos w_R único para todos os tipos de distâncias, exceto Me – Me, que possui w_R específico, sendo interessante caso seja necessário a diminuição de erros de vários tipos de distância simultaneamente.

$$F_{\text{resp}} = \sum_{i=1} \sqrt{\frac{1}{n} (R_{i,j,k}^{\text{CSD}} - R_{i,j,k}^{\text{calc}})^2}$$

Equação 3.4

Já a F_{resp} do tipo RMSD (do inglês, *Root Mean Square Deviation*), é calculada a partir da sobreposição dos poliedros cristalográficos e calculados. O parâmetro n indica a quantidade de átomos considerados por poliedro. Essa F_{resp} é útil para um ajuste geral durante o processo de parametrização, com ajuste automático para todos os tipos de ligações e ângulos.

Após todos os ajustes realizados para funcionalizar o *Parametric*, o processo de parametrização deve ser iniciado. Como dito na seção 3.1, esse procedimento consiste na otimização não-linear de uma função resposta parametricamente definida em um espaço de K dimensões, onde K equivale a quantidade de variáveis a serem ajustadas. A parametrização do modelo RM1 para metais de transição possui 22 parâmetros a serem ajustados para cada metal, ou seja, o que se tem é uma superfície de 22 dimensões. Para mostrar como essa busca é complexa, vamos imaginar que, para cada um desses parâmetros existem apenas dois valores: então, haveriam 2^{22} (4.194.304), ou seja quase 4 milhões e duzentos mil conjuntos de parâmetros possíveis. Durante o processo, vários pontos de mínimo podem ser encontrados, cabendo ao pesquisador selecionar qual o melhor ponto que faça sentido químico.

Por fim, é necessário realizar a validação do método. Para isso, deve ser utilizado um conjunto diferente de estruturas. Tal conjunto deve contemplar uma gama muito maior de estruturas que as contidas no conjunto de parametrização. Caso os resultados obtidos com o maior conjunto sejam satisfatórios, a parametrização estará concluída.

4. Parametrização do RM1

4.1 Ferro

4.1.1 Análises do conjunto global e construção do conjunto de parametrização do Ferro

4.1.2 Análises

A busca por estruturas que contêm átomos de Fe resultou em um conjunto de 9053 sistemas. Realizamos um levantamento inicial dos tipos de ligações mais comuns nesse conjunto. Essa análise está representada graficamente pela Figura 4.1. É possível observar que a ligação Fe – C é predominante (66,83%). Como não é possível do ponto de vista de capacidade de processamento a utilização de todas as estruturas no processo de parametrização, esta análise foi realizada para auxiliar na escolha de um conjunto de estruturas representativo, porém viável computacionalmente, para ser utilizado na parametrização do RM1. Diante dos resultados separamos as estruturas em três grupos: i) sistemas que contêm apenas ligação Fe – C; ii) sistemas que contêm ligações do tipo Fe – C e Fe – L (L = N, O, S, P, F, Cl, Br, I); iii) sistemas que não possuem nenhuma ligação Fe – C. O resultado está apresentado na Figura 4.2. Posteriormente, realizamos a etapa de refinamento, restando 7012 estruturas.

Figura 4.1: Número de ligações de cada tipo referente ao conjunto total de estruturas contendo Ferro.

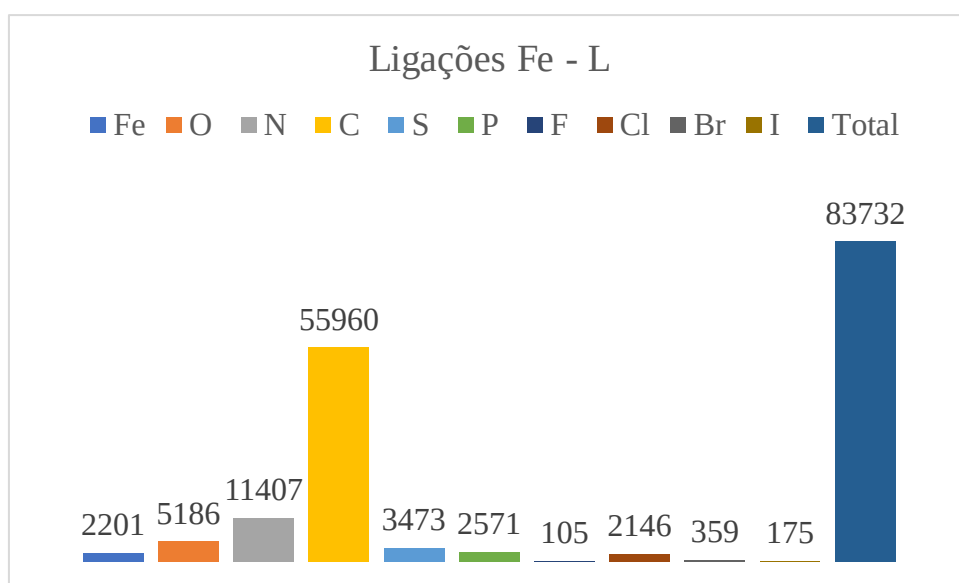
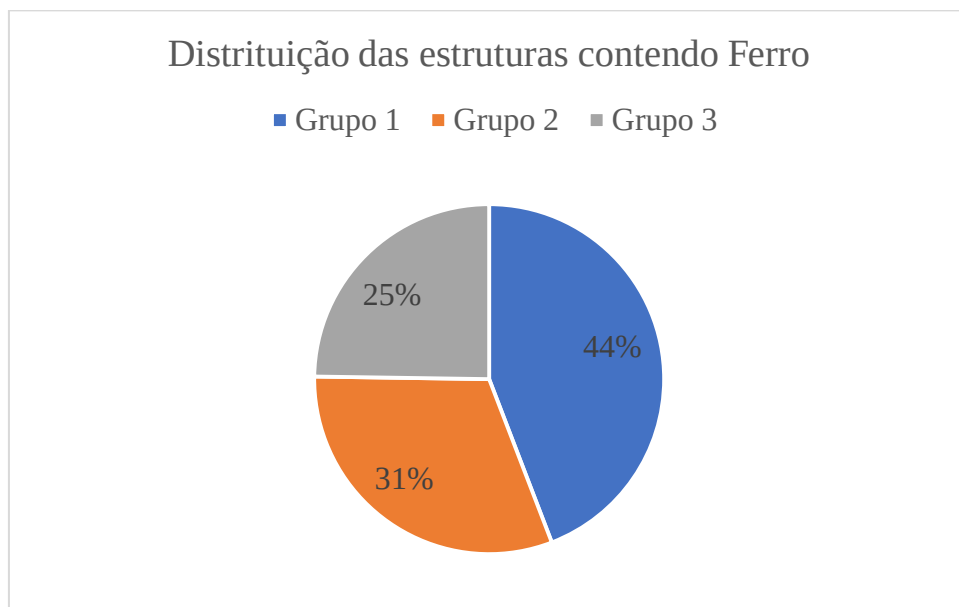
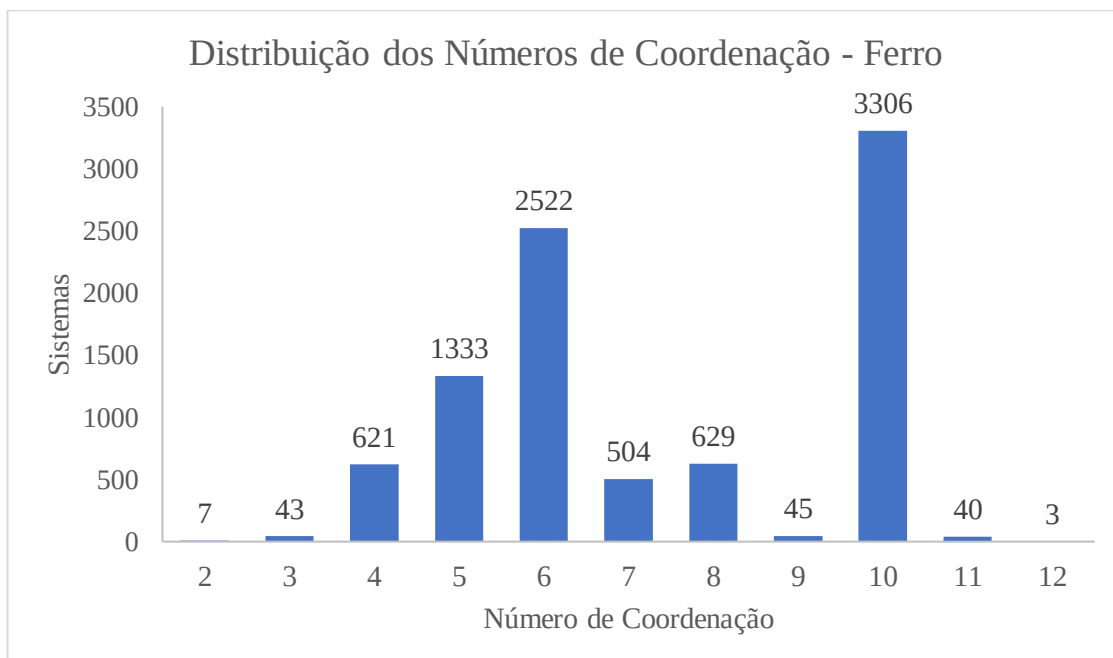


Figura 4.2: Separação por grupos do conjunto total de estruturas contendo Ferro.



Utilizando o *software Shape*² foi possível determinar o número de coordenação dos complexos. A distribuição do número de coordenação dos complexos está apresentada na Figura 4.3.

Figura 4.3: Distribuição dos números de coordenação dos sistemas contendo Ferro.



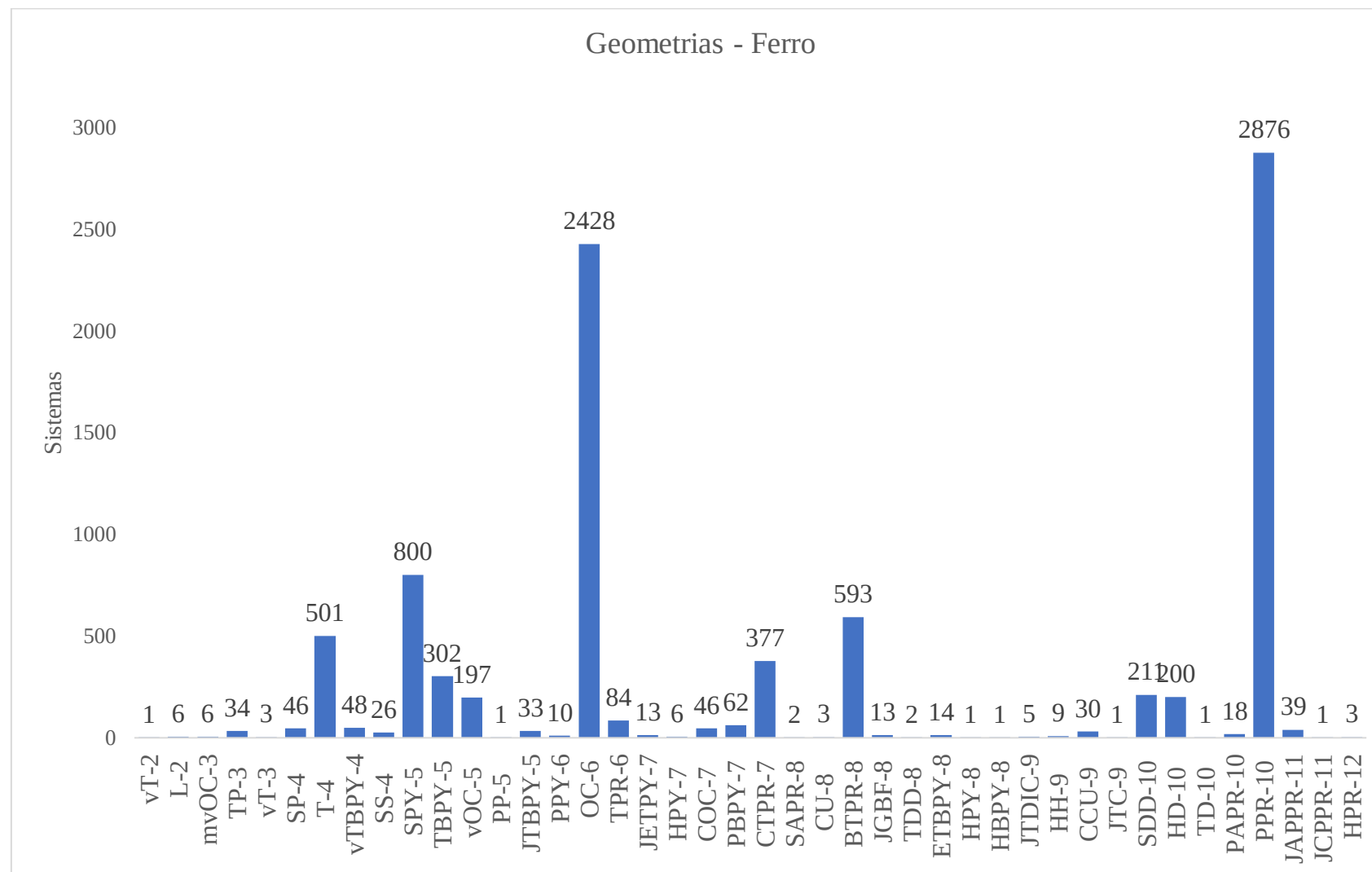
² Disponível em: <https://www.iqtc.ub.edu/uncategorised/program-for-the-stereochemical-analysis-of-molecular-fragments-by-means-of-continous-shape-measures-and-associated-tools/>

Acesso em: 04/04/2021

Essa análise se mostrou interessante para verificar possíveis padrões de coordenação dos complexos, podendo ser uma ferramenta útil durante o processo de escolha do conjunto de dados para a parametrização. Os sistemas com número de coordenação igual a 10, por exemplo, em sua maioria, apresentam o ligante ciclopentadienil (Cp) coordenado. Além disso, 2965 estruturas (32,75% do total) apresentam esse ligante coordenado ao centro metálico.

Shape é baseado no conceito de Medida de Forma Contínua (CShM, do inglês *Continuous Shape Measure*), mensurando quanto o sistema se distancia de uma geometria específica e tratando simetria como uma propriedade estrutural de natureza contínua, já que a simetria perfeita raramente é alcançável na realidade. Por exemplo, em escala molecular, vibrações distorcem continuamente as formas ideais dos poliedros regulares [82]. Quando a geometria de referência é um poliedro regular, geometria e simetria são equivalentes [83]. Outra análise realizada com o mesmo programa foi referente as geometrias dos sistemas, apresentada na Figura 4.4.

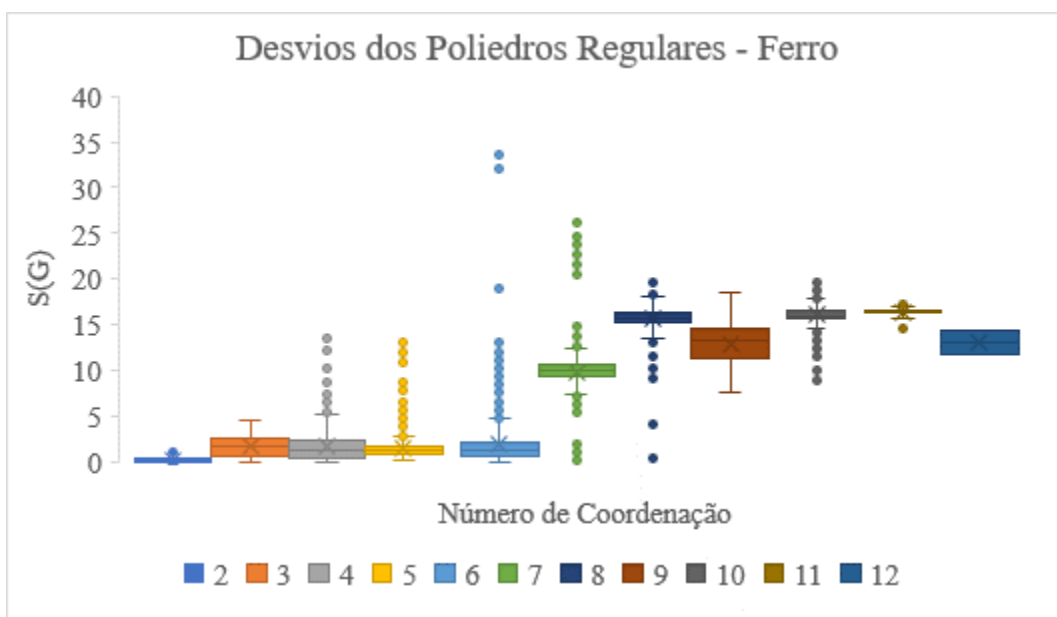
Figura 4.4: Distribuição das geometrias calculadas por Shape a partir de dados cristalográficos de sistemas contendo Ferro.



A lista de referência contendo o significado das siglas das geometrias possíveis de serem avaliadas por *Shape* consta no capítulo Anexos. Maiores detalhes das equações aplicadas pelo *software* podem ser encontrados nas referências [83–85].

De maneira geral, *Shape* compara o poliedro da estrutura com o objeto perfeitamente simétrico de dado grupo pontual. Por exemplo, dado uma estrutura distorcida composta por N vértices, será comparada com objetos perfeitamente simétricos que possuem o mesmo valor de número de vértices. Os valores avaliados variam de $100 \leq S(G) \leq 0$, onde $S(G)$ equivale ao grau de distorção da simetria perfeita. Se $S(G) = 0$, a estrutura avaliada não possui distorções frente ao grupo pontual [84]. Para compostos de metais de transição, mesmo que possam variar com o tipo de moléculas e com o número de vértices, $S(G)$ pode atingir o valor de 40, podendo ser observado na Figura 4.5. Como regra geral, $S(G) \geq 0,1$ indicam distorções quimicamente significativas, enquanto $S(G) \geq 3$ apontam para distorções importantes frente ao poliedro [85].

Figura 4.5: Grau de desvios nas formas de poliedros regulares para sistemas contendo Ferro.



4.1.3 Construção do conjunto de parametrização do Ferro

Os critérios de escolha para a composição do conjunto inicial de parametrização foram: i) conter todos os tipos de ligações; ii) no mínimo dois sistemas para cada tipo de ligação; iii) ordem alfabética dos códigos registrados no CSD; iv) tempo de cálculo do sistema. O tempo máximo estabelecido para o conjunto inicial foi de até uma hora, considerando a soma do tempo de cálculo de todos os sistemas calculados a partir de um conjunto de parâmetros utilizados

como ponto inicial. Os códigos das estruturas são gerados de forma aleatória quando depositados no CSD, assim, sistemas com diversos modos de coordenação poderiam ser encontrados.

Após a adição de sistemas que até conter todos os tipos de ligantes, os demais foram adicionados seguindo a ordem alfabética. Tal conjunto foi construído por trinta estruturas, desde que não repetidas. Por exemplo, considerando a estrutura ABISOV³, caso a posterior seja ABISOV01, essa última não é elegível. Na Tabela 4.1 está listado o conjunto inicial de parametrização. A Tabela 4.2 apresenta a quantidade de distâncias para cada tipo de ligação. Os diagramas das estruturas selecionadas para o conjunto de parametrização de Ferro estão disponíveis no capítulo Apêndices.

Tabela 4.1: Conjunto inicial de parametrização para Ferro.

Sistemas					
ABEMEB	ABISOV	ABUBEH	ACECFE11	ADIGEZ	ALOGAK
ABFERC10	ABITEM	ACAHIV	ACEDIV	AFAMIE	AXAGAJ
ABIGAU	ABONOU	ACAHUJ	ACEMEA	AFUYAD	BEJMUZ
ABIHUO	ABOYOF	ACAKOF	ACEMIF	AGUGEO	CADYOX
ABIJEA	ABOYUL	ACASIG01	ACFCFE	AJALIH	KOFTUW

Tabela 4.2: Número de distâncias para cada tipo de ligação no conjunto inicial de parametrização para Ferro.

Tipo de ligação	Número de distâncias
Fe - Fe	7
Fe - O	8
Fe - N	31
Fe - C	180
Fe - S	9
Fe - P	6
Fe - F	16
Fe - Cl	4
Fe - Br	3
Fe - I	2
Fe - L	266
L - L'	590
Todas	856

³ Código CSD para a estrutura.

Num primeiro momento, a quantidade de ligações do tipo Fe – F parece desproporcional quando comparamos outros tipos mais comuns do conjunto total. Contudo, após a etapa de refinamento restaram apenas seis estruturas que continham esse tipo de ligação, e, seguindo os critérios de seleção, as duas primeiras foram adicionadas. O tipo Fe – L se refere as distâncias somadas entre átomos pertencentes ao poliedro. Já L – L' considera as distâncias de qualquer ligante entre si.

4.1.4 Procedimento de parametrização

Selecionado o conjunto de parametrização, o passo seguinte foi iniciar o processo de otimização. A busca dos parâmetros foi iniciada utilizando o algoritmo GSA, tendo objetivo inicial o amplo rastreamento da hipersuperfície. Isso é possível com o ajuste dos parâmetros internos do algoritmo, qA, qV e qT.

Os valores qA, qV e qT são definidos como parâmetros de aceitação, visitação e temperatura. O parâmetro de aceitação é responsável por aceitar ou não os novos parâmetros gerados a partir de uma função de distribuição de probabilidade. Já o parâmetro de visitação é utilizado para definir a região que será mapeada na hipersuperfície pelo algoritmo, onde baixos valores de qV levam a uma busca mais global, enquanto altos valores tende a uma busca mais local. Por fim, qT se refere ao decaimento de temperatura, quanto menor o valor, maior a facilidade de escapar de um ponto de mínimo local (bacia atratora), enquanto altos valores são sugeridos para busca mais local [75,86].

Caso valores referentes a função peso não sejam definidos antes do início da parametrização, serão gerados automaticamente pelo programa *Parametric*, que foi desenvolvido pelo nosso grupo especificamente para a parametrização de métodos semiempíricos. A Tabela 4.3 apresenta os pesos de cada propriedade referente ao início do processo com o conjunto inicial de parametrização.

Tabela 4.3: Valores de pesos para cada propriedade a ser parametrizada.

Propriedade	Peso
Ângulos	0,0006
Fe – Fe	0,0710
Fe – O	587,8058
Fe – N	37,0578
Fe – C	80,1661
Fe – S	1,0000
Fe – P	156,1436
Fe – F	174,2213
Fe – Cl	106,3524
Fe – Br	233,4764
Fe – I	1226,6650
L – L'	1,2581

A Tabela 4.4 apresenta os valores aceitos pelo algoritmo durante a parametrização iniciada com valores para a função peso gerados pelo programa *Parametric*. Ao analisar a Tabela 4.5, notamos que Fe – I, que possui o maior valor entre os pesos, foi privilegiada frente as outras. Isso acabou custando a piora de outros tipos de ligações, com destaque para Fe – C, a mais comum no conjunto total. Assim, a parametrização convergia para um ponto pouco representativo do conjunto total. Visto isso, fica claro o papel do pesquisador para realizar intervenções durante o processo. Entre as opções de intervenções, é possível alterar o algoritmo de busca, tipo função resposta e os pesos referentes as propriedades envolvidas.

A parametrização foi reiniciada após a alteração dos pesos, tendo sido escolhido como ponto de partida o ponto 1. Em dado momento, os novos pontos aceitos pelo algoritmo já não possuem uma melhora significativa em relação aos anteriores, quando consideramos Fe – L, como observamos na Tabela 4.5. Durante dias após o registro do ponto 446, o algoritmo não encontrou outro conjunto de parâmetros que diminuísse o valor da F_{resp} , o que nos levou a intervir no processo. Sempre que julgamos que o processo deveria convergir para outro caminho, intervenções eram realizadas e reiniciávamos o procedimento

Tabela 4.4: Flutuação dos erros para cada tipo de ligação durante o processo de parametrização com valores para função peso gerados automaticamente.

Pontos	Tipos de ligações												Todas
	Fe – Fe	Fe – O	Fe – N	Fe – C	Fe – S	Fe – P	Fe – F	Fe – Cl	Fe – Br	Fe – I	Fe – L	L – L'	
1	0,3088	0,0529	0,0944	0,0668	0,1849	0,2599	0,0752	0,1734	0,3065	0,5602	0,0989	0,1647	0,1456
32	0,2791	0,1671	0,0915	0,1069	0,0963	0,1797	0,1257	0,0889	0,1704	0,4758	0,1192	0,1710	0,1560
34	0,4939	0,1933	0,1025	0,2696	0,3545	0,4166	0,2945	0,0947	0,1300	0,0681	0,2445	0,2761	0,2670
39	0,2279	0,1443	0,1159	0,2064	0,0648	0,2040	0,0877	0,0662	0,0788	0,2125	0,1766	0,2248	0,2108
52	0,2437	0,1401	0,1135	0,2046	0,0643	0,2028	0,0881	0,0661	0,0803	0,2123	0,1752	0,2196	0,2067
55	0,3765	0,1421	0,1153	0,2389	0,1430	0,2257	0,2092	0,1024	0,0491	0,0814	0,2061	0,2516	0,2384
67	0,2232	0,1961	0,1155	0,1896	0,0831	0,2361	0,1431	0,0683	0,0724	0,1435	0,1689	0,2027	0,1929

Tabela 4.5: Flutuação dos erros para cada tipo de ligação durante o processo de parametrização após intervenção em valores da função peso.

Pontos	Tipos de ligações												Todas
	Fe – Fe	Fe – O	Fe – N	Fe – C	Fe – S	Fe – P	Fe – F	Fe – Cl	Fe – Br	Fe – I	Fe – L	L – L'	
1	0,2919	0,0501	0,0984	0,0668	0,1864	0,2599	0,0752	0,1734	0,3065	0,5602	0,0991	0,1647	0,1457
85	0,3096	0,0540	0,0939	0,0629	0,1872	0,2603	0,0758	0,1755	0,3082	0,5522	0,0964	0,1601	0,1416
110	0,3095	0,0572	0,0946	0,0620	0,1884	0,2604	0,0752	0,1764	0,3092	0,5523	0,0960	0,1572	0,1395
126	0,4028	0,1051	0,1019	0,0702	0,2863	0,3520	0,0601	0,2440	0,3891	0,5951	0,1145	0,1380	0,1312
127	0,4029	0,1012	0,1019	0,0701	0,2863	0,3532	0,0619	0,2437	0,3889	0,5950	0,1144	0,1349	0,1290
155	0,4037	0,1011	0,1016	0,0682	0,2819	0,3452	0,0607	0,2423	0,3874	0,5956	0,1127	0,1344	0,1281
163	0,4030	0,0963	0,1015	0,0681	0,2795	0,3408	0,0602	0,2418	0,3875	0,5949	0,1123	0,1337	0,1275
168	0,2927	0,0404	0,0923	0,0759	0,1705	0,2422	0,0782	0,1446	0,2830	0,5183	0,1012	0,1271	0,1196
178	0,3077	0,0552	0,0927	0,0581	0,1966	0,2690	0,0754	0,1734	0,3061	0,7393	0,0972	0,1240	0,1163
185	0,3488	0,0953	0,0963	0,0473	0,2289	0,3013	0,0821	0,2036	0,3267	0,6714	0,0944	0,1179	0,1111
200	0,2700	0,1002	0,1023	0,0454	0,2238	0,3015	0,0893	0,2035	0,3267	0,5348	0,0902	0,1158	0,1084
205	0,2694	0,0900	0,1020	0,0455	0,2228	0,3008	0,0904	0,2026	0,3258	0,5356	0,0898	0,1136	0,1067
228	0,3277	0,0901	0,0956	0,0469	0,2208	0,2964	0,0920	0,1983	0,3221	0,5361	0,0906	0,1201	0,1115
229	0,3280	0,0906	0,0956	0,0469	0,2212	0,2976	0,0918	0,1978	0,3217	0,5359	0,0906	0,1201	0,1115
232	0,2592	0,0738	0,1000	0,0533	0,1963	0,2740	0,0925	0,1793	0,3052	0,5117	0,0911	0,1141	0,1074
240	0,3139	0,0744	0,0940	0,0536	0,1997	0,2738	0,0935	0,1794	0,3053	0,5120	0,0916	0,1144	0,1078
265	0,2658	0,0760	0,0950	0,0438	0,2229	0,3048	0,0664	0,2095	0,3373	0,5011	0,0861	0,1217	0,1113
270	0,2610	0,0813	0,0966	0,0457	0,2275	0,3111	0,1091	0,2158	0,3411	0,5045	0,0899	0,1210	0,1120
275	0,2314	0,0803	0,0959	0,0451	0,2262	0,3126	0,1056	0,2148	0,3403	0,5009	0,0886	0,1194	0,1105
294	0,2592	0,0803	0,0960	0,0449	0,2260	0,3125	0,1054	0,2148	0,3403	0,5009	0,0889	0,1200	0,1110
344	0,2491	0,0703	0,0939	0,0410	0,2125	0,2980	0,1023	0,2007	0,3279	0,4978	0,0840	0,1163	0,1070
379	0,2491	0,0694	0,0943	0,0408	0,2123	0,2911	0,1002	0,2031	0,3296	0,4931	0,0837	0,1165	0,1070
446	0,2492	0,0641	0,0929	0,0413	0,2097	0,2894	0,0965	0,1993	0,3265	0,4968	0,0833	0,1142	0,1052

Buscando tornar o conjunto ainda mais representativo, alteramos o conjunto de parametrização adicionando estruturas. No novo conjunto, os critérios adotados foram: i) aumentar o número de distâncias, principalmente para Fe – O, Fe – S, Fe – P, Fe – Cl; ii) ordem alfabética dos códigos registrados no CSD; iii) tempo de máximo do segundo conjunto limitado a 2h.

4.1.5 Parâmetros RM1 para Ferro

Repetimos o procedimento já discutido, o qual perdurou por vários meses (alguns anos). Sempre que considerávamos um ponto promissor, realizávamos o processo de validação do método. Os parâmetros obtidos para o processo de parametrização do metal Ferro são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Parâmetros do modelo RM1 para Ferro.

Parâmetro (unidade)	Descrição	Parâmetros para Ferro
U_{ss} (eV)	Integral de um centro e um elétron para orbitais atômicos s	-68,770106871399
U_{pp} (eV)	Integral de um centro e um elétron para orbitais atômicos p	-56,073187637724
U_{dd} (eV)	Integral de um centro e um elétron para orbitais atômicos d	-103,588227685307
ζ_s (Bohr ⁻¹)	Expoente dos orbitais atômicos s	4,061655175897
ζ_p (Bohr ⁻¹)	Expoente dos orbitais atômicos p	2,172123716257
ζ_d (Bohr ⁻¹)	Expoente dos orbitais atômicos d	1,363678983113
β_s (eV)	Integral de ressonância de dois centros e um elétron para orbitais atômicos s	7,922032330446
B_p (eV)	Integral de ressonância de dois centros e um elétron para orbitais atômicos p	-4,935354049350
β_d (eV)	Integral de ressonância de dois centros e um elétron para orbitais atômicos d	-4,704460497224
F_{SD}^0 (eV)	Integral de dois elétrons	9,773169000819
G_{SD}^2 (eV)	Integral de dois elétrons	2,180639905331
ρ_{core} (Bohr)	Termo aditivo para avaliar interação caroço-caroço e caroço-elétron	1,012280984856

α ($\text{\AA}^{-1}$)	Termo de repulsão caroço-caroço	2,829464281853
$\zeta's$ (Bohr $^{-1}$)	Expoente para cálculo de integrais de um centro do tipo s	6,625100017328
$\zeta'p$ (Bohr $^{-1}$)	Expoente para cálculo de integrais de um centro do tipo p	3,655881851848
$\zeta'd$ (Bohr $^{-1}$)	Expoente para cálculo de integrais de um centro do tipo d	2,233559137529
$a11$ (adimensional)	Intensidade da primeira função Gaussiana	0,328018933326
$b21$ ($\text{\AA}^{-2}$)	Largura da primeira função Gaussiana	10,507891699264
$c31$ ($\text{\AA}$)	Posição da primeira função Gaussiana	2,650310506451
$a12$ (adimensional)	Intensidade da segunda função Gaussiana	1,998361687334
$b22$ ($\text{\AA}^{-2}$)	Largura da segunda função Gaussiana	6,806341068613
$c32$ ($\text{\AA}$)	Posição da segunda função Gaussiana	3,754904669693

4.1.6 Validação

O conjunto de validação consistiu na escolha das 411 primeiras estruturas em ordem alfabética que convergiram simultaneamente para PM6, PM7 e RM1.

As Figuras 4.6 - 4.8 apresentam os erros médios absolutos (EMAs, $\text{\AA}$), erros médios relativos (EMRs, %) e variâncias ($\text{\AA}^2$), respectivamente, para as distâncias de cada tipo de ligação obtidos a partir do conjunto de validação para PM6, PM7 e RM1. A quantidade de medidas é apresentada abaixo dos rótulos tipo de ligação. O parâmetro REF, utilizado como critério de qualidade, indica o valor equivalente a 5% da média cristalográfica para cada tipo de ligação, baseado no conjunto total de estruturas. De maneira geral, em termos absolutos, os valores de REF variam em torno de $EMA < 0,1000$ para Me – X (X = O, N, C, S, P, F, Cl, Br, I, L) e $EMA < 0,2000$ para Me – Me, e L – L'. Os EMAs e EMRs foram calculados pela Equação 4.1 e Equação 4.2, respectivamente:

$$EMA = \sum_{j=1}^k \frac{|R_j^{exp.} - R_j^{calc.}|}{n}$$

Equação 4.1

$$EMR = \sum_{j=1}^k \frac{|R_j^{exp.} - R_j^{calc.}|}{R^{exp}} * 100\%$$

Equação 4.2

em que k está associado ao número de estruturas consideradas no processo de validação e j corresponde às ligações metal-átomo ligante de cada complexo e n o número de átomos pertencentes ao poliedro.

Figura 4.6: EMAs referente ao conjunto de validação de ferro para tipos de ligações.

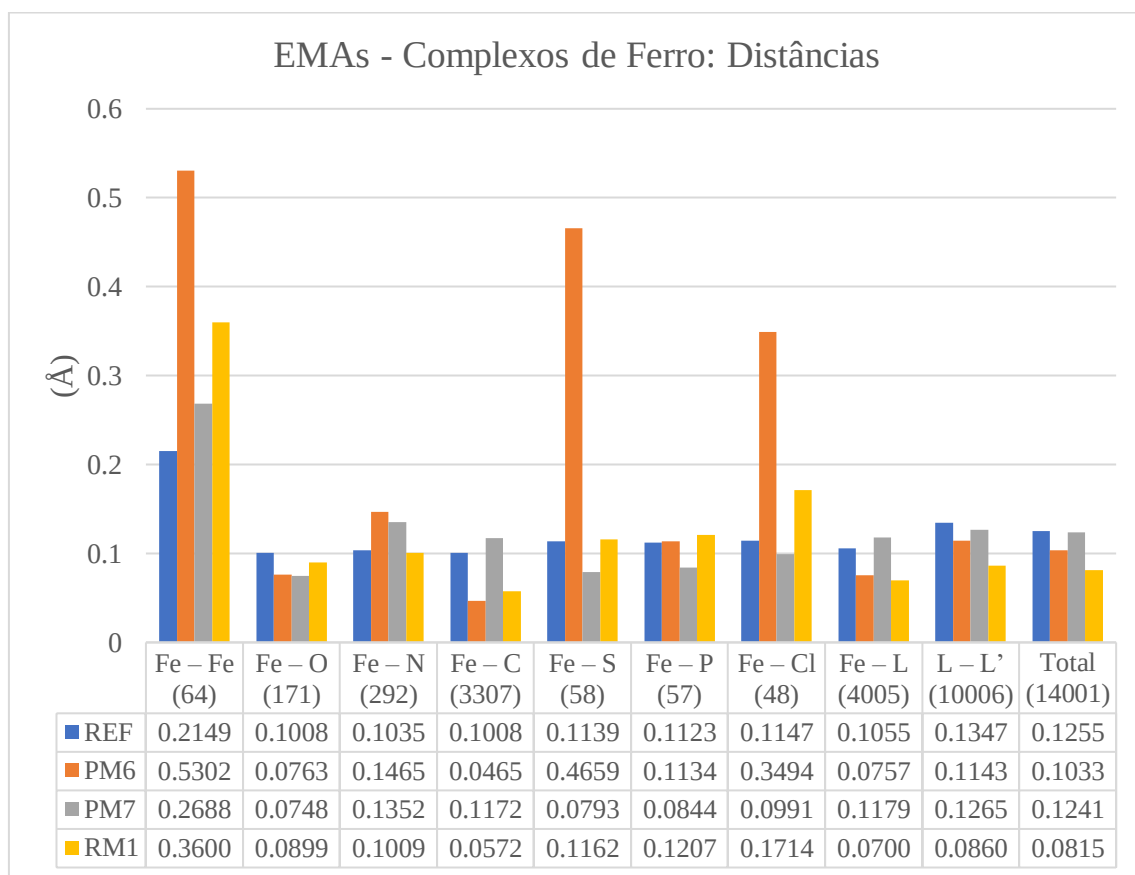


Figura 4.7: EMRs referente ao conjunto de validação de ferro para tipos de ligações.

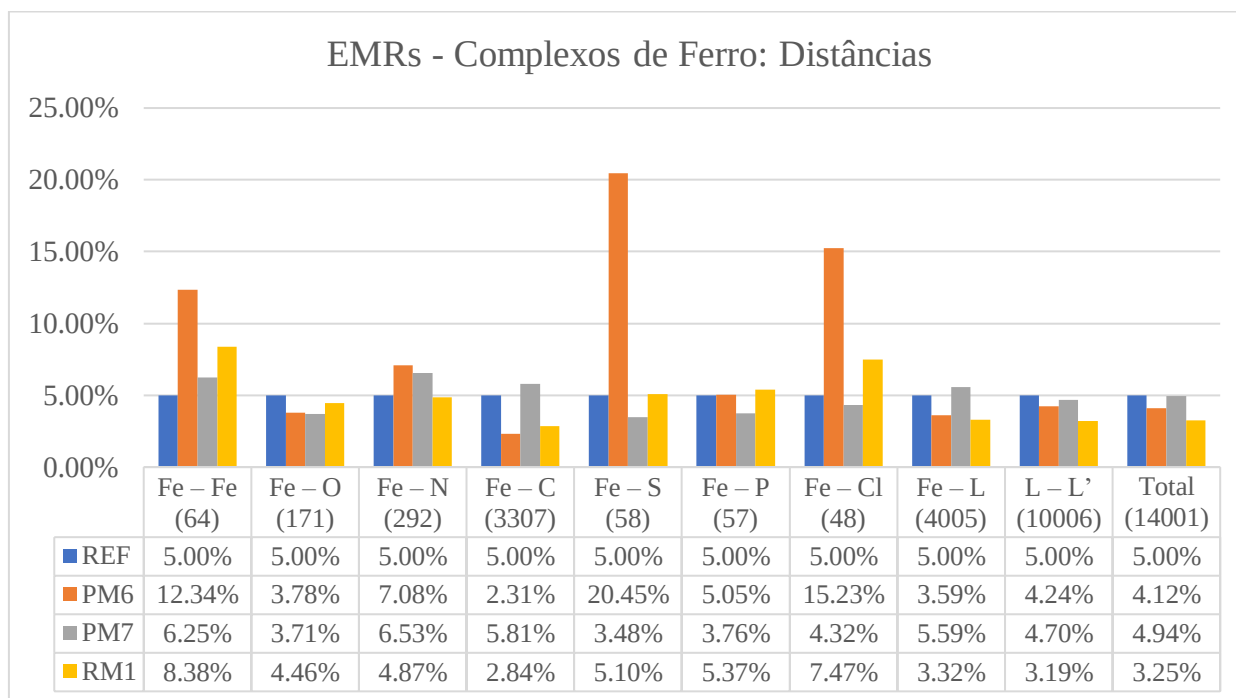
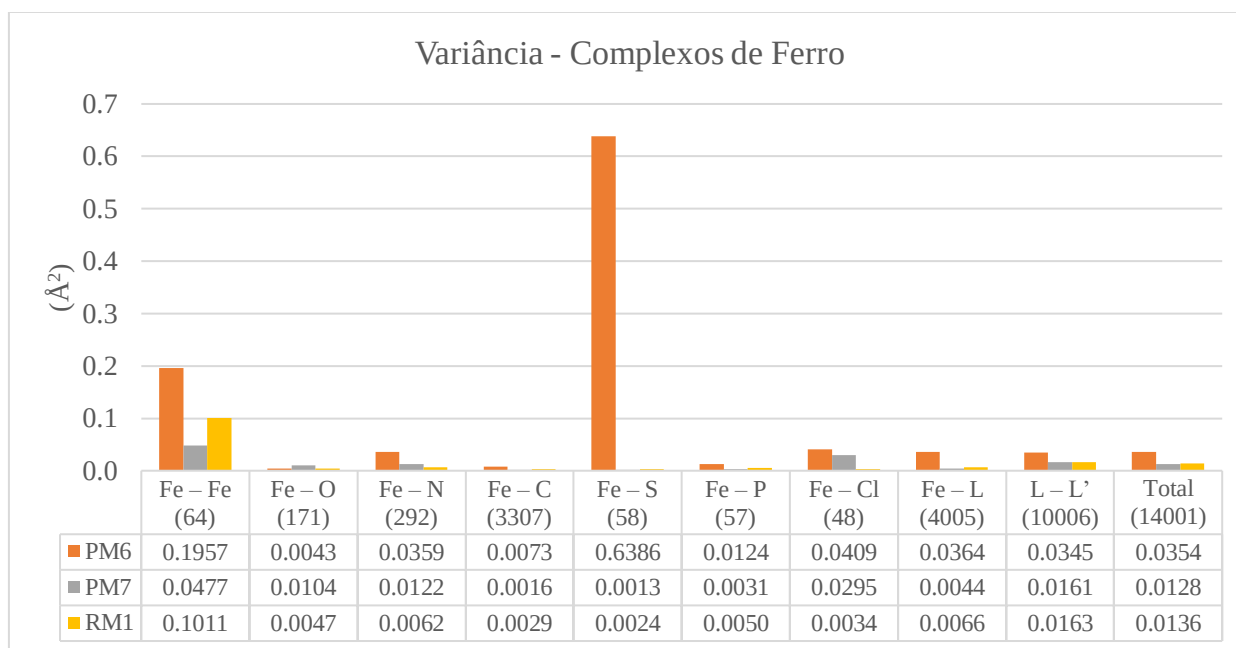


Figura 4.8: Variâncias referente ao conjunto de validação de ferro para tipos de ligações.



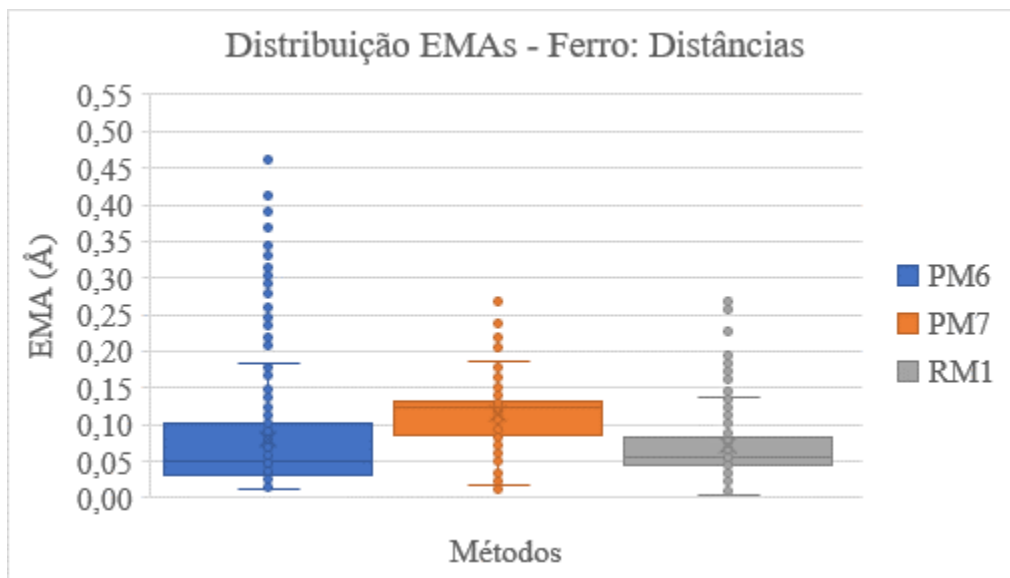
Ao verificar a Figura 4.6, percebemos que os tipos de ligação Fe – F, Fe – Br e Fe – I não aparecem no conjunto de validação. Isso pode ter acontecido por nenhum sistema entre os escolhidos possuir tais tipos de ligações ou falta de convergência em estruturas durante a otimização pelo RM1. É possível observar que, para todos os casos, os critérios

EMAs $< 0,1000 \text{ \AA}$ e EMAs $< 0,2000 \text{ \AA}$ apresentam um erro médio menor que 5%, nosso critério de erro cristalográfico máximo para seleção das estruturas no CSD.

Observando a Figura 4.6 e 4.7, notamos que as ligações Fe – X, sendo X = O, C, L, atendem ambos os critérios de qualidade, enquanto o Fe – N possui erro superior ao critério EMA $< 0,1000$ de $0,0009 \text{ \AA}$. Já Fe – S e Fe – P, mesmo não possuindo EMAs $< 0,1000 \text{ \AA}$, pouco distanciam do parâmetro REF, apresentando EMRs de 0,10% e 0,37%, e frente ao PM7, que melhor performou, a diferença é inferior a 2%. Embora Fe – Fe e Fe – Cl, em termos absolutos, aparentemente possuam erros elevados, próximos a $0,1000 \text{ \AA}$ do inicialmente preferido, em termos relativos, se distanciam apenas 3,38% e 2,47% dos dados cristalográficos, além de 2,13% e 3,15% do PM7. Além disso, em todas as distâncias em relação ao poliedro (Fe – L), em relação aos demais átomos da estrutura (L – L') e entre todas as distâncias, notamos que o conjunto geral do RM1 apresenta elevada exatidão e erros menores que PM6 e PM7.

A Figura 4.8 apresenta as variâncias entre os tipos de ligações. Os baixos valores para RM1 e PM7 na maioria dos casos apontam que grande parte dos sistemas possuem EMAs distribuídos próximos à média (Fe – L), como pode ser visto na Figura 4.9. Além disso, alguns *outliers* (termo utilizado em estatística para designar pontos atípicos, fora da curva) podem ser detectados. Consideramos como *outliers* os pontos que estão localizados antes da linha de mínimo ou além do ponto de máximo.

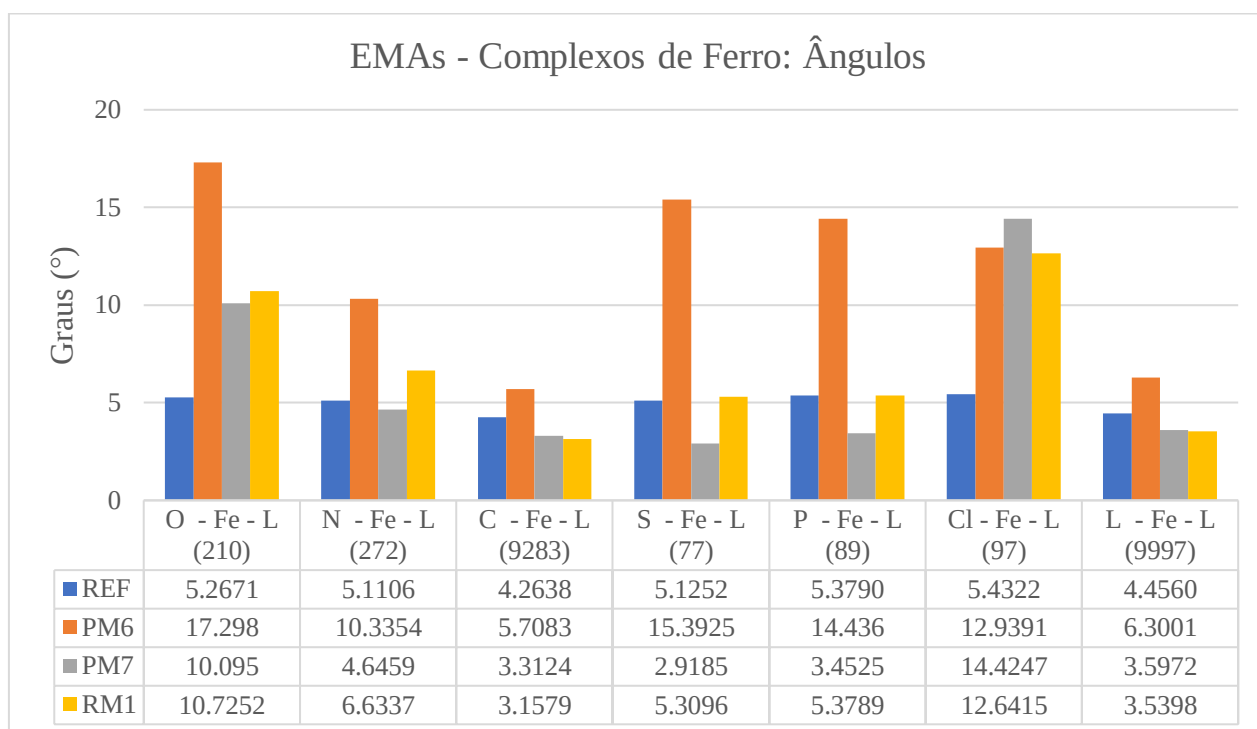
Figura 4.9: Distribuição dos EMAs para complexos contendo ferro para os métodos PM6, PM7 e RM1.



Em ambos os métodos, a maioria dos *outliers* estão além do ponto de máximo. O PM6 é o método que possui a maior quantidade de *outliers*. O PM7 apresentou uma quantidade de estruturas além do ponto de máximo menor que o RM1. Contudo, a linha que delimita o ponto de máximo para PM7 está localizada em aproximadamente EMA = 0,1871 Å, enquanto a mesma linha para RM1 está em EMA = 0,1398 Å. De maneira geral, o grau de variabilidade entre os métodos foi RM1 < PM7 < PM6. A tabela com EMAs das estruturas referente a cada método está disponível no Apêndice.

A Figura 4.10 apresenta os erros para os ângulos de ligações em termos de EMAs.

Figura 4.10: EMAs referente ao conjunto de validação de Ferro para ângulos de ligações.



4.1.7 RM1 para ferro com adição dos calores de formação

O processo de parametrização foi reiniciado adicionando sistemas com dados de referência de calor de formação fornecidos pelo Prof. James Stewart. Ao todo, estavam disponíveis 29 estruturas. Devido ao grande de conjuntos de parâmetros que necessitaríamos testar na hipersuperfície, foi considerado utilizar um conjunto de parametrização que fosse calculado mais rapidamente, com tempo de ciclo máximo de cinco minutos, em contraste com ciclos de até uma hora da parametrização anterior, ou seja, até doze vezes mais veloz. A Tabela 4.7 apresenta os dados referentes aos resultados do início da parametrização do RM1 com a adição dos calores de formação. A parametrização foi reiniciada várias vezes durante o processo para o ajuste dos pesos e alteração dos algoritmos de busca.

A Tabela 4.8 apresenta dos dados de uma parametrização onde foram testados 53224 conjuntos de parâmetros na hipersuperfície, dos quais 16 pontos foram aceitos. Esse procedimento persistiu por cerca de 8 dias, ou seja, se a antiga metodologia fosse utilizada, para o mapeamento dos 53224 conjuntos de parâmetros seriam necessários cerca de 96 dias.

As Figuras 4.11 - 4.13 apresentam os resultados, em EMA, comparados para tipos de ligações, variâncias e ângulos de PM6, PM7 e RM1 com a adição dos calores de

formação para o Ferro. Na Figura 4.14 estão apresentadas as distribuições dos EMA. A Figura 4.15 apresenta os resultados dos três métodos para as médias e desvio padrão dos calores de formação.

Tabela 4.7: Flutuação dos erros para cada tipo de ligação para o primeiro ciclo de parametrização com adição dos dados de calor de formação. de calor de formação.

Ponto	Fe – Fe	Fe – O	Fe – N	Fe – C	Fe – S	Fe – P	Fe – F	Fe – Cl	Fe – Br	Fe – I	Fe – L	L – L'	Todas	Calor
1	0,2819	0,1286	0,0470	0,0932	0,0000	0,0000	0,1247	0,1387	0,2691	0,3690	0,1061	0,2540	0,1924	538,1948
10	0,2613	0,1340	0,0526	0,1764	0,0000	0,0000	0,0976	0,1247	0,2385	0,3725	0,1554	0,3060	0,2433	174,6571
22	0,1008	0,3685	0,6351	0,4024	0,0000	0,0000	0,1505	0,5378	0,5101	0,2402	0,4295	0,8136	0,6537	141,2313
30	0,1030	0,1970	0,2555	0,3205	0,0000	0,0000	0,0966	0,1486	0,5064	0,2390	0,2775	0,5619	0,4435	133,5399

Tabela 4.8: Flutuação dos erros para cada tipo de ligação durante o processo de parametrização com adição dos dados de calor de formação após intervenção em valores da função peso.

Ponto	Fe – Fe	Fe – O	Fe – N	Fe – C	Fe – S	Fe – P	Fe – F	Fe – Cl	Fe – Br	Fe – I	Fe – L	L – L'	Todas	Calor
1	0,2918	0,1349	0,0986	0,1412	0,0000	0,0000	0,2563	0,2158	0,3658	0,3861	0,1628	0,4556	0,3337	144,2721
113	0,3655	0,1602	0,0854	0,1588	0,0000	0,0000	0,1089	0,1963	0,3476	0,4796	0,1631	0,5334	0,3792	125,7537
247	0,3677	0,2575	0,0766	0,2004	0,0000	0,0000	0,2131	0,1164	0,3923	0,4459	0,1974	0,5952	0,4295	99,1050
526	0,3559	0,1913	0,0842	0,2047	0,0000	0,0000	0,2249	0,1152	0,3887	0,4373	0,1955	0,5815	0,4208	98,7296
620	0,3283	0,0952	0,0700	0,1856	0,0000	0,0000	0,1516	0,1346	0,2709	0,4531	0,1678	0,5024	0,3631	92,0424
656	0,3366	0,1189	0,0803	0,2004	0,0000	0,0000	0,1557	0,1177	0,2560	0,4435	0,1777	0,5030	0,3675	86,8625
749	0,3987	0,0968	0,0610	0,1870	0,0000	0,0000	0,1455	0,1444	0,4360	0,4919	0,1733	0,4868	0,3563	84,3799
757	0,3790	0,1725	0,1253	0,1925	0,0000	0,0000	0,1415	0,1360	0,4277	0,4856	0,1881	0,5021	0,3714	80,8669
1312	0,3245	0,0871	0,0637	0,1940	0,0000	0,0000	0,1411	0,1365	0,4483	0,5095	0,1751	0,5347	0,3850	82,9856
1650	0,3381	0,1017	0,0594	0,1784	0,0000	0,0000	0,1456	0,1450	0,4216	0,4498	0,1675	0,4587	0,3374	81,1302
1651	0,3383	0,0752	0,0589	0,1777	0,0000	0,0000	0,1468	0,1446	0,4219	0,4500	0,1648	0,4843	0,3512	74,5298
2403	0,3293	0,0844	0,0592	0,1770	0,0000	0,0000	0,1392	0,1447	0,4162	0,4349	0,1644	0,4692	0,3423	78,5445
2502	0,2980	0,1452	0,1184	0,1739	0,0000	0,0000	0,1353	0,1443	0,4388	0,3984	0,1736	0,4708	0,3470	74,6667
5300	0,2994	0,0741	0,1217	0,1753	0,0000	0,0000	0,1474	0,1447	0,6619	0,4003	0,1754	0,4742	0,3498	72,8191
9607	0,2990	0,0668	0,0588	0,1752	0,0000	0,0000	0,1467	0,1461	0,6620	0,3998	0,1679	0,4741	0,3466	71,7594
10404	0,3047	0,0660	0,0605	0,1732	0,0000	0,0000	0,1453	0,1472	0,6694	0,4077	0,1671	0,4692	0,3434	72,1957

Analisando os pontos das Tabelas 4.7 e 4.8, notamos que o EMA para calor de formação diminuiu bastante. No entanto, a exatidão no cálculo de vários tipos de ligações foi sendo depreciada durante o processo de parametrização. Para tanto, intervenções foram realizadas a fim de tentar minimizar o prejuízo na exatidão da geometria, ao passo que o erro no cálculo do calor de formação diminuía.

Figura 4.11: EMAs referente ao conjunto de validação de Ferro para tipos de ligações com adição dos dados de calor de formação.

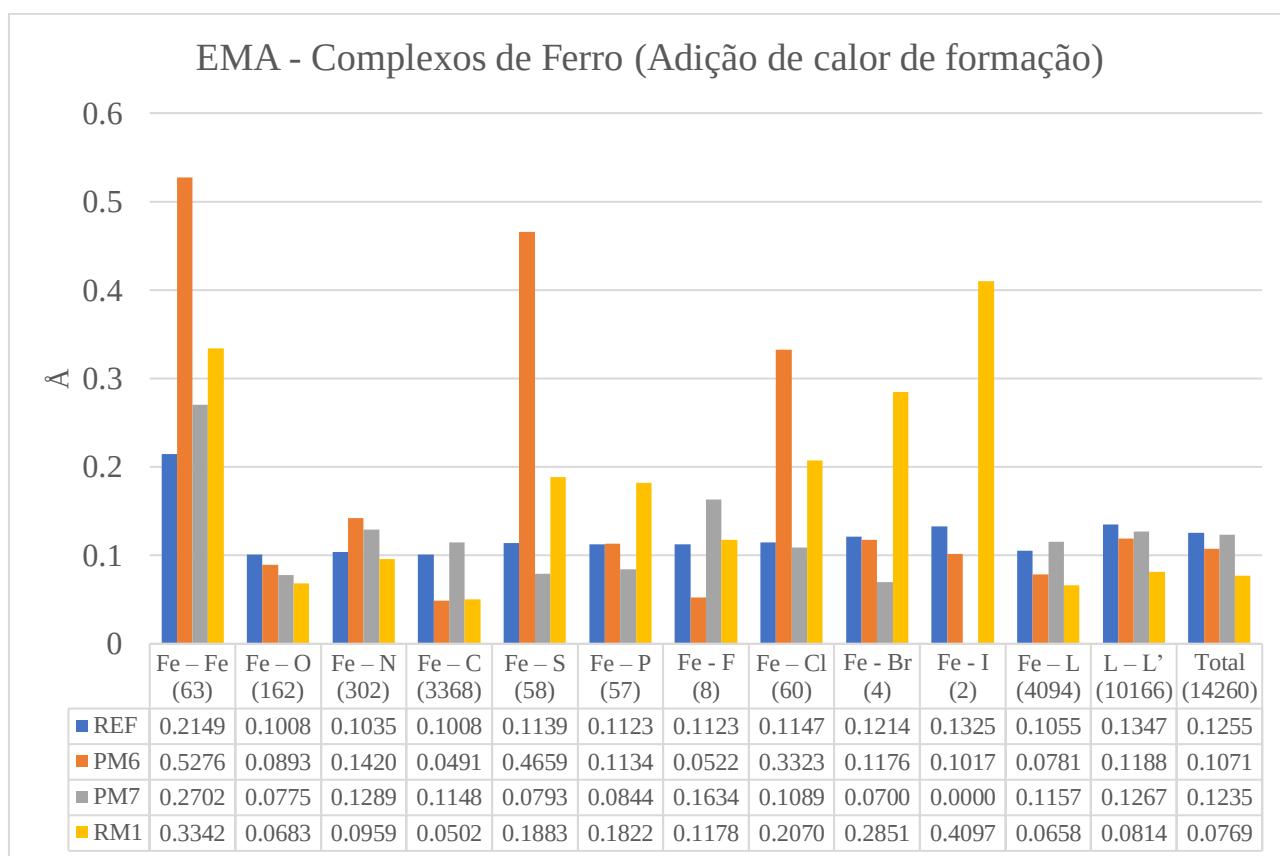


Figura 4.12: Variâncias referente ao conjunto de validação de Ferro para tipos de ligações com a adição dos dados de calor de formação.

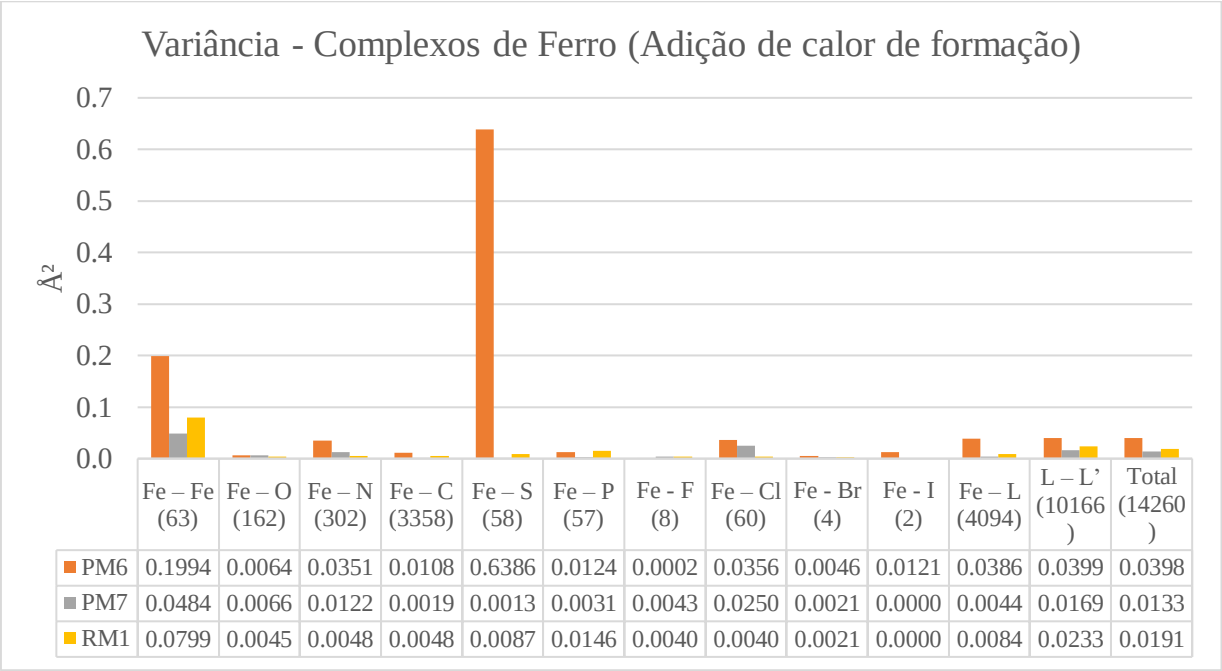


Figura 4.13: Distribuição dos EMAs para complexos contendo ferro para os métodos PM6, PM7 e RM1 com a adição de dados de calor de formação.

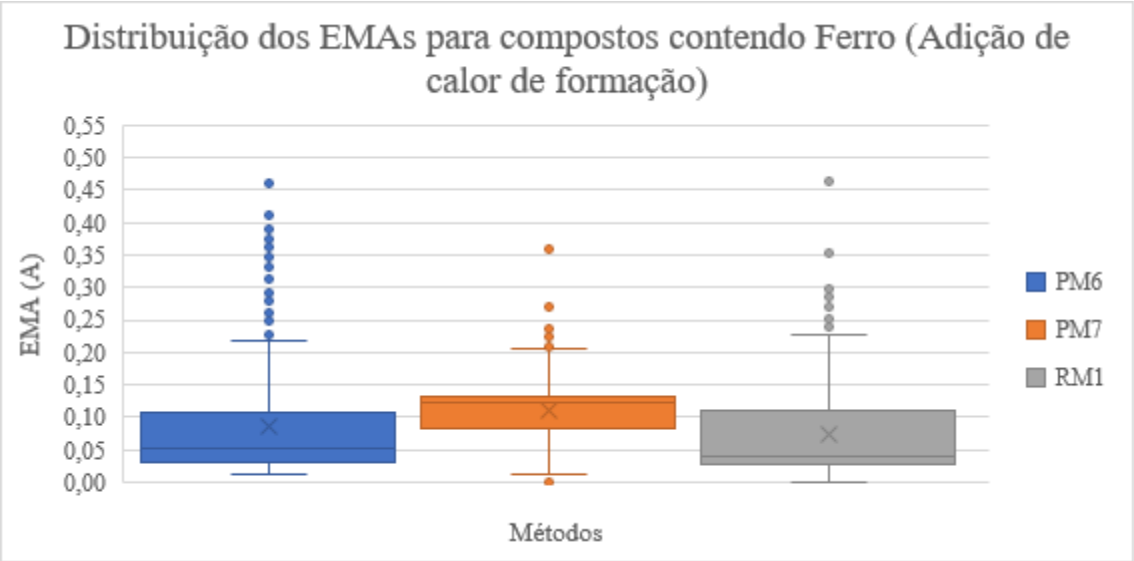


Figura 4.14: EMAs referente ao conjunto de validação de Ferro para ângulos de ligações com a adição dos dados de calor de formação.

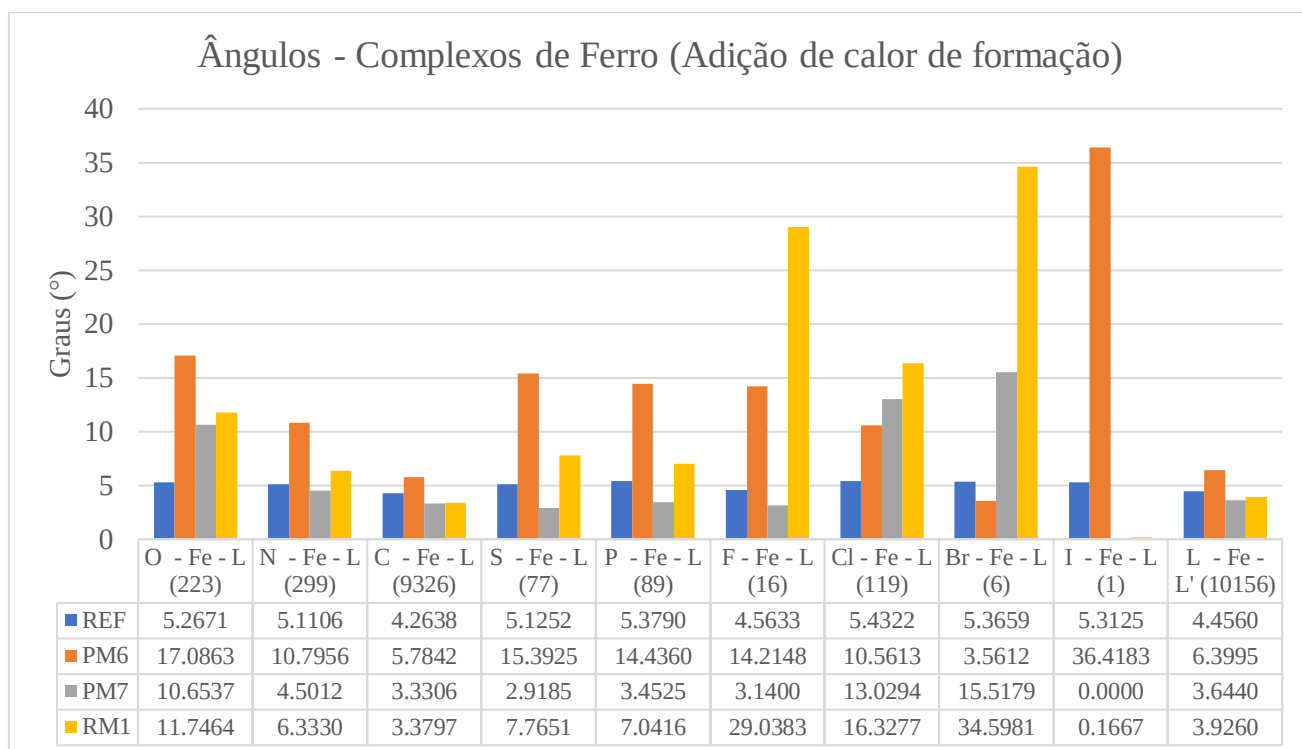
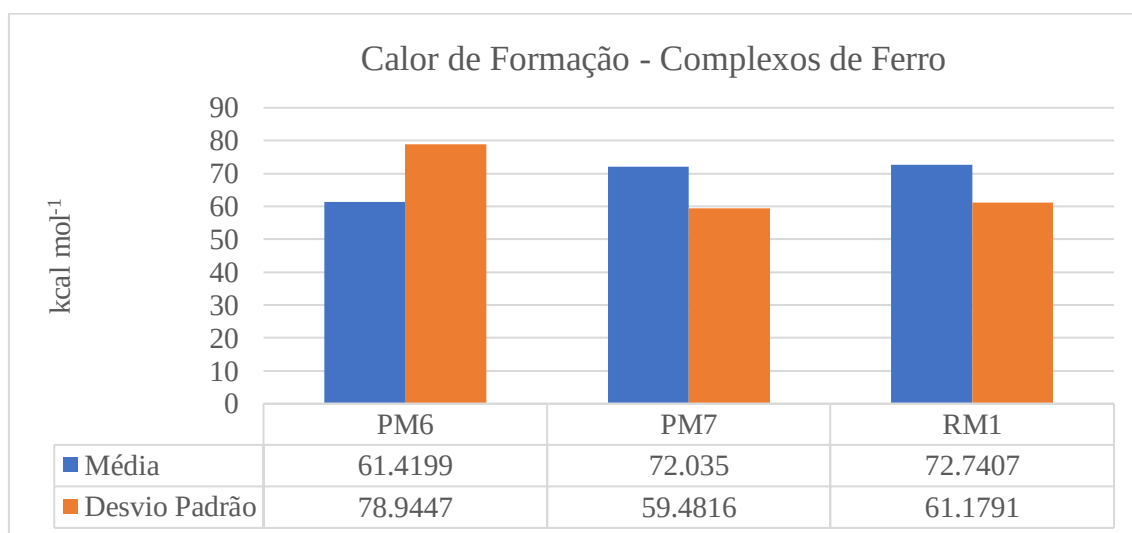


Figura 4.15: Médias e desvios para os métodos PM6, PM7 e RM1 para os cálculos dos calores de formação.



O conjunto de validação escolhido foi o mesmo utilizado para a validação sem dados de calor de formação, onde 407 dos 411 sistemas convergiram. Contudo foram adicionados os sistemas que possuíam dados de calor de formação, totalizando 435 sistemas. Comparando as Figuras 4.3 e 4.12, não houveram grandes alterações para os tipos de distâncias Fe – X (X = O, N, C, L), além de L – L' e todas as ligações do poliedro.

Houve uma melhora na exatidão para Fe – Fe, mas se manteve como o método menos exato para esse tipo de distância. Para Fe – Y (Y = S, P, Cl), onde esses tipos de ligações são representativos no conjunto global (Figura 4.1), houve uma diminuição na exatidão mais acentuada. Os tipos de ligações Fe – Z (Z = F, Br, I), que originaram da adição das novas estruturas, apresentam pouca representatividade frente ao conjunto teste (Figura 4.1). As variâncias dos tipos de distâncias (Figuras 4.8 e 4.11) e ângulos (Figuras 4.10 e 4.14) entre os métodos, de forma geral, também não apresentaram grandes flutuações. Apenas o tipo de ângulo Cl – Fe – L apresentou uma queda na exatidão próxima a 5 graus.

A Figura 4.15 apresenta os resultados para os calores de formação. Ao todo, das 29 estruturas que estavam disponíveis com essa propriedade, 28 convergiram para os três métodos. O RM1 para Ferro, além de possuir o maior erro médio entre os três, apresenta exatidão muito aquém do erro médio de 5,77 kcal mol⁻¹ apresentado pelo RM1 em sua primeira publicação [18].

Os valores dos parâmetros obtidos referentes a parametrização do RM1 para o Ferro com adição dos calores de formação são apresentados no capítulo Apêndices.

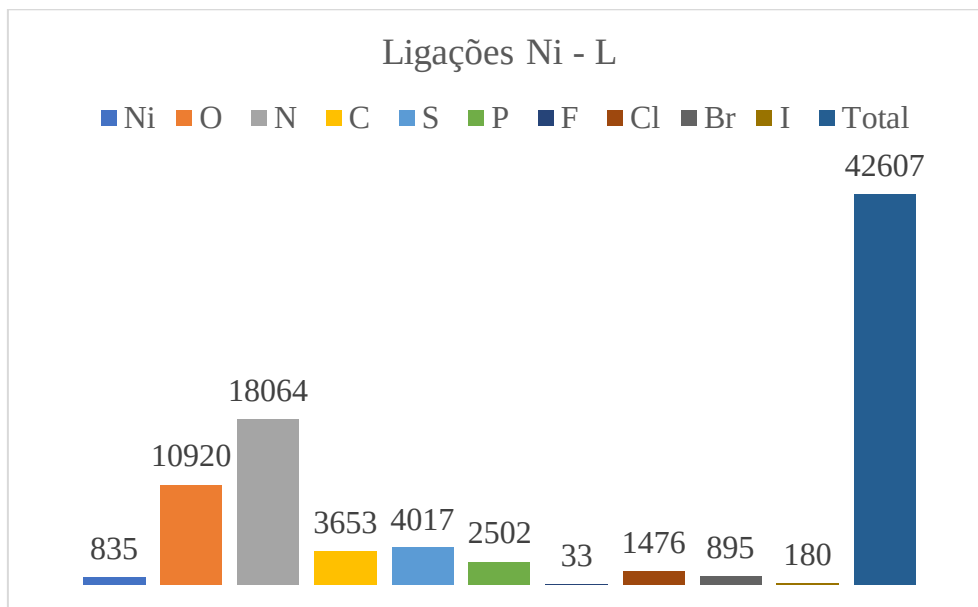
4.2 Níquel

4.2.1 Análises do conjunto global e construção do conjunto de parametrização do Níquel

4.2.2 Análises

A construção do banco de dados de estruturas de níquel procedeu da mesma forma que o ferro, resultando em 8006 estruturas, das quais 5931 restaram após a etapa de refinamento. A Figura 4.16 apresenta os tipos de ligações pertencentes mais comuns pertencentes ao poliedro.

Figura 4.16: Número de ligações de cada tipo referente ao conjunto total de estruturas contendo Níquel.



O número de distâncias de do tipo Ni – N é predominante, contendo 42,40% do total, enquanto Ni – F e Ni – I somados, apresentam 0,45% de todas as distâncias. Uma análise similar a apresentada na Figura 4.2 foi realizada, com resultados expostos na Figura 4.16. Cerca de 71% dos sistemas possuem alguma ligação Ni – N. Em contraste com o conjunto contendo ferro, existe uma maior quantidade de estruturas que possuem ao menos um tipo de ligação diferente de Ni – N (Grupo 2). Sistemas que não possuem nenhuma distância Ni – N (Grupo 3) aparecem em maior quantidade que aqueles que possuem apenas nitrogênios coordenados (Grupo 1). De maneira similar aos complexos de Ferro, as Figuras 4.17 - 4.19 apresentam a distribuição, geometrias e graus de desvio dos complexos de níquel de acordo com o número de coordenação.

Figura 4.17: Separação por grupos do conjunto total de estruturas contendo Níquel.

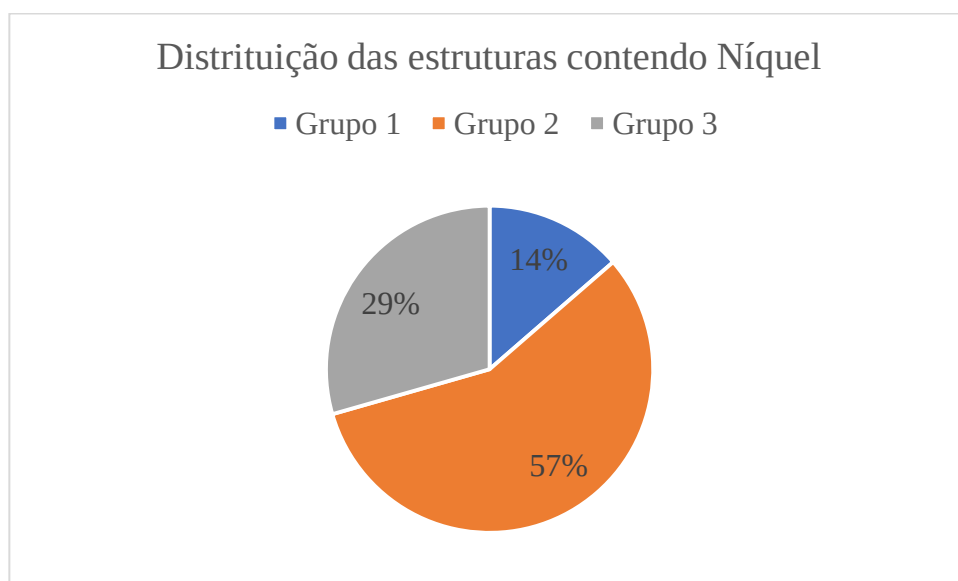


Figura 4.18: Distribuição dos números de coordenação dos sistemas contendo Níquel.

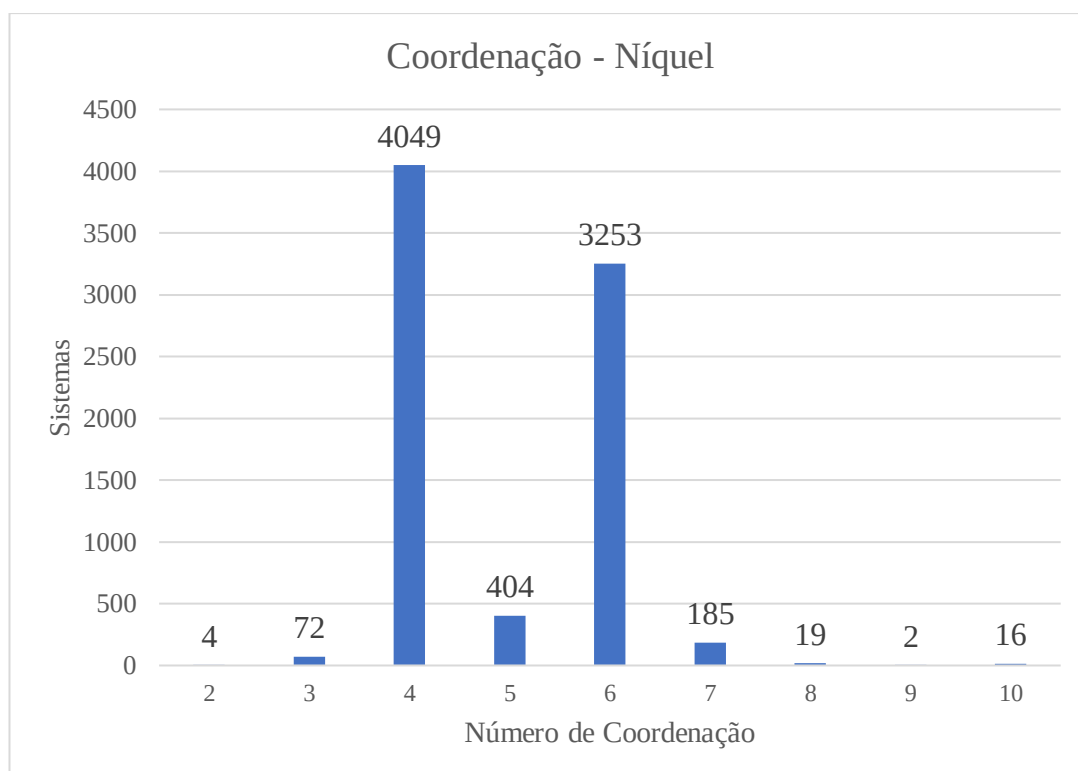


Figura 4.19: Distribuição das geometrias calculadas por Shape a partir de dados cristalográficos de sistemas contendo Níquel.

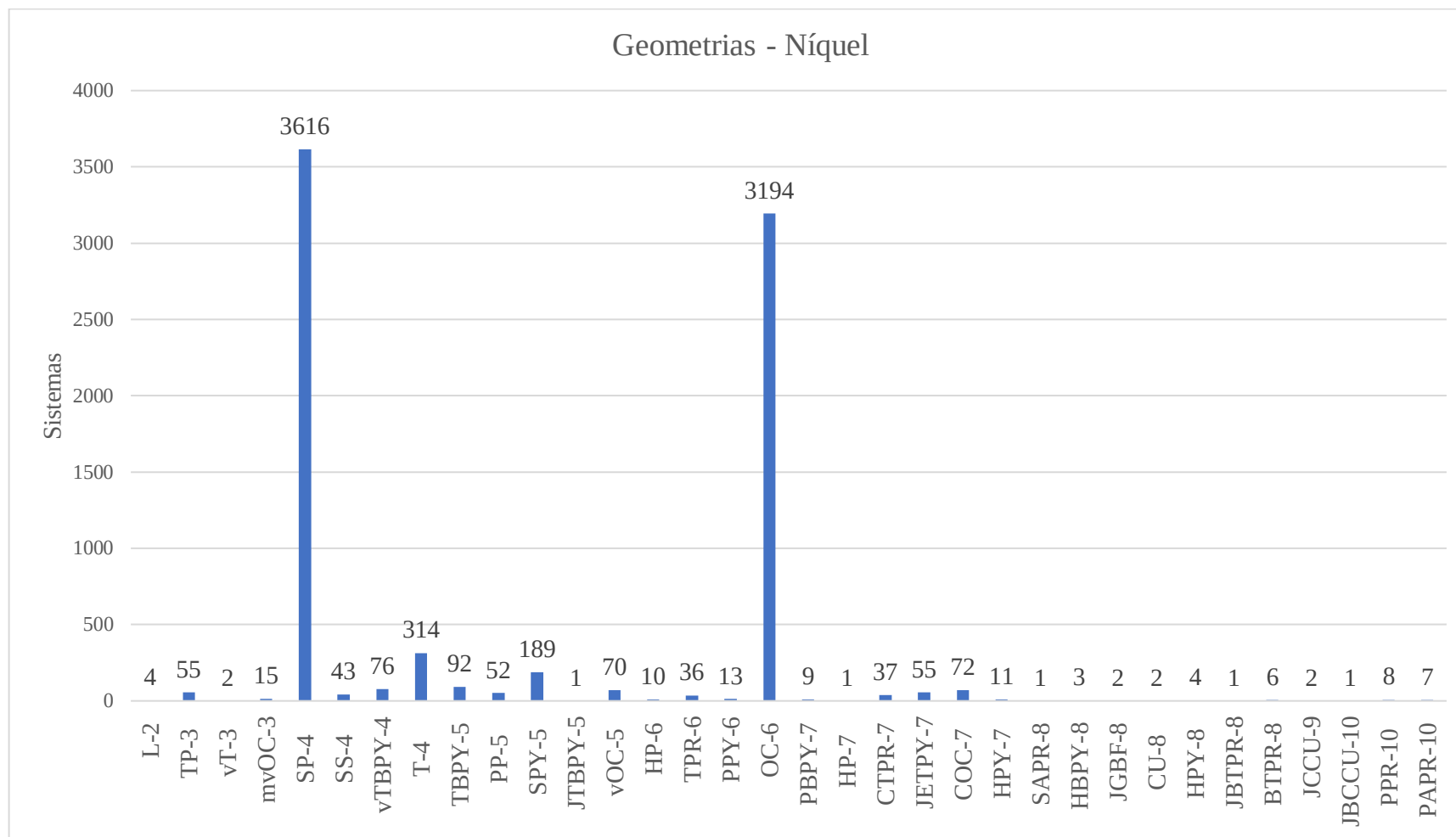
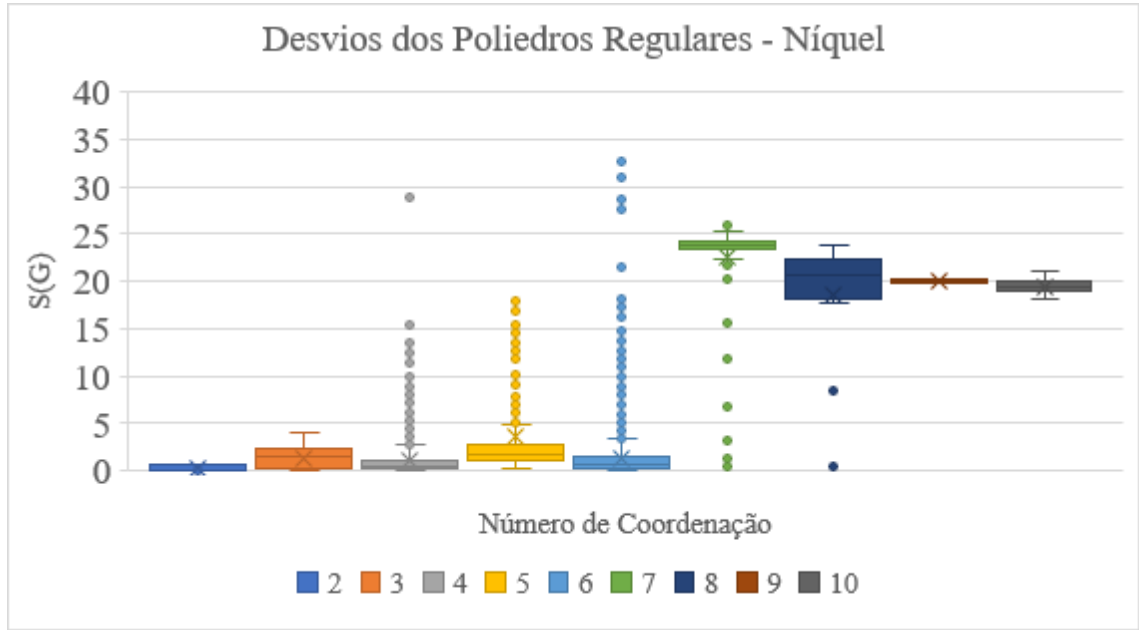


Figura 4.20: Grau de desvios nas formas de poliedros regulares para sistemas contendo Níquel.



4.2.3 Construção do conjunto de parametrização do Níquel

O conjunto de parametrização de Níquel seguiu os mesmos critérios do Ferro e está apresentado na Tabela 4.9. Os diagramas das estruturas selecionadas para o conjunto de parametrização estão disponíveis no capítulo Apêndices.

Tabela 4.9: Conjunto inicial de parametrização do Níquel.

ABASEC	ABEQAB	ABOTNI	ACAPNI	ACIFUP	ACNIPC01
ABEOA	ABEQIJ	ABUSIA	ACASOO	ACINEH	ACNIPR10
ABEDAN	ABESEI	ABUVUO	ACATOO	ACITAH	ACOWAS
ABEDIV	ABOMAH	ABUVUP	ACAZIP	ACLBNI	HUWQEX
ABEDUH	ABOPOX	ABUWAV	ACEJUP	ACNIET11	HAZYEP

4.2.4 Parâmetros RM1 para Níquel.

Na Tabela 4.10 apresentamos os parâmetros obtidos ao final da parametrização do Níquel.

Tabela 4.10: Parâmetros do modelo RM1 para Níquel.

Parâmetro (unidade)	Descrição	Parâmetros para Níquel
U_{ss} (eV)	Integral de um centro e um elétron para orbitais atômicos s	-50,285561427187

U_{pp} (eV)	Integral de um centro e um elétron para orbitais atômicos p	-36,960021842461
U_{dd} (eV)	Integral de um centro e um elétron para orbitais atômicos d	-94,181803241785
ζ_s (Bohr ⁻¹)	Expoente dos orbitais atômicos s	1,977005171870
ζ_p (Bohr ⁻¹)	Expoente dos orbitais atômicos p	5,173838177103
ζ_d (Bohr ⁻¹)	Expoente dos orbitais atômicos d	1,813206235131
β_s (eV)	Integral de ressonância de dois centros e um elétron para orbitais atômicos s	-8,918728005548
β_p (eV)	Integral de ressonância de dois centros e um elétron para orbitais atômicos p	-9,844069960910
β_d (eV)	Integral de ressonância de dois centros e um elétron para orbitais atômicos d	-9,292366856015
F_{SD}^0 (eV)	Integral de dois elétrons	3,779951740949
G_{SD}^2 (eV)	Integral de dois elétrons	1,133211424587
ρ_{core} (Bohr)	Termo aditivo para avaliar interação caroço-caroço e caroço-elétron	1,242931460357
α (Å ⁻¹)	Termo de repulsão caroço-caroço	2,706632429474
ζ'_s (Bohr ⁻¹)	Expoente para cálculo de integrais de um centro do tipo s	0,856501305336
ζ'_p (Bohr ⁻¹)	Expoente para cálculo de integrais de um centro do tipo p	1,727981279696
ζ'_d (Bohr ⁻¹)	Expoente para cálculo de integrais de um centro do tipo d	1,783056292622
a_{11} (adimensional)	Intensidade da primeira função Gaussiana	0,154786125659
b_{21} (Å ⁻²)	Largura da primeira função Gaussiana	7,624756721982
c_{31} (Å)	Posição da primeira função Gaussiana	2,824582710996
a_{12} (adimensional)	Intensidade da segunda função Gaussiana	2,260741425291
b_{22} (Å ⁻²)	Largura da segunda função Gaussiana	9,804025033426
c_{32} (Å)	Posição da segunda função Gaussiana	3,719344513663

4.2.5 Validação

O procedimento utilizado para a validação do níquel seguiu o mesmo procedimento apresentado anteriormente. Para o conjunto de validação, 533 sistemas foram utilizados.

As Figuras 4.21 - 4.23 apresentam os EMAs, EMRs e variâncias, respectivamente, para o conjunto de validação dos métodos PM6, PM7 e RM1.

Figura 4.21: EMAs referente ao conjunto de validação de Níquel para tipos de ligações.

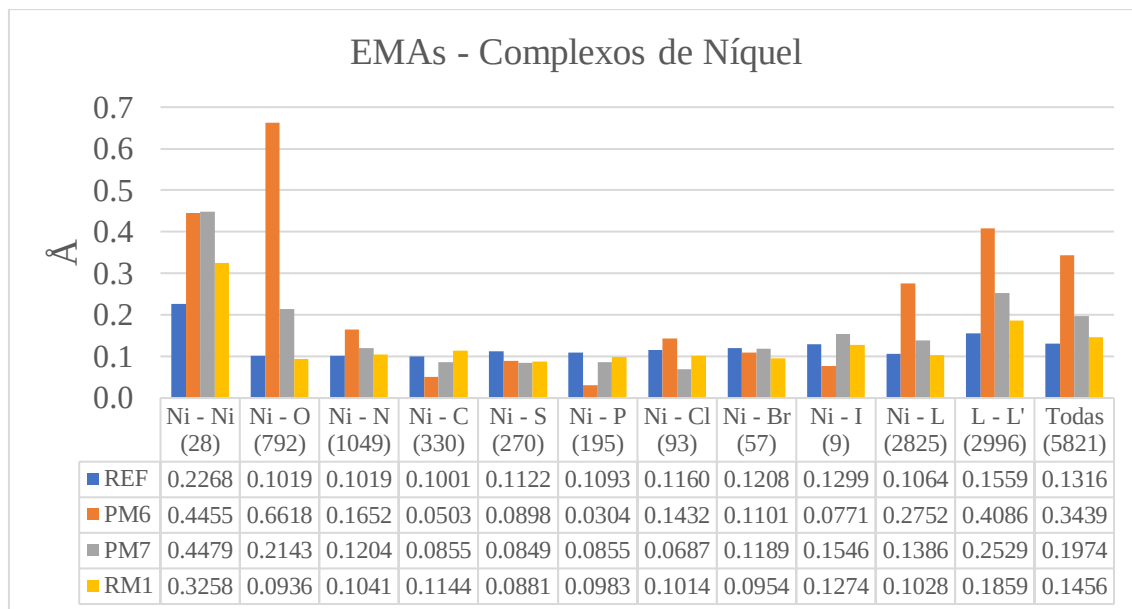


Figura 4.22: EMRs referente ao conjunto de validação de níquel para tipos de ligações.

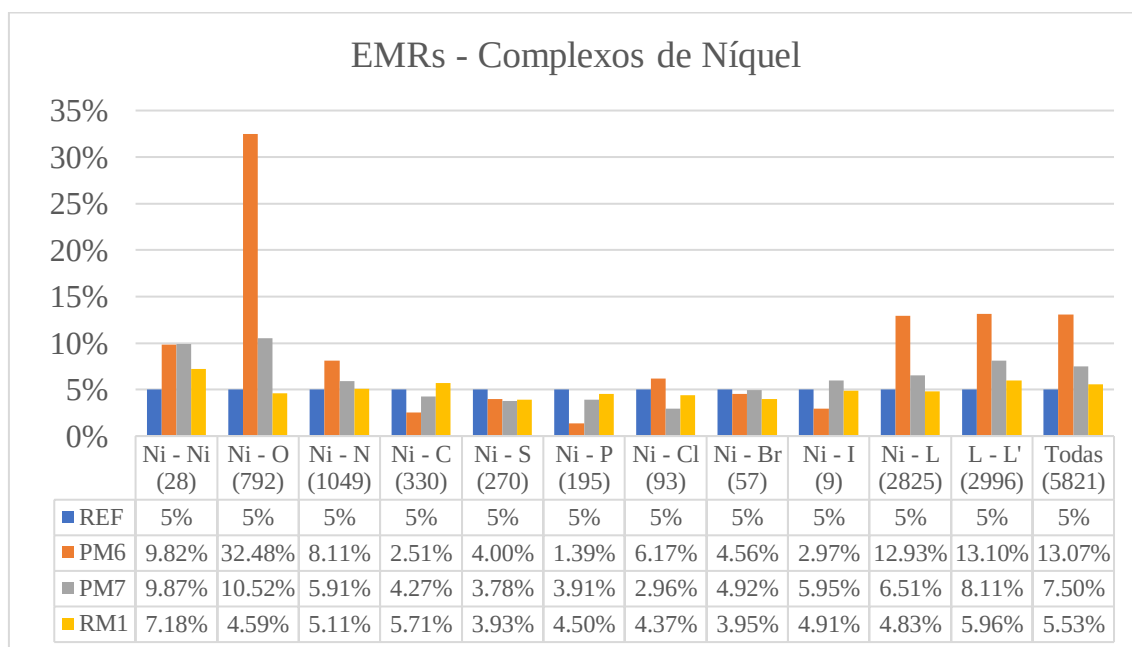
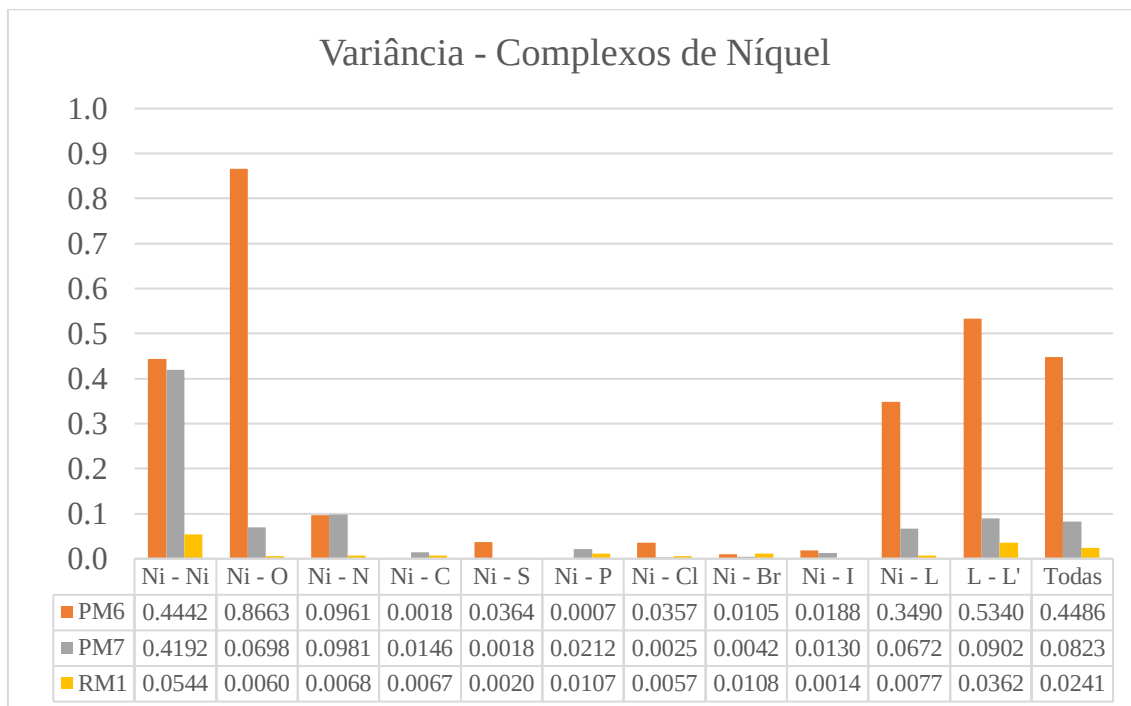


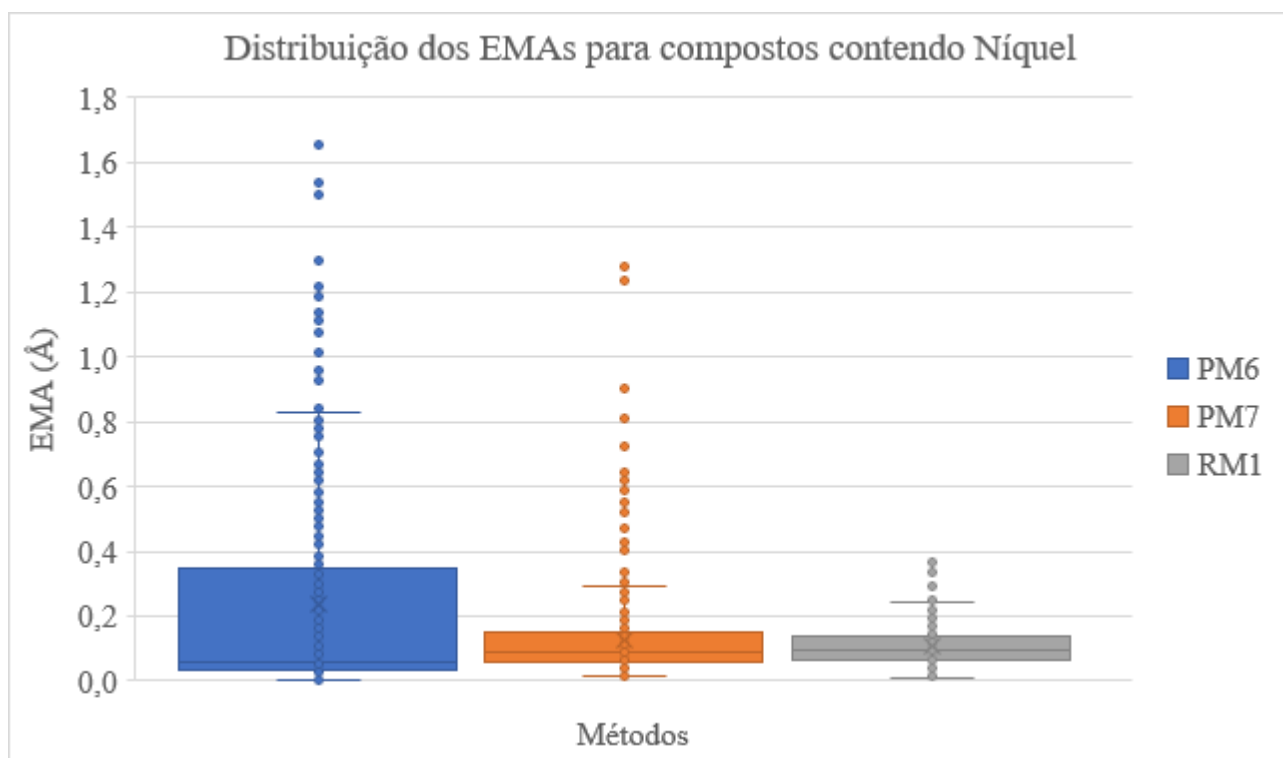
Figura 4.23: Variâncias referente ao conjunto de validação de Níquel para tipos de ligações.



Analisando a Figura 4.21, vemos que para RM1, nos casos Ni – O, Ni – S, Ni – P e Ni – Br, o critério de qualidade $EMA < 0,1000 \text{ \AA}$ é atingido. Entretanto, observando a Figura 4.22, percebemos que, com exceção da ligação Ni – Ni, todos os tipos de ligações estão com erro $EMR = 5\% \pm 1\%$. Ainda assim, a ligação Ni – Ni possui os menores valores de EMA e EMR entre os métodos avaliados. O RM1 o único modelo que possui Ni – L com $EMR < 5\%$, assim, de maneira geral, é o mais exato entre os métodos. Além disso, seguindo a Figura 4.23, podemos observar que os sistemas calculados utilizando o RM1 possuem menores variações em torno da média.

Um ponto importante a ser ressaltado é o elevado erro médio na ligação Ni – O apresentado pelo modelo PM6. Isso pode ser explicado por sua ineficácia em calcular compostos que possuem H_2O em sua esfera de coordenação. Já ligações do tipo Ni – O para PM7 e Ni – N para PM6 e PM7, em alguns compostos, apresentam erros aproximadamente de $2 \text{ \AA}$ em uma ou duas distâncias. Podemos observar a distribuição dos EMAs para cada método na Figura 4.24.

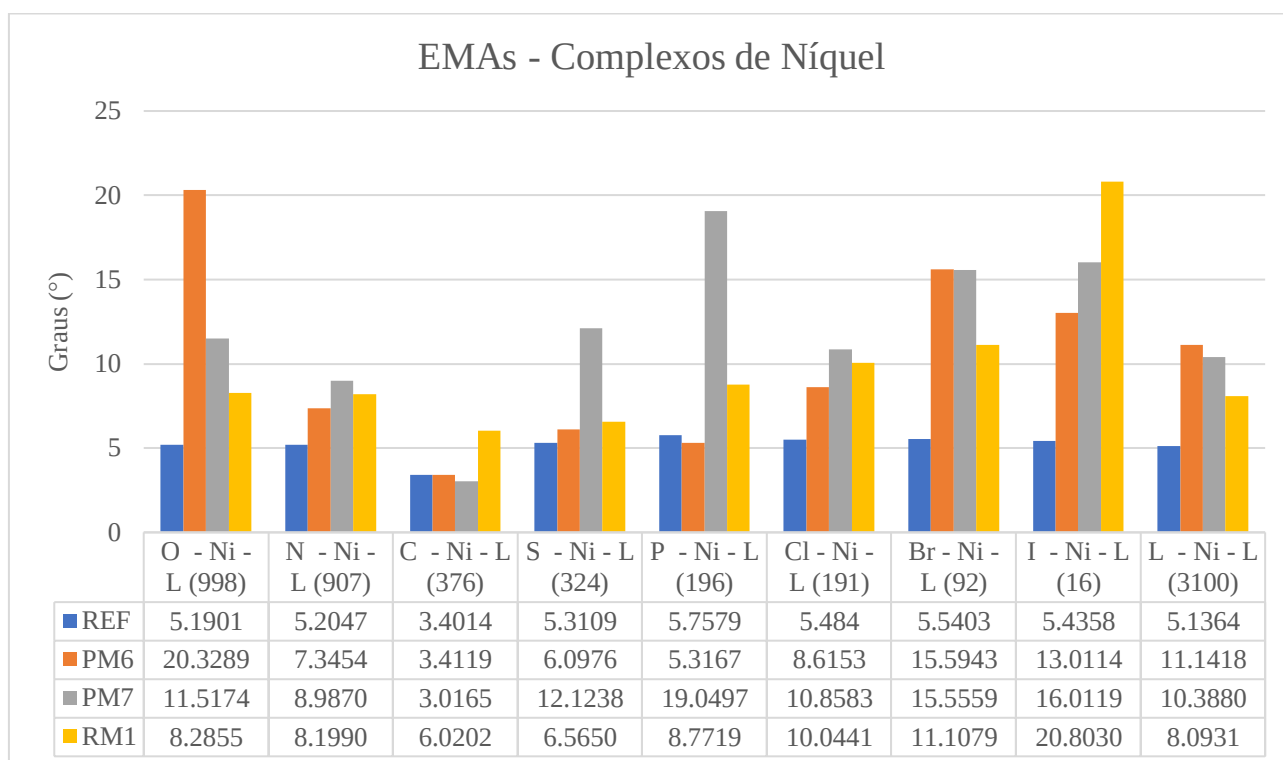
Figura 4.24: Distribuição dos EMAs para sistemas contendo níquel obtidos pelos métodos PM6, PM7 e RM1.



Podemos visualizar na Figura 4.25 uma maior quantidade de *outliers* para os métodos PM6 e PM7. Isso se deve principalmente aos compostos que possuem ligações Ni – O e Ni – N. De maneira geral, o grau de variabilidade entre os métodos foi $RM1 < PM7 < PM6$. Os valores de EMAs para cada estrutura de Níquel estão disponíveis no capítulo Apêndices.

A Figura 4.25 apresenta os EMAs para os ângulos formados pelos complexos.

Figura 4.25: EMAs referente ao conjunto de validação de níquel para ângulos de ligações.



4.2.6 RM1 para Níquel com adição dos calores de formação

A parametrização do Níquel com a adição dos calores de formação seguiu o mesmo protocolo utilizado para o Ferro. Ao todo, 19 sistemas com dados de calores de formação estavam disponíveis. As Figuras 4.26 - 4.28 apresentam os resultados, em EMA, comparados para tipos de ligações, variâncias e ângulos de PM6, PM7 e RM1 com a adição dos calores de formação para o Níquel. Na Figura 4.29 estão apresentadas as distribuições dos EMA. A Figura 4.30 apresenta os resultados dos três métodos para as médias e desvio padrão dos calores de formação.

Figura 4.26: EMAs referente ao conjunto de validação de Níquel para tipos de ligações com adição dos dados de calor de formação.

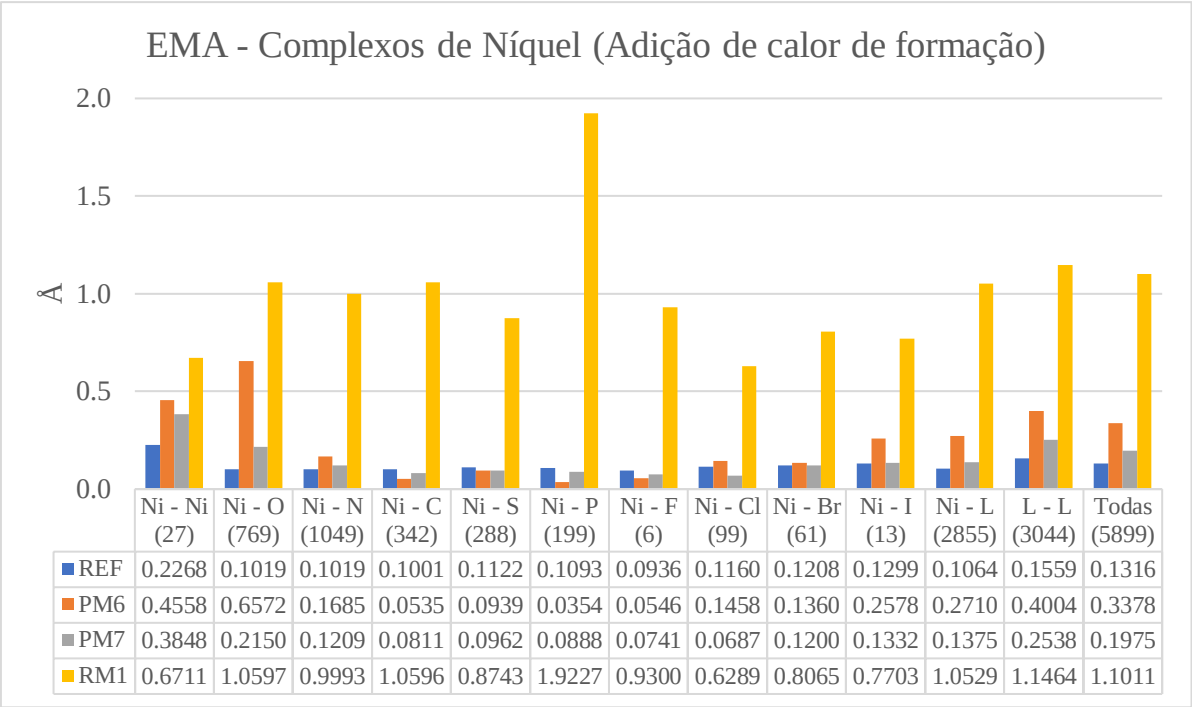


Figura 4.27: Variâncias referente ao conjunto de validação de Níquel para tipos de ligações com adição dos dados de calor de formação.

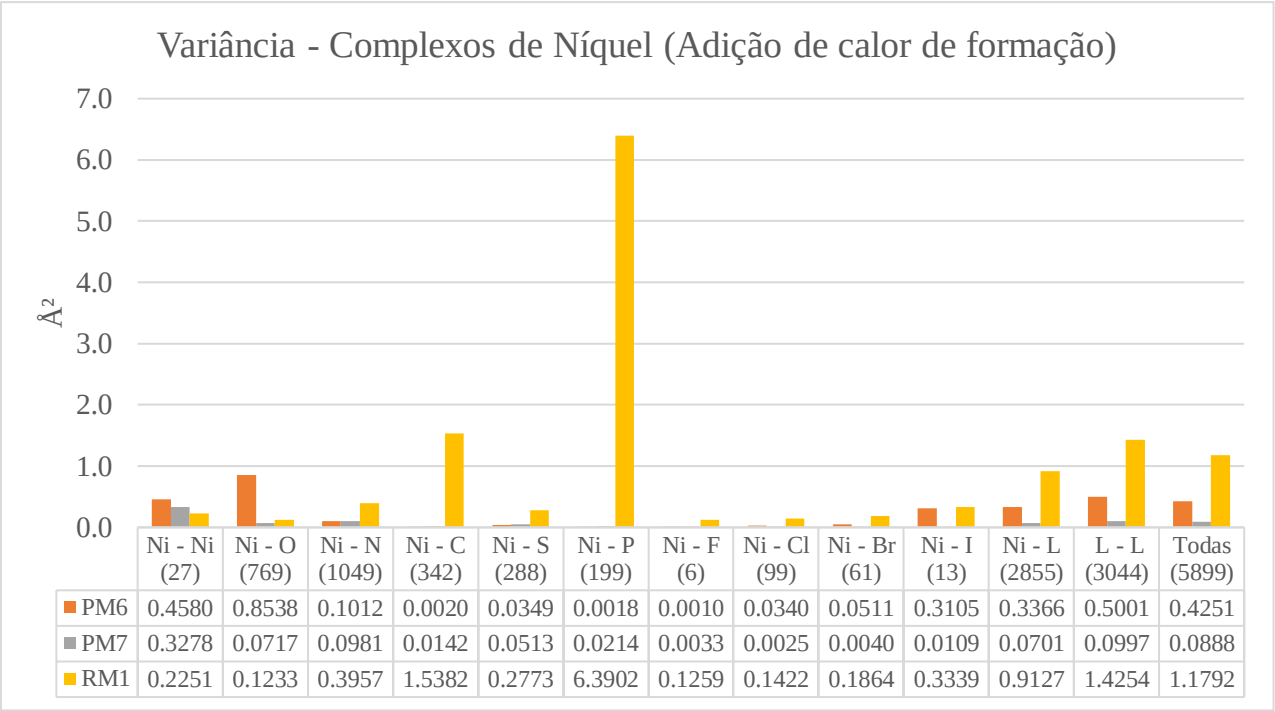


Figura 4.28: Distribuição dos EMAs para sistemas contendo níquel obtidos pelos métodos PM6, PM7 e RM1 com adição dos dados de calor de formação.

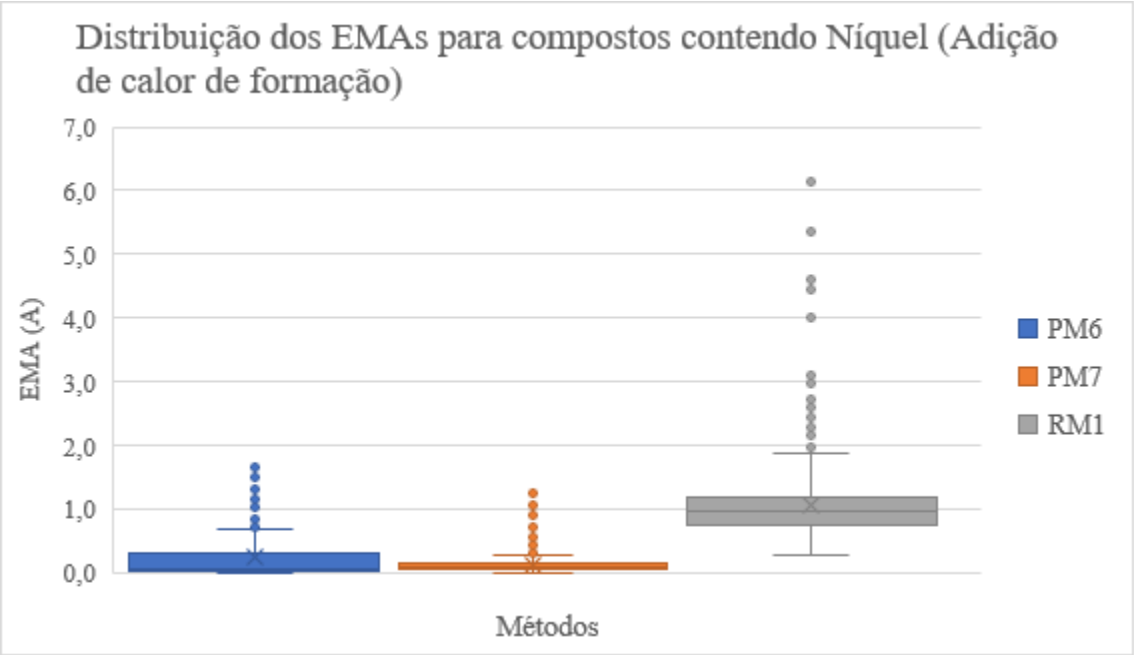


Figura 4.29: EMAs referente ao conjunto de validação de níquel para ângulos de ligações com a adição dos dados de calor de formação.

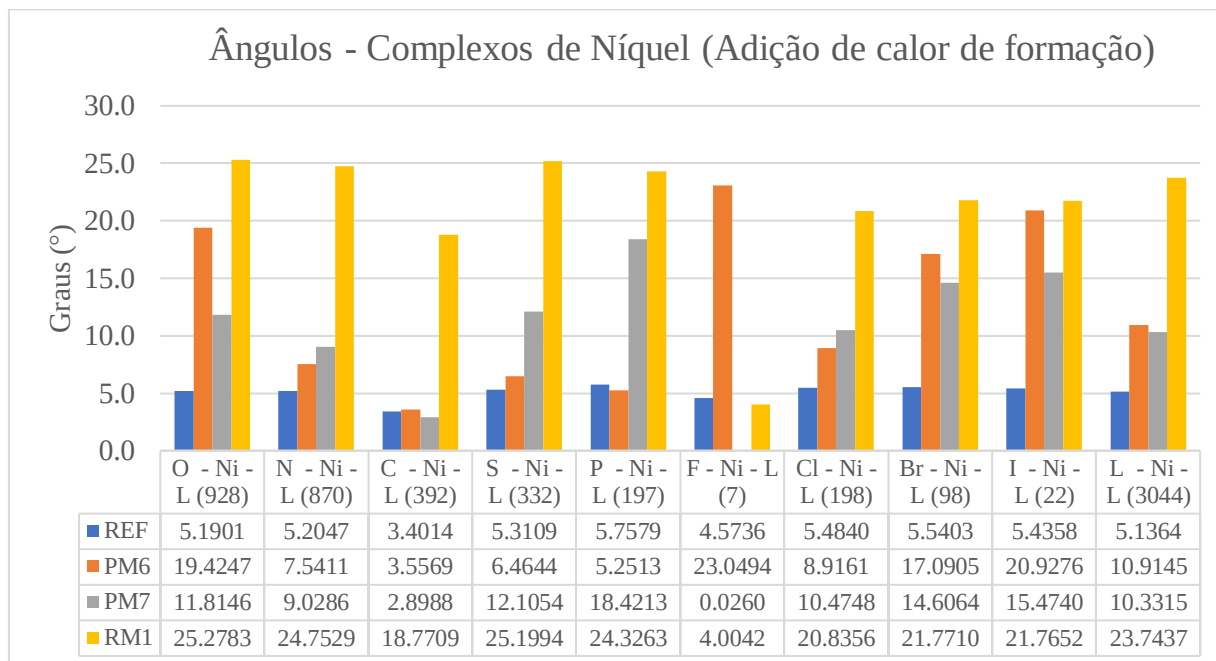
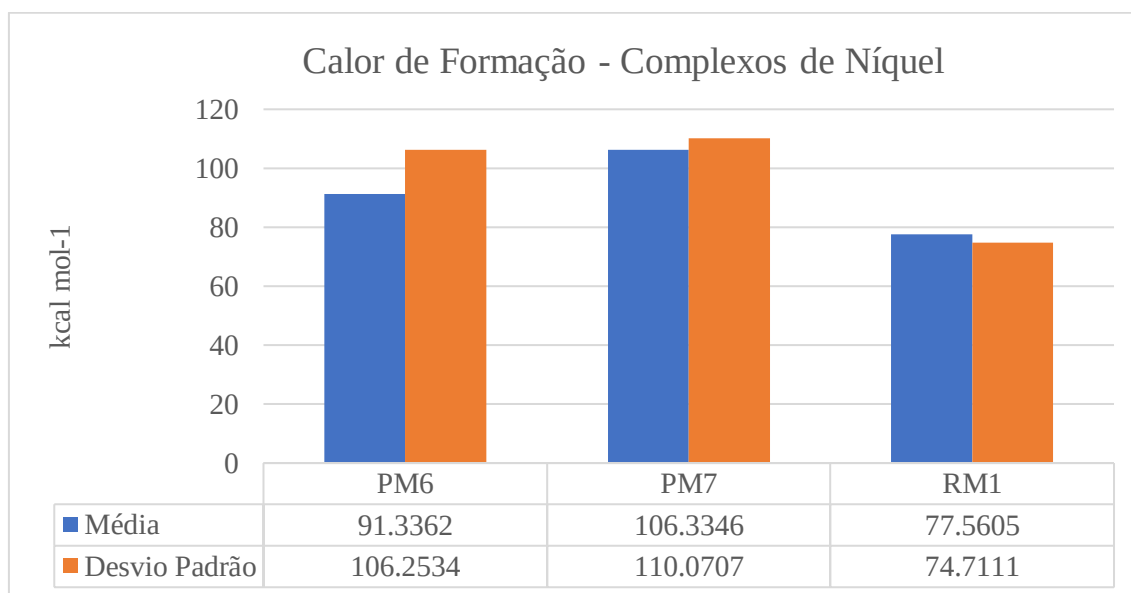


Figura 4.30: Médias e desvios para os métodos PM6, PM7 e RM1 para os cálculos dos calores de formação.



O conjunto de validação para a parametrização do Níquel com a adição do calor de formação possui 547 sistemas, sendo 18 contendo dados de calor de formação. Comparando os gráficos dos resultados das parametrizações, percebemos uma queda acentuada na exatidão das geometrias dos complexos. Embora o RM1 tenha sido o

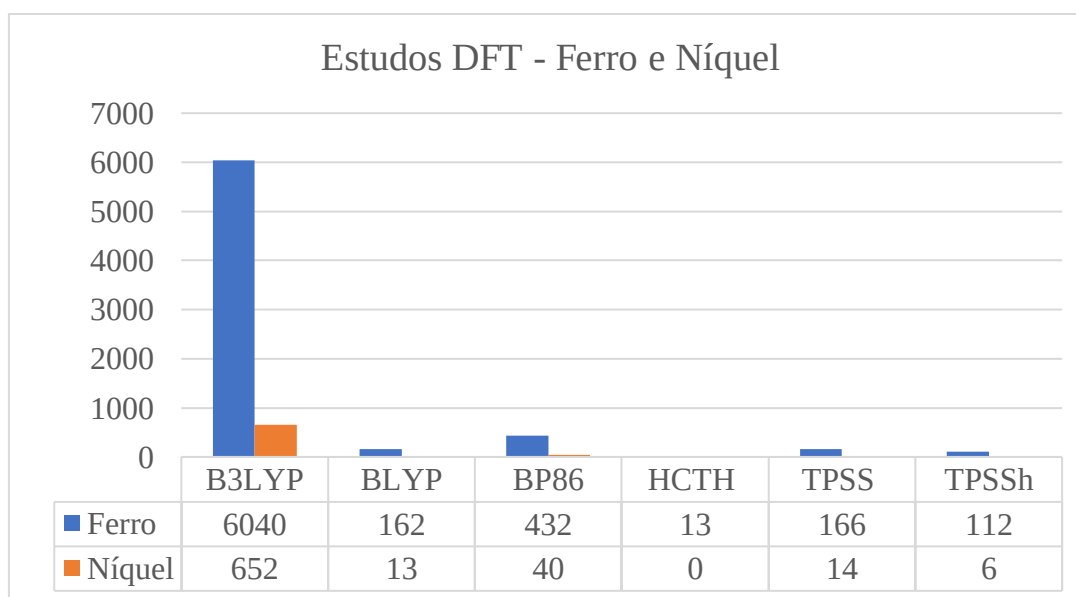
método que apresenta o menor erro médio para o cálculo dos calores de formação para Níquel, o erro é bastante elevado.

Os valores dos parâmetros obtidos referentes a parametrização do RM1 para o metal Níquel com adição dos calores de formação são apresentados no capítulo Apêndices.

5. Comparação dos métodos semiempíricos e metodologias DFT

No capítulo anterior foram apresentados os resultados para a parametrização do RM1. Atualmente, a comunidade científica vem adotando metodologias baseadas no método DFT em vários estudos teóricos envolvendo metais de transição [87–90]. Um levantamento realizado na base de dados Scopus apontou quais são os funcionais, dentre os avaliados por Bühl e colaboradores [91], são mais utilizados em estudos para sistemas contendo Ferro ou Níquel. O resultado do levantamento está apresentado na Figura 5.1. As buscas foram feitas para cada metal utilizando simultaneamente as palavras-chave “metal” (“iron” ou “nickel”), “dft” e “funcional” (cada um dos funcionais apresentados na Figura 5.1), sendo buscadas nos títulos, resumos ou palavras-chave dos artigos. Nota-se claramente que o funcional da densidade B3LYP é de longe o mais usado em estudos envolvendo a modelagem estrutural de compostos de coordenação contendo Ferro ou Níquel. Em razão do maior uso do funcional B3LYP, um questionamento que surge é em relação à capacidade de previsão de estruturas de complexos de Ni e Fe calculadas com este funcional, usando como referência estruturas cristalográficas.

Figura 5.1: Levantamento realizado na base de dados Scopus para estudos DFT de sistemas contendo Ferro ou Níquel.



Dessa forma, nesse capítulo avaliaremos o grau de exatidão dos métodos semiempíricos para o cálculo de propriedades geométricas de complexos de Ferro e

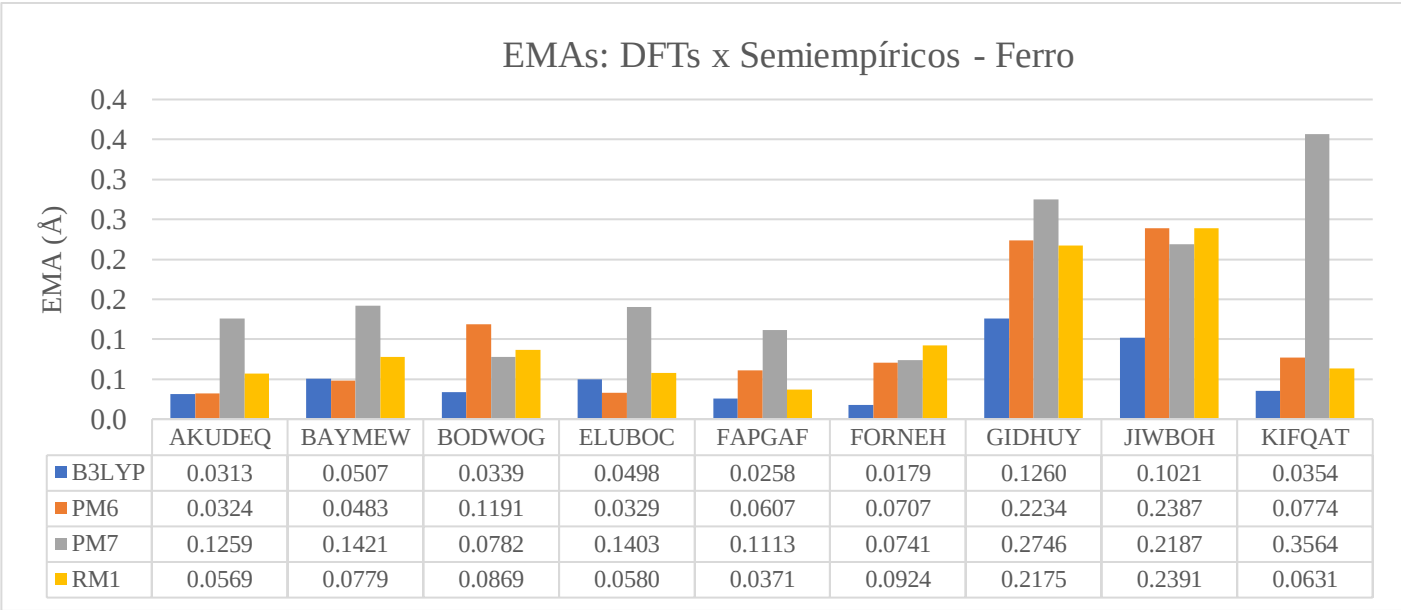
Níquel frente a metodologias DFT. Para representar a estrutura eletrônica dos metais de transição, potenciais efetivos de caroço (ECPs, do inglês, *Effective Core Potential*) serão utilizados. Testes usando a função de base LANL2DZ foram realizados, entretanto, devido à dificuldade de convergência da função de onda, o uso de ECPs consistiu na solução viável. Para o presente estudo, utilizamos o ECP MDF10 para representar os elementos Fe e Ni, sendo os demais elementos tratados pela função de base 6-31+G(d). Como já mencionado, o funcional B3LYP foi selecionado. Para a realização dos cálculos com o método DFT, o *software* ORCA 4.2.1 foi usado [92]. Como a aplicação da abordagem DFT a todas as estruturas usadas no conjunto de validação dos métodos semiempíricos seria impraticável em virtude do elevado custo, 9 complexos de Fe e 9 complexos de Ni foram selecionados aleatoriamente. Vale ressaltar que estas estruturas não participaram do processo de parametrização do método RM1. A representação bidimensional para cada composto considerado está apresentada no capítulo Apêndices. Da mesma forma que para os métodos semiempíricos, nos cálculos DFT as estruturas cristalográficas também foram usadas como estruturas de partida. Além disso, a mesma atribuição de carga e multiplicidade foi aplicada para uma mesma estrutura.

5.1 Ferro

A Figura 5.2 apresenta uma comparação dos EMAs para as distâncias Fe – L calculadas usando os métodos semiempíricos PM6, PM7 e RM1 assim como aplicando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d)/MDF10 para cada um dos compostos considerados. Os resultados mostram que o erro obtido pelas metodologias DFT são ligeiramente menores do que os observados quando os métodos semiempíricos foram usados para todas as estruturas. Dessa forma, os métodos DFT foram mais exatos que os semiempíricos avaliados. Contudo, em relação ao tempo de cálculo para esses sistemas, é importante salientar que embora os cálculos executados com os métodos semiempíricos tivessem usados apenas um núcleo de processamento, nos cálculos DFT foram utilizados oito núcleos de processamento. Ainda assim, o tempo de gasto para realização dos cálculos DFT foi centenas de vezes maior do que o gasto nos cálculos semiempíricos. Em princípio, se apenas um núcleo de processamento fosse usado nos cálculos DFT, o tempo de cálculo seria em torno de oito vezes maior do que o observado. Nota-se que os métodos semiempíricos fornecerem geometrias para o poliedro de coordenação dos compostos contendo Fe com exatidão bastante competitiva em comparação com a observada para os

resultados DFT. Em adição, o menor tempo de cálculo necessário para a modelagem estrutural torna os métodos semiempíricos alternativas viáveis para o estudo de sistemas contendo muitos átomos, em especial, o RM1, que dentre os semiempíricos avaliados foi o que apresentou os menores erros. O tempo de cálculo de cada estrutura utilizando cada um dos métodos avaliados está disponível no capítulo Apêndices.

Figura 5.2: Erros médios absolutos referentes às estruturas contendo Fe selecionadas para a validação da abordagem B3LYP/6-31+G(d)/MDF10 em comparação aos métodos semiempíricos PM6, PM7 e RM1.



A Figura 5.3 detalha os erros associados a cada tipo de ligação para as estruturas calculadas com os métodos PM6, PM7, RM1 e B3LYP/6-31+G(d)/MDF10. Para todos os diferentes tipos de ligação, o DFT mostrou-se ser o mais exato. Enquanto o EMA médio para a abordagem DFT foi de 0,0354 Å, o RM1 foi de 0,0779 Å. Adicionalmente, os dados geométricos referentes aos ângulos de ligação para o poliedro de coordenação das estruturas consideradas mostrados na Figura 5.4 também revelam a melhor capacidade preditiva do B3LYP/6-31+G(d)/MDF10 para a modelagem estrutural dos compostos de Fe em comparação à abordagem. Contudo, o RM1 apresentou exatidão próxima aos resultados DFT. Quanto aos ângulos de ligação, o método PM6 não apresentou exatidão semelhante àquela observada quando apenas as distâncias de ligação foram consideradas.

Figura 5.3: Erros médios absolutos em termos do tipo de ligação para as estruturas contendo Fe selecionadas para a validação da abordagem B3LYP/6-31+G(d)/MDF10 em comparação aos métodos semiempíricos PM6, PM7 e RM1..

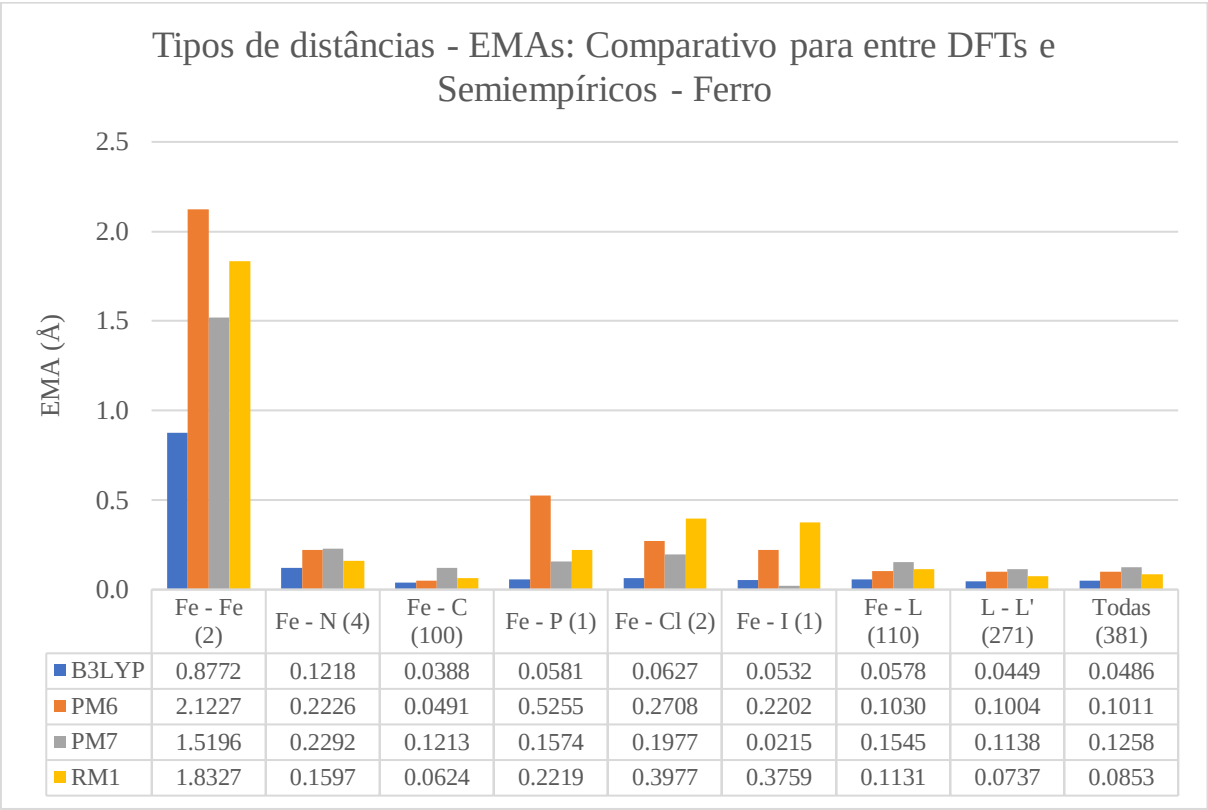
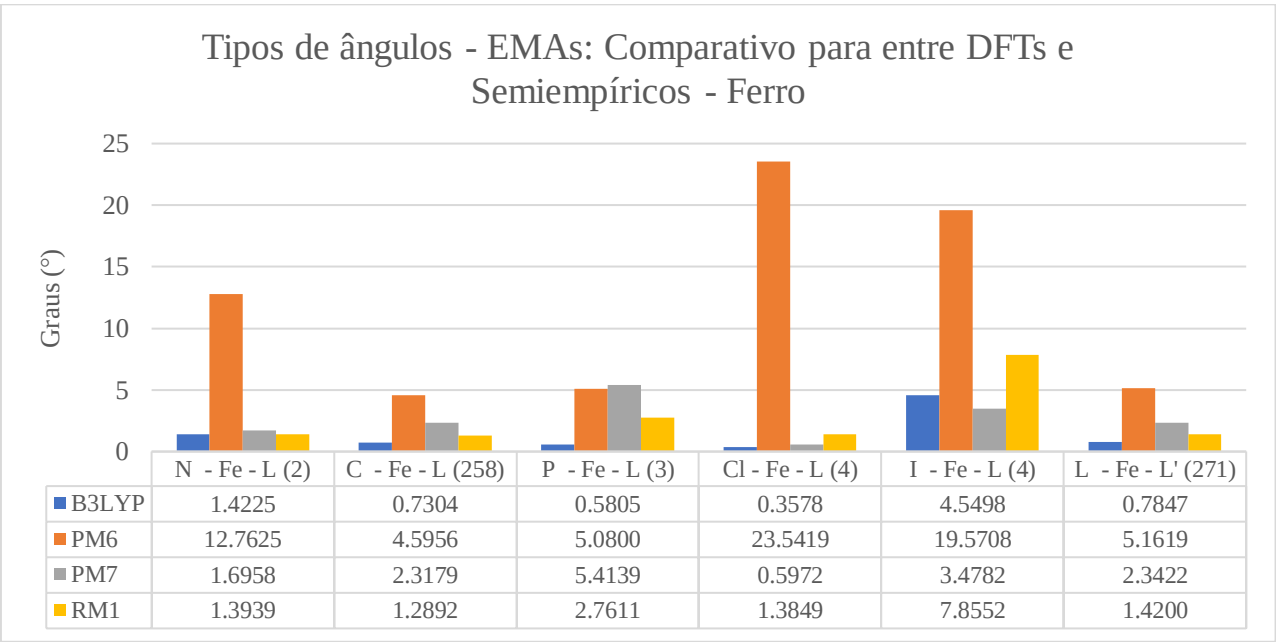


Figura 5.4: Erros médios absolutos envolvendo o ângulo de ligação para as estruturas contendo Fe selecionadas para a validação da abordagem B3LYP/6-31+G(d)/MDF10 em comparação aos métodos semiempíricos PM6, PM7 e RM1.



5.2 Níquel

Análise semelhante a que foi apresentada para os compostos de Ferro também foi realizada para os compostos de Níquel. As Figuras 5.5 - 5.7 apresentam respectivamente os resultados para os EMAs de cada estrutura referente ao tipo de distância Ni – L, os EMAs em termos do tipo de distância e ângulos, respectivamente. Embora muitas conclusões obtidas em relação à metodologia B3LYP/6-31+G(d)/MDF10 para os compostos de Fe sejam pertinentes para os compostos de Ni, para quatro das nove estruturas de Ni consideradas, o método RM1 foi o que apresentou a melhor exatidão para as distâncias de ligação. Enquanto o método DFT apresentou um erro médio de 0,1550 Å para distâncias Ni – L, o correspondente erro para o método RM1 foi de apenas 0,968 Å (Figura 5.6).

Figura 5.5: Erros médios absolutos referentes às estruturas contendo Ni selecionadas para a validação da abordagem B3LYP/6-31+G(d)/MDF10 em comparação aos métodos semiempíricos PM6, PM7 e RM1.

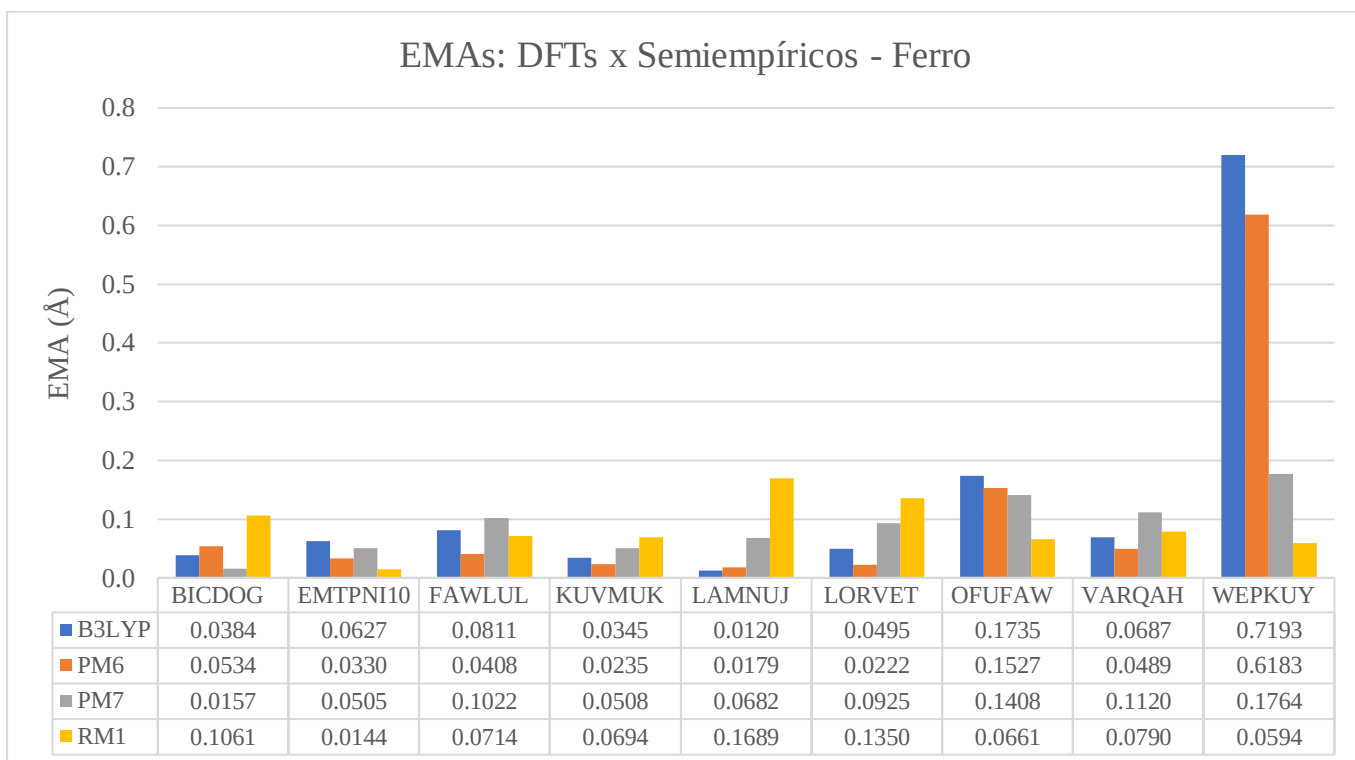


Figura 5.6: Erros médios absolutos em termos do tipo de ligação para as estruturas contendo Ni selecionadas para a validação da abordagem B3LYP/6-31+G(d)/MDF10 em comparação aos métodos semiempíricos PM6, PM7 e RM1.

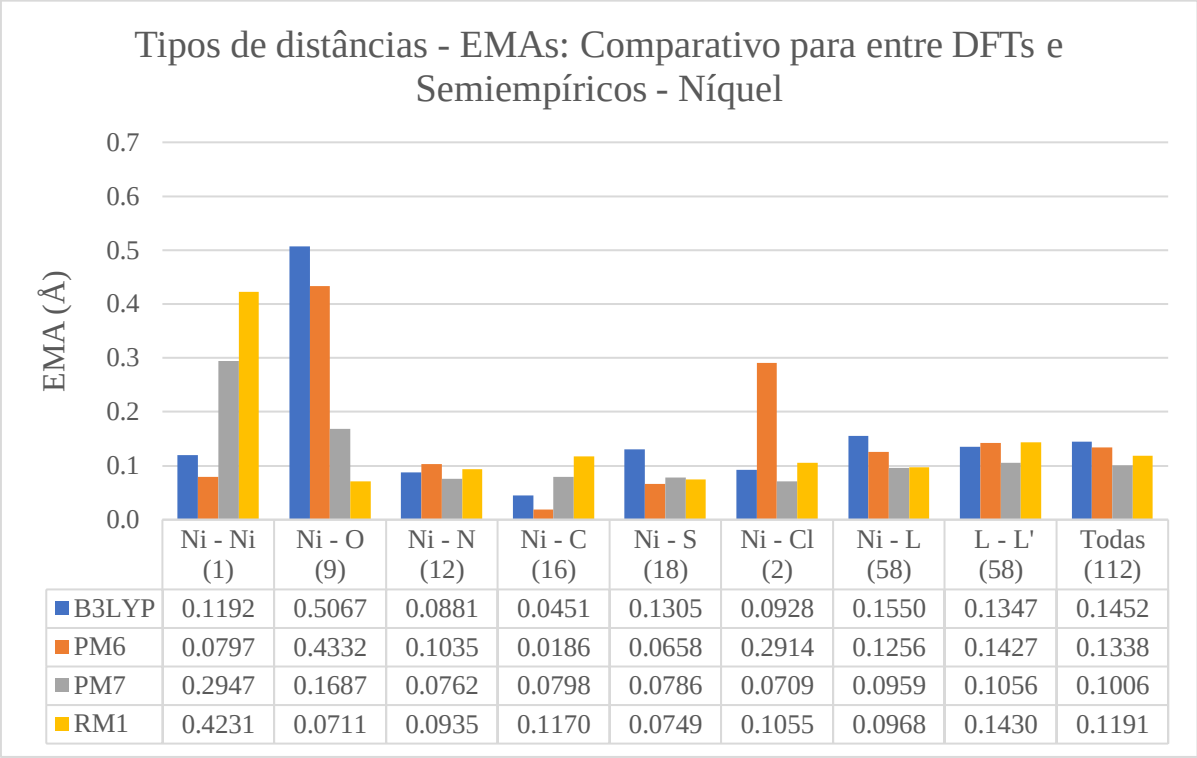
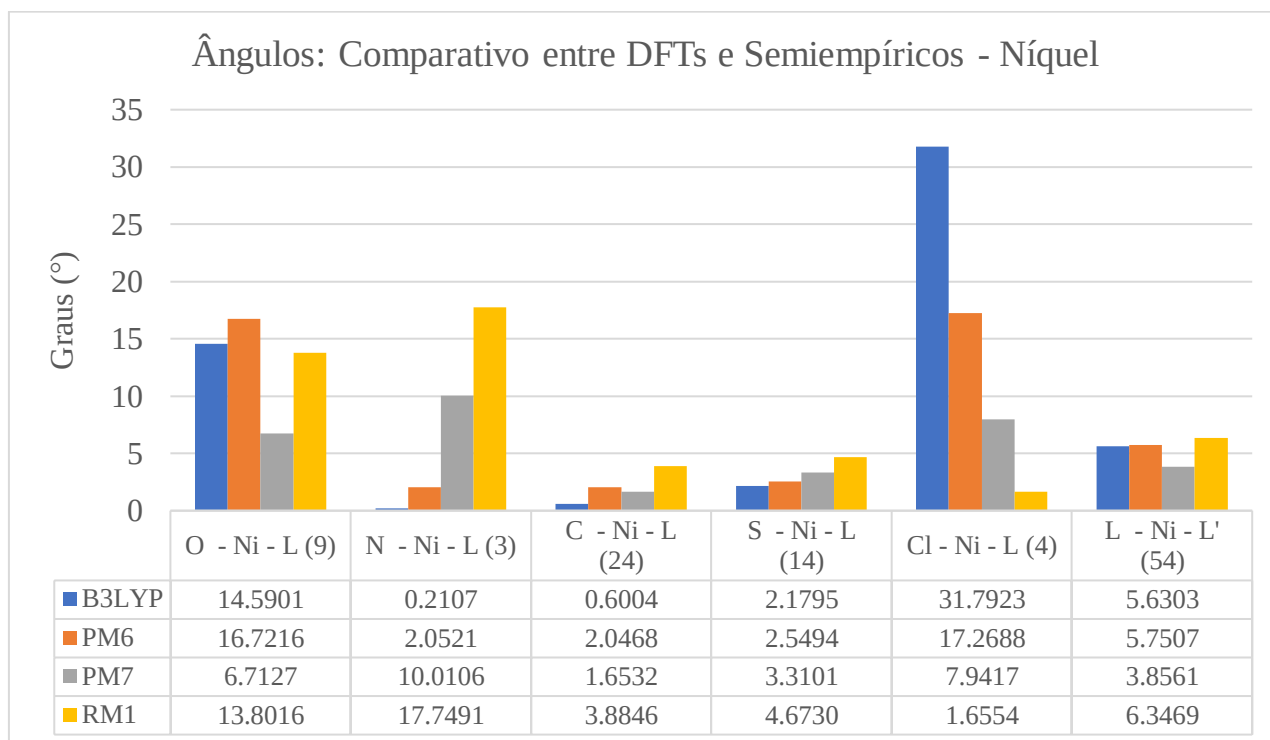


Figura 5.7: Erros médios absolutos envolvendo o ângulo de ligação para as estruturas contendo Ni selecionadas para a validação da abordagem B3LYP/6-31+G(d)/MDF10 em comparação aos métodos semiempíricos PM6, PM7 e RM1.



6. Conclusão e Perspectivas

O presente trabalho apresentou a parametrização do RM1 para metais de transição para geometria correspondente aos compostos de coordenação e, posteriormente, uma parametrização para adição do cálculo de calor de formação foi testada.

Os resultados apresentam uma exatidão significativamente alta para geometria em ambos os metais, além de menor variabilidade nos EMAs quando analisamos as distâncias referentes ao poliedro (Me – L), apresentando uma grande evolução frente aos métodos já existentes.

As parametrizações contendo dados de calor de formação, no entanto, não apresentaram resultados satisfatórios. Para Ferro, embora os parâmetros obtidos não comprometessem a exatidão da geometria, a exatidão dos calores de formação ficou muito aquém do RM1 em sua publicação original. Já para Níquel, além da baixa exatidão para o calor de formação, o cálculo das geometrias ficou extremamente comprometido. Contudo, é importante ressaltar que a disponibilidade de dados de referência contendo essas propriedades é bastante escassa, onde nossos conjuntos continham poucas dezenas de dados de referências. Uma alternativa viável para o cálculo dos calores de formação seria utilizar um cálculo 1SCF com métodos mais robustos partindo da estrutura RM1, que fornece geometrias de elevada exatidão.

Foram avaliados também as propriedades geométricas de alguns sistemas utilizando métodos semiempíricos e confrontando ao DFT mais utilizados pela comunidade científica para Ferro e Níquel, onde, embora ainda seja necessária a realização de um estudo mais robusto, o DFT não foi tão superior os métodos semiempíricos, chegando em alguns casos ser menos exato.

7. Referências

- [1] K.T. Butler, D.W. Davies, H. Cartwright, O. Isayev, A. Walsh, Machine learning for molecular and materials science, *Nature*. 559 (2018) 547–555. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0337-2>.
- [2] L.-H. Xu, S.-Q. Wu, Z.-Q. Huang, F. Zhang, F.-C. Chuang, Z.-Z. Zhu, K.-M. Ho, HOT Graphene and HOT Graphene Nanotubes: New Low Dimensional Semimetals and Semiconductors, *Nanoscale Res. Lett.* 15 (2020) 56. <https://doi.org/10.1186/s11671-020-3279-1>.
- [3] M. Sun, J. Stackhouse, P.M. Kowalski, The +2 oxidation state of Cr incorporated into the crystal lattice of UO₂, *Commun. Mater.* 1 (2020) 13. <https://doi.org/10.1038/s43246-020-0014-5>.
- [4] Y.-A. Duan, Y. Geng, H.-B. Li, J.-L. Jin, Y. Wu, Z.-M. Su, Theoretical characterization and design of small molecule donor material containing naphthodithiophene central unit for efficient organic solar cells, *J. Comput. Chem.* 34 (2013) 1611–1619. <https://doi.org/10.1002/jcc.23298>.
- [5] A.A. Elfiky, Novel guanosine derivatives against Zika virus polymerase in silico, *J. Med. Virol.* 92 (2020) 11–16. <https://doi.org/10.1002/jmv.25573>.
- [6] A.A. Elfiky, Anti-HCV, nucleotide inhibitors, repurposing against COVID-19, *Life Sci.* 248 (2020) 117477. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2020.117477>.
- [7] M. Pakdel, H. Raissi, S.T. Hosseini, Evaluation the synergistic antitumor effect of methotrexate–camptothecin codelivery prodrug from self-assembly process to acid-catalyzed both drugs release: A comprehensive theoretical study, *J. Comput. Chem.* n/a (2020). <https://doi.org/10.1002/jcc.26192>.
- [8] C.N. Cavasotto, M.G. Aucar, N.S. Adler, Computational chemistry in drug lead discovery and design, *Int. J. Quantum Chem.* 119 (2019) e25678. <https://doi.org/10.1002/qua.25678>.
- [9] A. Donlic, A.E. Hargrove, Targeting RNA in mammalian systems with small molecules, *WIREs RNA*. 9 (2018) e1477. <https://doi.org/10.1002/wrna.1477>.
- [10] K. Fukaya, A. Saito, N. Nakajima, D. Urabe, A Computational Study on the Stereo- and Regioselective Formation of the C4 α –C6' Bond of Tethered Catechin Moieties by an Exhaustive Search of the Transition States, *J. Org. Chem.* 84 (2019) 2840–

2849. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b03263>.
- [11] M. Elkin, T.R. Newhouse, Computational chemistry strategies in natural product synthesis, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 7830–7844. <https://doi.org/10.1039/C8CS00351C>.
 - [12] V. Dragojlovic, Conformational analysis of cycloalkanes, *ChemTexts*. 1 (2015) 14. <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0014-0>.
 - [13] T. Zhou, J.J. Goings, Z. Lin, Viewpoints on the 2016 Theory and Applications of Computational Chemistry Conference, *J. Phys. Chem. A*. 120 (2016) 8485–8487. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b10093>.
 - [14] S. Grimme, P.R. Schreiner, Computational Chemistry: The Fate of Current Methods and Future Challenges, *Angew. Chemie Int. Ed.* 57 (2018) 4170–4176. <https://doi.org/10.1002/anie.201709943>.
 - [15] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902–3909. <https://doi.org/10.1021/ja00299a024>.
 - [16] N.B.D. Lima, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, RM1 Semiempirical Model: Chemistry, Pharmaceutical Research, Molecular Biology and Materials Science, *J. Braz. Chem. Soc.* 30 (2019) 683–716. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532019000400683&nrm=iso.
 - [17] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 209–220. <https://doi.org/10.1002/jcc.540100208>.
 - [18] G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.J.P. Stewart, RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1101–1111. <https://doi.org/10.1002/jcc.20425>.
 - [19] J.J.P. Stewart, MOPAC2016, Stewart Comput. Chem. (SCC), USA. (2016). <http://openmopac.net/MOPAC2016.html> (accessed March 27, 2020).
 - [20] M.J.F. et Al, Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT. (2016).
 - [21] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements, *J. Mol. Model.* 13 (2007) 1173–1213. <https://doi.org/10.1007/s00894-007-0233-4>.
 - [22] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more

- modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters, *J. Mol. Model.* 19 (2013) 1–32. <https://doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x>.
- [23] A.M. Simas, G.B. Rocha, Métodos Semiempíricos de Estrutura Eletrônica em Química Quântica, in: Métodos Química Teórica e Model. Mol., Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007: pp. 29–71.
- [24] J.A. Pople, D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theories, in: Approx. Mol. Orbital Theory, McGraw-Hill, Inc., USA, New York, 1970: pp. 57–84.
- [25] R. Pariser, R.G. Parr, A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. I., *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 466–471. <https://doi.org/10.1063/1.1698929>.
- [26] J.A. Pople, G.A. Segal, Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. II. Calculations with Complete Neglect of Differential Overlap, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) S136–S151. <https://doi.org/10.1063/1.1701476>.
- [27] J.A. Pople, D.L. Beveridge, P.A. Dobosh, Approximate Self-Consistent Molecular-Orbital Theory. V. Intermediate Neglect of Differential Overlap, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2026–2033. <https://doi.org/10.1063/1.1712233>.
- [28] A.R. Leach, Quantum Mechanical Models, in: *Mol. Model. Princ. Appl.*, Longman, London, 1996: pp. 90–104.
- [29] D.N. Nanda, K. Jug, SINDO1. A semiempirical SCF MO method for molecular binding energy and geometry I. Approximations and parametrization, *Theor. Chim. Acta.* 57 (1980) 95–106. <https://doi.org/10.1007/BF00574898>.
- [30] B. Ahlswede, K. Jug, Consistent modifications of SINDO1: II. Applications to first- and second-row elements, *J. Comput. Chem.* 20 (1999) 572–578. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19990430\)20:6<572::AID-JCC2>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19990430)20:6<572::AID-JCC2>3.0.CO;2-1).
- [31] J. Ridley, M. Zerner, An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: Pyrrole and the azines, *Theor. Chim. Acta.* 32 (1973) 111–134. <https://doi.org/10.1007/BF00528484>.
- [32] A.A. Voityuk, Intermediate neglect of differential overlap for spectroscopy, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 3 (2013) 515–527. <https://doi.org/10.1002/wcms.1141>.
- [33] A.A. Voityuk, INDO/X: A New Semiempirical Method for Excited States of Organic and Biological Molecules, *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014) 4950–4958. <https://doi.org/10.1021/ct500717u>.

- [34] N.C. Baird, M.J.S. Dewar, Ground States of σ -Bonded Molecules. IV. The MINDO Method and Its Application to Hydrocarbons, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 1262–1274. <https://doi.org/10.1063/1.1671186>.
- [35] M.J.S. Dewar, E. Haselbach, Ground states of σ -bonded molecules. IX. MINDO [modified intermediate neglect of differential overlap]/2 method, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 590–598. <https://doi.org/10.1021/ja00706a029>.
- [36] R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo, Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. Improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1285–1293. <https://doi.org/10.1021/ja00839a001>.
- [37] M.J.S. Dewar, W. Thiel, Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899–4907. <https://doi.org/10.1021/ja00457a004>.
- [38] W. Thiel, A.A. Voityuk, Extension of the MNDO formalism to d orbitals: Integral approximations and preliminary numerical results, *Theor. Chim. Acta.* 81 (1992) 391–404. <https://doi.org/10.1007/BF01134863>.
- [39] W. Thiel, A.A. Voityuk, Extension of MNDO to d Orbitals: Parameters and Results for the Second-Row Elements and for the Zinc Group, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 616–626. <https://doi.org/10.1021/jp952148o>.
- [40] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 221–264. <https://doi.org/10.1002/jcc.540100209>.
- [41] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa, A.M. Simas, G.F. de Sá, Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes, *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 349–353. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00829-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00829-9).
- [42] G.B. Rocha, R.O. Freire, da Costa Nivan B., G.F. de Sá, A.M. Simas, Sparkle Model for AM1 Calculation of Lanthanide Complexes: Improved Parameters for Europium, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2346–2354. <https://doi.org/10.1021/ic034882p>.
- [43] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes: AM1 Parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III), *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3299–3310. <https://doi.org/10.1021/ic048530+>.
- [44] R.O. Freire, N.B. da Costa, G.B. Rocha, A.M. Simas, Sparkle/AM1 Structure Modeling of Lanthanum (III) and Lutetium (III) Complexes, *J. Phys. Chem. A.*

- 110 (2006) 5897–5900. <https://doi.org/10.1021/jp057286k>.
- [45] R.O. Freire, N.B. da Costa, G.B. Rocha, A.M. Simas, Sparkle/AM1 Parameters for the Modeling of Samarium(III) and Promethium(III) Complexes, *J. Chem. Theory Comput.* 2 (2006) 64–74. <https://doi.org/10.1021/ct050236z>.
- [46] N.B. da Costa, R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Sparkle model for the AM1 calculation of dysprosium (III) complexes, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 831–835. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2005.06.014>.
- [47] R.O. Freire, E. V do Monte, G.B. Rocha, A.M. Simas, AM1 Sparkle modeling of Er(III) and Ce(III) coordination compounds, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 2584–2588. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.01.044>.
- [48] C.C. Bastos, R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Sparkle model for AM1 calculation of neodymium(III) coordination compounds, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 177 (2006) 225–237. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.06.002>.
- [49] N.B. da Costa, R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Sparkle/AM1 modeling of holmium (III) complexes, *Polyhedron* 24 (2005) 3046–3051. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.06.027>.
- [50] R.O. Freire, N.B. da Costa, G.B. Rocha, A.M. Simas, Modeling lanthanide coordination compounds: Sparkle/AM1 parameters for praseodymium (III), *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 4099–4102. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.06.001>.
- [51] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Modeling lanthanide complexes: Sparkle/AM1 parameters for ytterbium (III), *J. Comput. Chem.* 26 (2005) 1524–1528. <https://doi.org/10.1002/jcc.20288>.
- [52] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Modeling rare earth complexes: Sparkle/AM1 parameters for thulium (III), *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 61–65. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.05.099>.
- [53] A.M. Simas, R.O. Freire, G.B. Rocha, Cerium (III) Complexes Modeling with Sparkle/PM3 BT - Computational Science – ICCS 2007, in: Y. Shi, G.D. van Albada, J. Dongarra, P.M.A. Sloot (Eds.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007: pp. 312–318.
- [54] da Costa Nivan B., R.O. Freire, A.M. Simas, G.B. Rocha, Structure Modeling of Trivalent Lanthanum and Lutetium Complexes: Sparkle/PM3, *J. Phys. Chem. A*.

- 111 (2007) 5015–5018. <https://doi.org/10.1021/jp0672104>.
- [55] R.O. Freire, da Costa Nivan B., G.B. Rocha, A.M. Simas, Sparkle/PM3 Parameters for the Modeling of Neodymium(III), Promethium(III), and Samarium(III) Complexes, *J. Chem. Theory Comput.* 3 (2007) 1588–1596. <https://doi.org/10.1021/ct600326m>.
- [56] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Sparkle/PM3 parameters for praseodymium(III) and ytterbium(III), *Chem. Phys. Lett.* 441 (2007) 354–357. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.05.036>.
- [57] A.M. Simas, R.O. Freire, G.B. Rocha, Lanthanide coordination compounds modeling: Sparkle/PM3 parameters for dysprosium (III), holmium (III) and erbium (III), *J. Organomet. Chem.* 693 (2008) 1952–1956. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.01.029>.
- [58] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Sparkle/PM3 for the modeling of europium(III), gadolinium(III), and terbium(III) complexes, *J. Brazilian Chem. Soc.* 20 (2009) 1638–1645.
- [59] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Modeling rare earth complexes: Sparkle/PM3 parameters for thulium(III), *Chem. Phys. Lett.* 425 (2006) 138–141. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.04.103>.
- [60] R.O. Freire, A.M. Simas, Sparkle/PM6 Parameters for all Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III), *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 2019–2023. <https://doi.org/10.1021/ct100192c>.
- [61] J.D.L. Dutra, M.A.M. Filho, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.J.P. Stewart, Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials, *J. Chem. Theory Comput.* 9 (2013) 3333–3341. <https://doi.org/10.1021/ct301012h>.
- [62] M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes, *RSC Adv.* 3 (2013) 16747–16755. <https://doi.org/10.1039/C3RA41406J>.
- [63] R.O. Freire, G.B. Rocha, R.Q. Albuquerque, A.M. Simas, Efficacy of the semiempirical sparkle model as compared to ECP ab-initio calculations for the prediction of ligand field parameters of europium (III) complexes, *J. Lumin.* 111 (2005) 81–87. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.07.001>.

- [64] A.R.B. da Silva Galaço, R.O. Freire, L.T. Jesus, O.A. Serra, Experimental and theoretical study of isorecticular lanthanoid organic framework (LOF): Structure and luminescence, *J. Lumin.* 223 (2020) 117179. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117179>.
- [65] E.A. Varaksina, I. V Taydakov, S.A. Ambrozevich, A.S. Selyukov, K.A. Lyssenko, L.T. Jesus, R.O. Freire, Influence of fluorinated chain length on luminescent properties of Eu³⁺ β -diketonate complexes, *J. Lumin.* 196 (2018) 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.006>.
- [66] M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, H.L.B. Cavalcanti, G.B. Rocha, A.M. Simas, R.O. Freire, RM1 Model for the Prediction of Geometries of Complexes of the Trications of Eu, Gd, and Tb, *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014) 3031–3037. <https://doi.org/10.1021/ct400909w>.
- [67] M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, G.B. Rocha, A.M. Simas, R.O. Freire, Semiempirical Quantum Chemistry Model for the Lanthanides: RM1 (Recife Model 1) Parameters for Dysprosium, Holmium and Erbium, *PLoS One.* 9 (2014) e86376. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0086376>.
- [68] J.D.L. Dutra, M.A.M. Filho, G.B. Rocha, A.M. Simas, R.O. Freire, RM1 Semiempirical Quantum Chemistry: Parameters for Trivalent Lanthanum, Cerium and Praseodymium, *PLoS One.* 10 (2015) e0124372. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0124372>.
- [69] M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, G.B. Rocha, A.M. Simas, R.O. Freire, RM1 modeling of neodymium, promethium, and samarium coordination compounds, *RSC Adv.* 5 (2015) 12403–12408. <https://doi.org/10.1039/C4RA12682C>.
- [70] M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, G.B. Rocha, A.M. Simas, R.O. Freire, Parameters for the RM1 Quantum Chemical Calculation of Complexes of the Trications of Thulium, Ytterbium and Lutetium, *PLoS One.* 11 (2016) e0154500. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0154500>.
- [71] W. Thiel, Semiempirical quantum–chemical methods, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 4 (2014) 145–157. <https://doi.org/10.1002/wcms.1161>.
- [72] J.J.P. Stewart, An examination of the nature of localized molecular orbitals and their value in understanding various phenomena that occur in organic chemistry, *J. Mol. Model.* 25 (2018) 7. <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3880-8>.
- [73] J.J.P. Stewart, Application of localized molecular orbitals to the solution of

- semiempirical self-consistent field equations, *Int. J. Quantum Chem.* 58 (1996) 133–146. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1996\)58:2<133::AID-QUA2>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1996)58:2<133::AID-QUA2>3.0.CO;2-Z).
- [74] J.D.C. Maia, G.A. Urquiza Carvalho, C.P. Mangueira, S.R. Santana, L.A.F. Cabral, G.B. Rocha, GPU Linear Algebra Libraries and GPGPU Programming for Accelerating MOPAC Semiempirical Quantum Chemistry Calculations, *J. Chem. Theory Comput.* 8 (2012) 3072–3081. <https://doi.org/10.1021/ct3004645>.
- [75] A. Dall’Igna Júnior, R.S. Silva, K.C. Mundim, L.E. Dardenne, Performance and parameterization of the algorithm Simplified Generalized Simulated Annealing , *Genet. Mol. Biol.* . 27 (2004) 616–622.
- [76] J.A. Nelder, R. Mead, A Simplex Method for Function Minimization, *Comput. J.* 7 (1965) 308–313. <https://doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308>.
- [77] K.C. Mundim, C. Tsallis, Geometry optimization and conformational analysis through generalized simulated annealing, *Int. J. Quantum Chem.* 58 (1996) 373–381. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1996\)58:4<373::AID-QUA6>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1996)58:4<373::AID-QUA6>3.0.CO;2-V).
- [78] C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, The Cambridge Structural Database, *Acta Crystallogr. Sect. B.* 72 (2016) 171–179. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>.
- [79] H.M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T.N. Bhat, H. Weissig, I.N. Shindyalov, P.E. Bourne, The Protein Data Bank, *Nucleic Acids Res.* 28 (2000) 235–242. <https://doi.org/10.1093/nar/28.1.235>.
- [80] L. Kaufman, P.J. Rousseeuw, Divisive Analysis (Program DIANA), in: *Find. Groups Data An Introd. to Clust. Anal.*, New Jersey, 2009: pp. 253–279.
- [81] M.A.M. Filho, Desenvolvimento de Métodos Semiempíricos para o Cálculo de Sistemas Contendo Íons Lantanídeos., in: *Diss. Mestr.*, São Cristovão, 2013: p. 83.
- [82] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, Continuous symmetry measures. 2. Symmetry groups and the tetrahedron, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8278–8289. <https://doi.org/10.1021/ja00071a042>.
- [83] D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, Minimal Distortion Pathways in Polyhedral Rearrangements, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1755–1763. <https://doi.org/10.1021/ja036479n>.
- [84] M. Pinsky, D. Avnir, Continuous Symmetry Measures. 5. The Classical Polyhedra,

- Inorg. Chem. 37 (1998) 5575–5582. <https://doi.org/10.1021/ic9804925>.
- [85] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, Shape and Spin State in Four-Coordinate Transition-Metal Complexes: The Case of the d6 Configuration, *Chem. – A Eur. J.* 12 (2006) 3162–3167. <https://doi.org/10.1002/chem.200501516>.
- [86] K.C. Mundim, V.C.T. Delavy, Otimização Global de Processos Usando o Método Generalized Simulated Annealing, *Rev. Process. Químicos.* 2 (2008) 9–23. <https://doi.org/10.19142/rpq.v2i4.65>.
- [87] F. Paularokiadoss, A. Sekar, T. Christopher Jeyakumar, A DFT study on structural and bonding analysis of transition-metal carbonyls with terminal haloborylene ligands [M(CO)₃(BX)] (M = Ni, Pd, and Pt; X = F, Cl, Br, and I), *Comput. Theor. Chem.* 1177 (2020) 112750. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112750>.
- [88] M. Abbasi, E. Nemati-Kande, M.D. Mohammadi, Doping of the first row transition metals onto B12N12 nanocage: A DFT study, *Comput. Theor. Chem.* 1132 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2018.04.003>.
- [89] L.A. Mariano, B. Vlaisavljevich, R. Poloni, Biased Spin-State Energetics of Fe(II) Molecular Complexes within Density-Functional Theory and the Linear-Response Hubbard U Correction, *J. Chem. Theory Comput.* 16 (2020) 6755–6762. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00628>.
- [90] L.A. Mariano, B. Vlaisavljevich, R. Poloni, Improved Spin-State Energy Differences of Fe(II) Molecular and Crystalline Complexes via the Hubbard U-Corrected Density, *J. Chem. Theory Comput.* 17 (2021) 2807–2816. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00034>.
- [91] M. Bühl, H. Kabrede, Geometries of Transition-Metal Complexes from Density-Functional Theory, *J. Chem. Theory Comput.* 2 (2006) 1282–1290. <https://doi.org/10.1021/ct6001187>.
- [92] F. Neese, Software update: the ORCA program system, version 4.0, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 8 (2018) e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>.
- [93] S. Alvarez, M. Llunell, Continuous symmetry measures of penta-coordinate molecules: Berry and non-Berry distortions of the trigonal bipyramid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 3288–3303. <https://doi.org/10.1039/B004878J>.
- [94] S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, Continuous symmetry maps and

- shape classification. The case of six-coordinated metal compounds, *New J. Chem.* 26 (2002) 996–1009. <https://doi.org/10.1039/B200641N>.
- [95] D. Casanova, P. Alemany, J.M. Bofill, S. Alvarez, Shape and Symmetry of Heptacoordinate Transition-Metal Complexes: Structural Trends, *Chem. – A Eur. J.* 9 (2003) 1281–1295. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.200390145>.
- [96] D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, The Rich Stereochemistry of Eight-Vertex Polyhedra: A Continuous Shape Measures Study, *Chem. – A Eur. J.* 11 (2005) 1479–1494. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.200400799>.
- [97] A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Alvarez, Polyhedral structures with an odd number of vertices: nine-atom clusters and supramolecular architectures, *Dalt. Trans.* (2008) 2583–2591. <https://doi.org/10.1039/B718821H>.
- [98] A. Ruiz-Martínez, S. Alvarez, Stereochemistry of Compounds with Coordination Number Ten, *Chem. – A Eur. J.* 15 (2009) 7470–7480. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.200900547>.
- [99] J. Echeverría, D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, Molecules and crystals with both icosahedral and cubic symmetry, *Chem. Commun.* (2008) 2717–2725. <https://doi.org/10.1039/B719615F>.
- [100] J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, Mapping the Stereochemistry and Symmetry of Tetracoordinate Transition-Metal Complexes, *Chem. – A Eur. J.* 10 (2004) 190–207. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.200305074>.
- [101] A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Alvarez, Ligand Association/Dissociation Paths and Ill-Defined Coordination Numbers, *Chem. – A Eur. J.* 16 (2010) 6567–6581. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.200902996>.
- [102] S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, Shape maps and polyhedral interconversion paths in transition metal chemistry, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1693–1708. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.03.031>.

8. Anexos e Apêndices

8.1 Anexos

8.1.1 A lista de referência contendo o significado das siglas das geometrias possíveis de serem avaliadas por *Shape*.

Vértices	Código	Rótulo	Formato	Simetria
2	1	L-2	Linear	D _{∞h}
	2	vT-2	Tetraedro divacante (em forma de V, 109,47°)	C _{2v}
	3	vOC-2	Octaedro tetravacante (forma de L, 90°)	C _{2v}
3	1	TP-3	Trigonal planar	D _{3h}
	2	vT-3	Pirâmide ‡ (tetraedro vago)	C _{3v}
	3	fac-vOC-3	octaedro fac-Trivacante	C _{3v}
	4	mer-vOC-3	octaedro mer-Trivacante (em forma de T)	C _{2v}
4	1	SP-4	Quadrado	D _{4h}
	2	T-4	Tetraedro	T _d
	3	SS-4	Gangorra ou cavalete ‡ (octaedro cis-divacante)	C _{2v}
	4	vTBPY-4	Bipirâmide trigonal axialmente vago	C _{3v}
5	1	PP-5	Pentágono	D _{5h}
	2	vOC-5	Octaedro vago ‡ (pirâmide quadrada de Johnson, J1)	C _{4v}
	3	TBPY-5	Bipirâmide trigonal	D _{3h}
	4	SPY-5	Pirâmide quadrada §	C _{4v}
	5	JTBPY-5	Bipirâmide trigonal - Johnson (J12)	D _{3h}
6	1	HP-6	Hexágono	D _{6h}
	2	PPY-6	Pirâmide pentagonal	C _{5v}
	3	OC-6	Octaedro	O _h
	4	TPR-6	Prisma trigonal	D _{3h}
	5	JPPY-5	Pirâmide pentagonal de Johnson (J2)	C _{5v}
7	1	HP-7	Heptágono	D _{7h}
	2	HPY-7	Pirâmide hexagonal	C _{6v}
	3	PBPY-7	Bipirâmide pentagonal	D _{5h}
	4	COC-7	Octaedro tampado *	C _{3v}
	5	CTPR-7	Prisma trigonal coberto *	C _{2v}
	6	JPBPY-7	Bipirâmide pentagonal - Johnson (J13)	D _{5h}
	7	JETPY-7	Pirâmide triangular alongada (J7)	C _{3v}
8	1	OP-8	Octógono	D _{8h}
	2	HPY-8	Pirâmide heptagonal	C _{7v}
	3	HBPY-8	Bipirâmide hexagonal	D _{6h}
	4	CU-8	Cubo	O _h
	5	SAPR-8	Antiprisma quadrado	D _{4d}
	6	TDD-8	Dodecaedro triangular	D _{2d}
	7	JGBF-8	Girobiprisma triangular - Johnson (J26)	D _{2d}

	8	JETBPY-8	Bipirâmide triangular alongada - Johnson (J14)	D _{3h}
	9	JBTP-8	Prisma trigonal biaugmentado - Johnson (J50)	C _{2v}
	10	BTPR-8	Prisma trigonal biaugmentado	C _{2v}
	11	JSD-8	Disfenóide achatado (J84)	D _{2d}
	12	TT-8	Tetraedro triakis	T _d
	13	ETBPY-8	Bipirâmide trigonal alongada (ver 8)	D _{3h}
9	1	EP-9	Eneágono	D _{9h}
	2	OPY-9	Pirâmide octogonal	C _{8v}
	3	HBPY-9	Bipirâmide heptagonal	D _{7h}
	4	JTC-9	Cúpula triangular (J3), cuboctaedro trivacante	C _{3v}
	5	JCCU-9	Cubo coberto (pirâmide quadrada alongada, J8)	C _{4v}
	6	CCU-9	Cubo coberto	C _{4v}
	7	JCSAPR-	Antiprisma quadrado coberto (pirâmide quadrada giroelongada J10)	C _{4v}
	8	CSAPR-	Antiprisma quadrado coberto	C _{4v}
	9	JTCTPR-	Prisma trigonal tricaçado (J51)	D _{3h}
	10	TCTPR-	Prisma trigonal tricaçado	D _{3h}
	11	JTDIC-9	Icosaedro tridiminado (J63)	C _{3v}
	12	HH-9	Bambolê	C _{2v}
	13	MFF-9	Muffin	C _s
10	1	DP-10	Decágono	D _{10h}
	2	EPY-10	Pirâmide eneagonal	C _{9v}
	3	OBPY-10	Bipirâmide octogonal	D _{8h}
	4	PPR-10	Prisma pentagonal	D _{5h}
	5	PAPR-10	Antiprisma pentagonal	D _{5d}
	6	JBCCU-10	Cubo bicapado (bipirâmide quadrada alongada J15)	D _{4h}
	7	JBCSAPR-10	Antiprisma quadrado bicapado (bipirâmide quadrada giralongada J17)	D _{4d}
	8	JMBIC-10	Icosaedro metabolizado (J62)	C _{2v}
	9	JATDI-10	Icosaedro tridiminado aumentado (J64)	C _{3v}
	10	JSPC-10	Esfenocorona (J87)	C _{2v}
	11	SDD-10	Dodecaedro escalonado (2: 6: 2) [#]	D ₂
	12	TD-10	Tetradecaedro (2: 6: 2)	C _{2v}
	13	HD-10	Hexadecaedro (2: 6: 2 ou 1: 4: 4: 1)	D _{4h}
11	1	HP-11	Hendecágono	D _{11h}
	2	DPY-11	Pirâmide decagonal	C _{10v}
	3	EBPY-11	Bipirâmide eneagonal	D _{9h}
	4	JCPPR-11	Prisma tampado (pirâmide pentagonal alongada J9)	C _{5v}
	5	JCPAPR-11	Antiprisma tampado (pirâmide pentagonal giroelongada J11)	C _{5v}
	6	JAPPR-11	Prisma pentagonal aumentado (J52)	C _{2v}
	7	JASPC-11	Esfenocorona aumentada (J87)	C _s
12	1	DP-12	Dodecágono	D _{12h}

	2	HPY-12	Pirâmide Hendecagonal	C_{11v}
	3	DBPY-12	Bipirâmide decagonal	D_{10h}
	4	HPR-12	Prisma hexagonal	D_{6h}
	5	HAPR-12	Antiprisma hexagonal	D_{6d}
	6	TT-12	Tetraedro truncado	T_d
	7	COC-12	Cuboctaedro	O_h
	8	ACOC-12	Anticuboctaedro (ortobicupola triangular J27)	D_{3h}
	9	IC-12	Icosaedro	I_h
	10	JSC-12	Cúpula quadrada (J4)	C_{4v}
	11	JEPBPY-12	Bipirâmide pentagonal alongada (J16)	D_{6h}
	12	JBAPPR-12	Prisma pentagonal biaugmentado (J53)	C_{2v}
	13	JSPMC-12	Esfenomegacorona (J88)	C_s
20	1	DD-20	Dodecaedro [†]	I_h
24	1	TCU-24	Cubo truncado	O_h
	2	TOC-24	Octaedro truncado	O_h
48	1	TCOC-48	Cuboctaedro truncado	O_h
60	1	TRIC-60	Icosaedro truncado (fulereno)	I_h

* Poliedro não regular, para definição da forma de referência, consulte as referências [93–102]

[‡] Um poliedro regular com um ou dois vértices removidos,

[§] Distribuição esférica de vértices com centro de massa na origem (ângulos de ligação apical-basal de 104,45 °),

[†] Para poliedros com mais de 12 vértices, os tempos de cálculo podem ser pouco práticos e o usuário só pode definir manualmente a equivalência entre vértices do problema e formas de referência por meio da palavra-chave% fixperm,

[#] Este é um poliedro quiral; consulte a nota de advertência na seção "Sobre o SHAPE",

8.1.2 Produção científica

8.1.2.1 Artigo

Figura 8.1: Artigo publicado (Lanthanide Contraction in Lanthanide Organic Frameworks: A Theoretical and Experimental Study. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c05065)

Lanthanide Contraction in Lanthanide Organic Frameworks: A Theoretical and Experimental Study

Gustavo S. Silva, José Diogo L. Dutra, Nivan B. da Costa Jr., Severino Alves Jr., and Ricardo O. Freire*



Cite This: *J. Phys. Chem. A* 2020, 124, 7678–7684



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

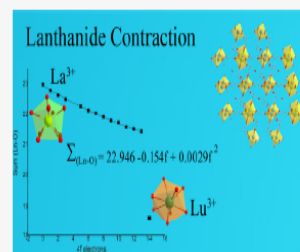


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: In this work, the lanthanide (Ln) contraction phenomenon has been analyzed for three-dimensional structures in the solid state. We chose to study an isostructural series of lanthanide organic frameworks (LOFs) of formula $[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ and 14 crystallographic structures (except promethium complex). The analysis of Ln contraction was made by analyzing the sum of all Ln–O bond lengths and the sum of all O–O distances, for the oxygen atoms of the coordination polyhedra, calculated with different semiempirical quantum mechanical models. The $\sum_{\text{Ln-O}}$ and $\sum_{\text{O-O}}$ for this LOF can be fit to a second-order polynomial. Based on the crystallographic structures, it is concluded that the phenomenon of Ln contraction is observed. Our results also suggest that the semiempirical Sparkle/PM3 and Sparkle/RM1 models reproduce the Ln contraction phenomenon well, and similar fits were obtained for $\sum_{\text{Ln-O}}$ and $\sum_{\text{O-O}}$ bond lengths.



8.2 Apêndices

8.2.1 Elementos parametrizados para cada método semiempírico.

Tabela 8.1: Elementos parametrizados para cada método.

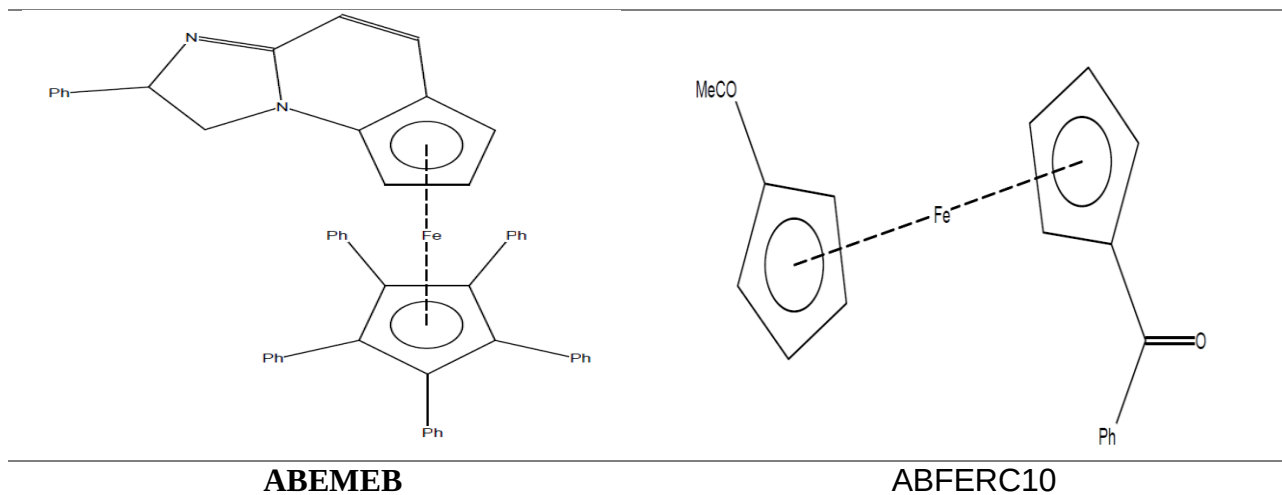
Métodos				
AM1	PM3	PM6	PM7	RM1
Al	Al	Ag	Ag	Br
As	As	Al	Al	C
Ba	B	As	As	Ce
Be	Ba	Au	Au	Ce*
Bi	Be	B	B	Cl
Br	Bi	Ba	Ba	Dy
C	Br	Be	Be	Dy*
Ca	C	Bi	Bi	Er
Ce* ⁴	Ca	Br	Br	Er*
Cl	Cd	C	C	Eu
Cs	Ce*	Ca	Ca	Eu*

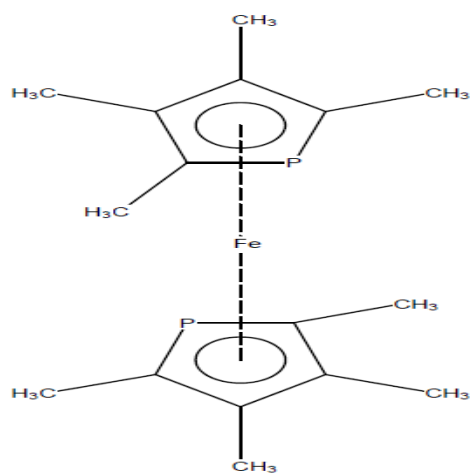
⁴ *Sparkle

Dy*	Cl	Cd	Cd	F
Er*	Cs	Ce*	Ce*	Gd
Eu*	Dy*	Cl	Cl	Gd*
F	Er*	Co	Co	H
Ga	Eu*	Cr	Cr	Ho
Gd*	F	Cs	Cs	Ho*
Ge	Ga	Cu	Cu	I
H	Gd*	Dy*	Dy*	La
Hg	Ge	Er*	Er*	La*
Ho*	H	Eu*	Eu*	Lu
I	Hg	F	F	Lu*
In	Ho*	Fe	Fe	N
K	I	Ga	Ga	Nd
La*	In	Gd*	Gd*	Nd*
Li	K	Ge	Ge	O
Lu*	La*	H	H	P
Mg	Li	Hf	Hf	Pm
Mo	Lu*	Hg	Hg	Pm*
N	Mg	Ho*	Ho*	Pr
Na	N	I	I	Pr*
Nd*	Na	In	In	S
O	Nd*	Ir	Ir	Sm
P	O	K	K	Sm*
Pb	P	La	La	Tb
Pm*	Pb	La*	La*	Tb*
Pr*	Pm*	Li	Li	Tm
Rb	Pr*	Lu*	Lu*	Tm*
S	Rb	Mg	Mg	Yb
Sb	S	Mn	Mn	Yb*
Se	Sb	Mo	Mo	
Si	Se	N	N	
Sm*	Si	Na	Na	
Sn	Sm*	Nb	Nb	
Sr	Sn	Nd*	Nd*	
Tb*	Sr	Ni	Ni	
Te	Tb*	Np	Np	
Tl	Te	O	O	
Tm*	Tl	Os	Os	
Yb*	Tm*	P	P	
Zn	Yb*	Pb	Pb	
	Zn	Pd	Pd	
		Pm*	Pm*	
		Pr*	Pr*	
		Pt	Pt	
		Rb	Rb	
		Re	Re	
		Rh	Rh	
		Ru	Ru	

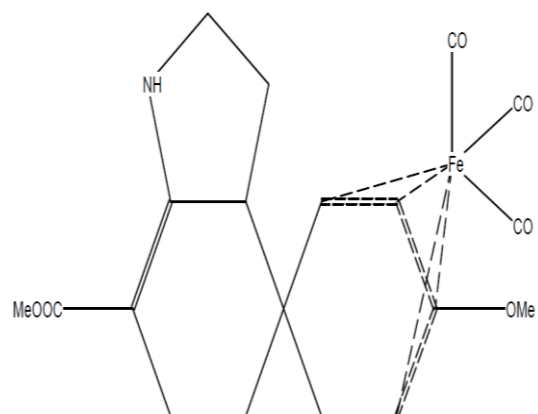
S	S
Sb	Sb
Sc	Sc
Se	Se
Si	Si
Sm*	Sm*
Sn	Sn
Sr	Sr
Ta	Ta
Tb*	Tb*
Tc	Tc
Te	Te
Ti	Ti
Tl	Tl
Tm*	Tm*
V	V
W	W
Y	Y
Yb*	Yb*
Zn	Zn
Zr	Zr

8.2.2 Figuras referentes aos sistemas do conjunto de parametrização do Ferro.

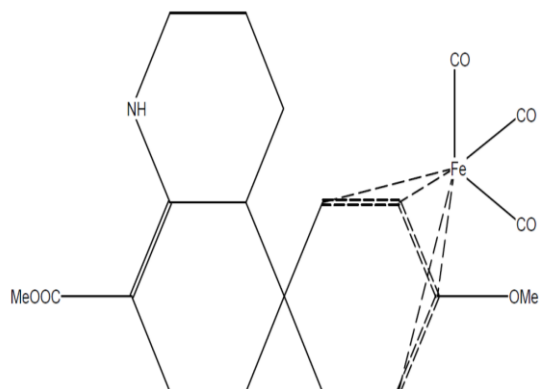




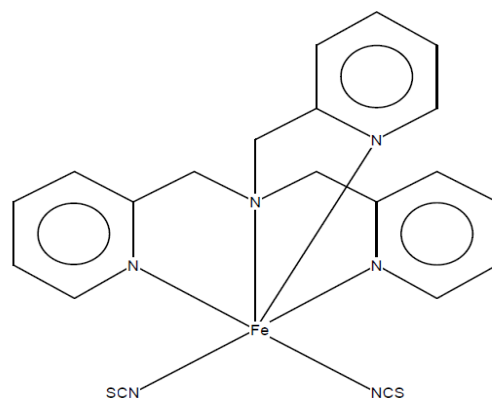
ABIGAU



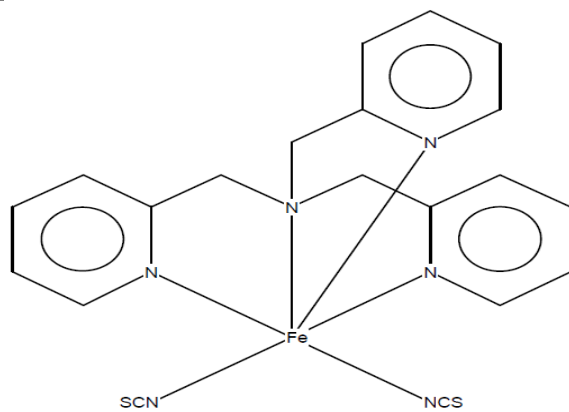
ABIHUO



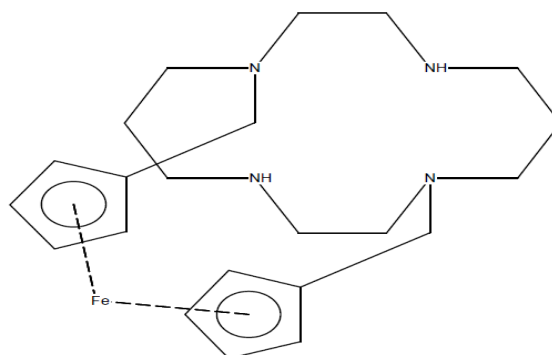
ABIJEA



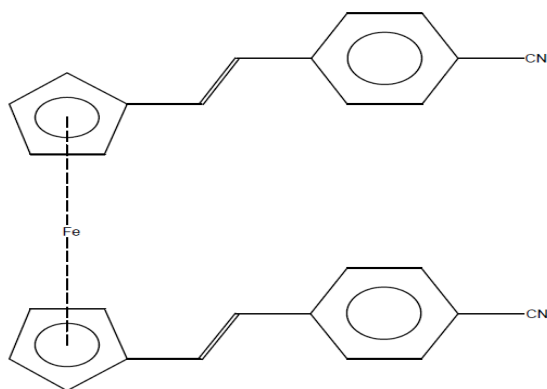
ABISOV



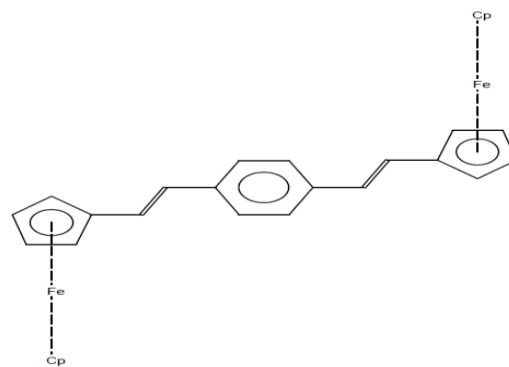
ABITEM



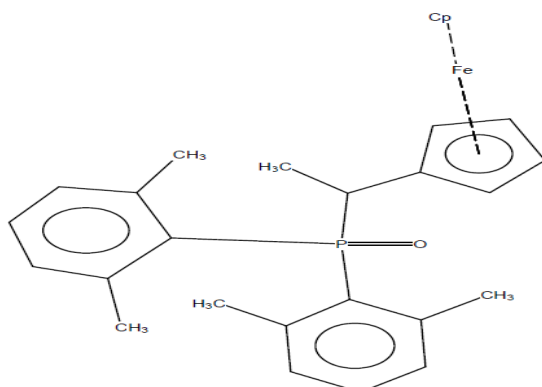
ABONOU



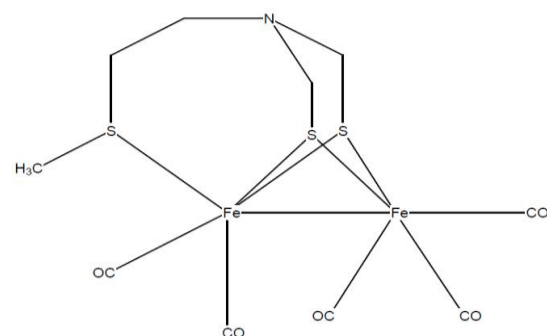
ABOYOF



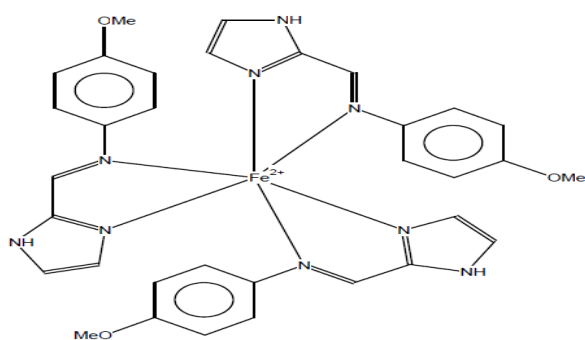
ABOYUL



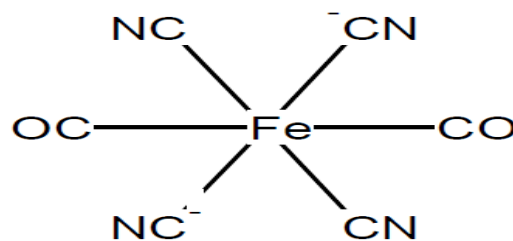
ABUBEH



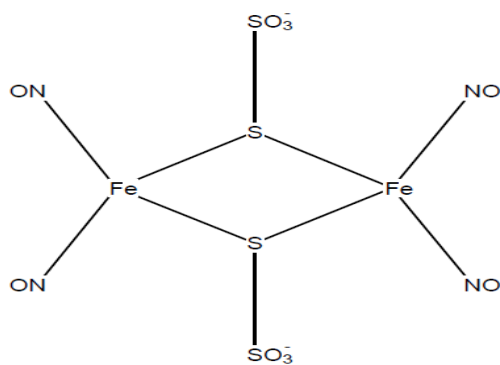
ACAHIV



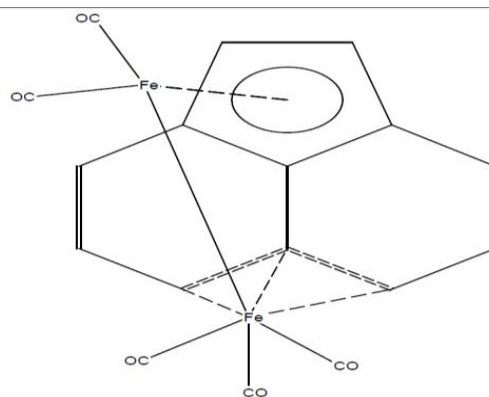
ACAHUJ



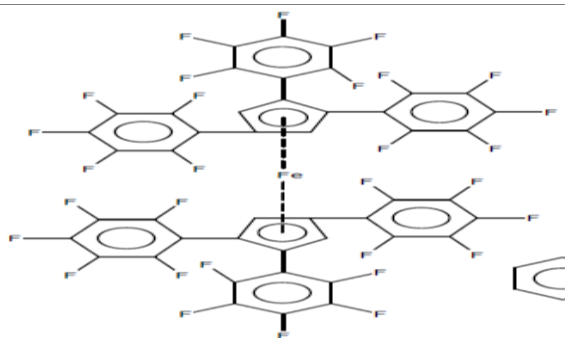
ACAKOF



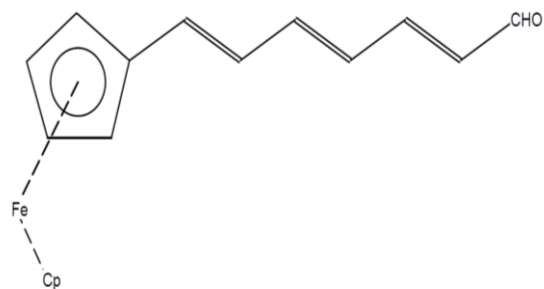
ACASIG01



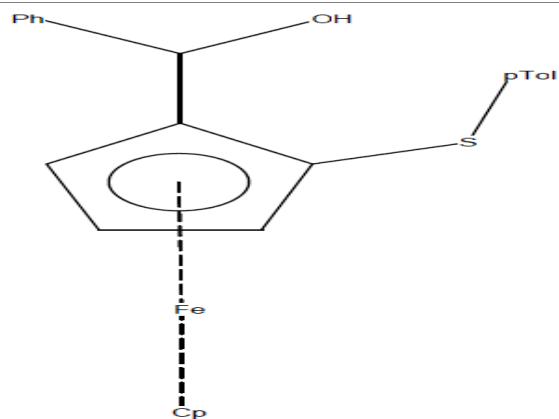
ACECFE11



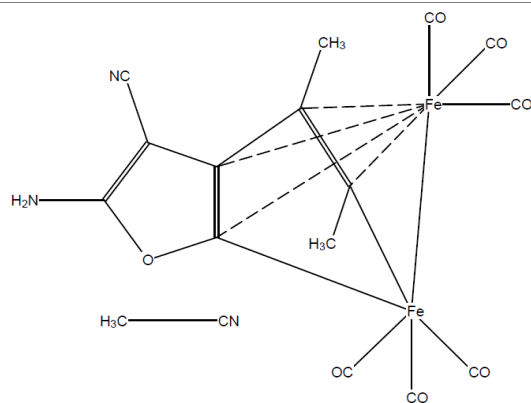
ACEDIV



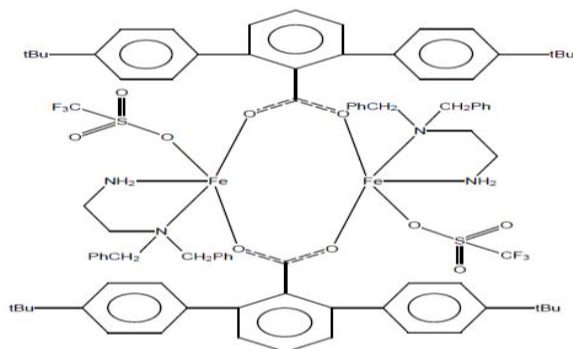
ACEMEA



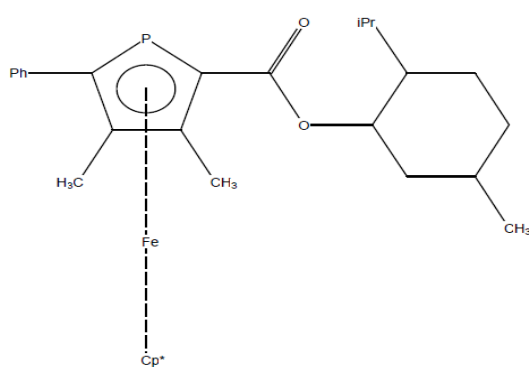
ACEMIF



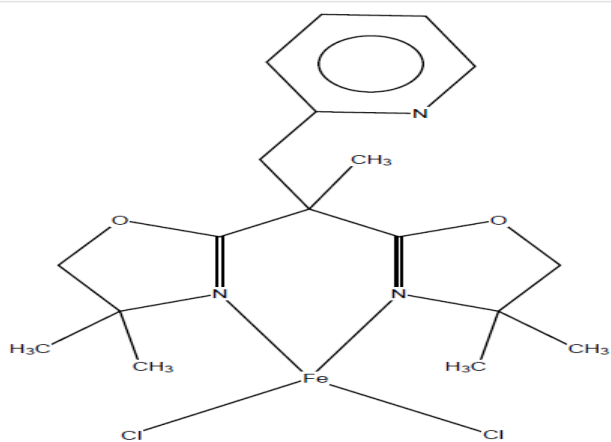
ACFCFE



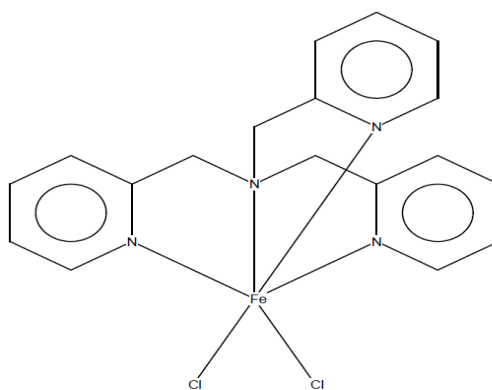
ADIGEZ



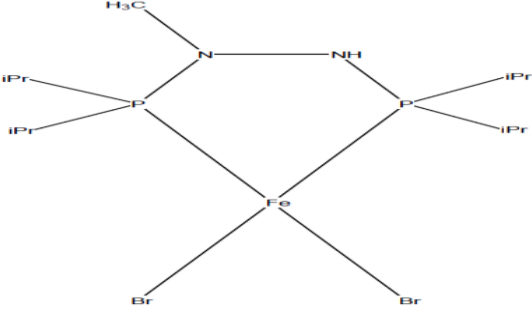
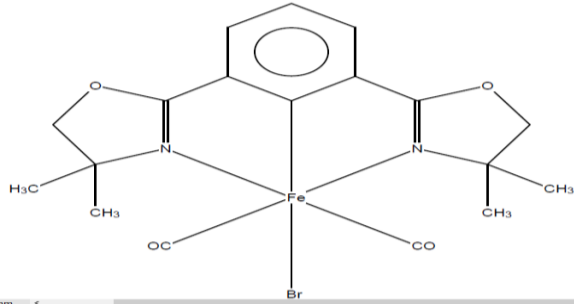
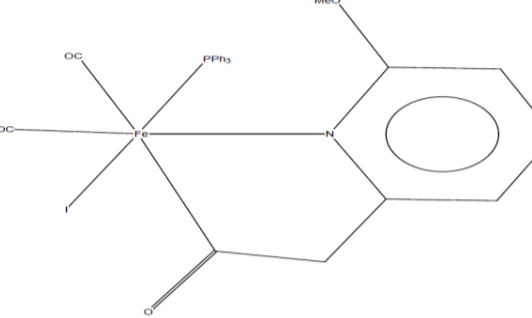
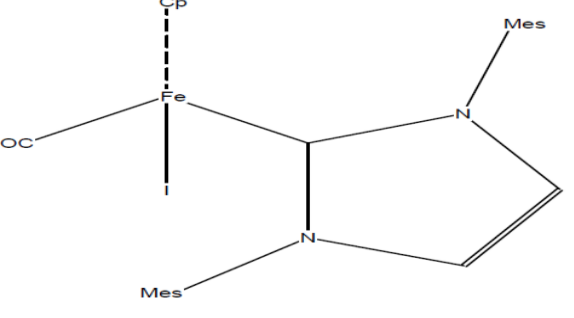
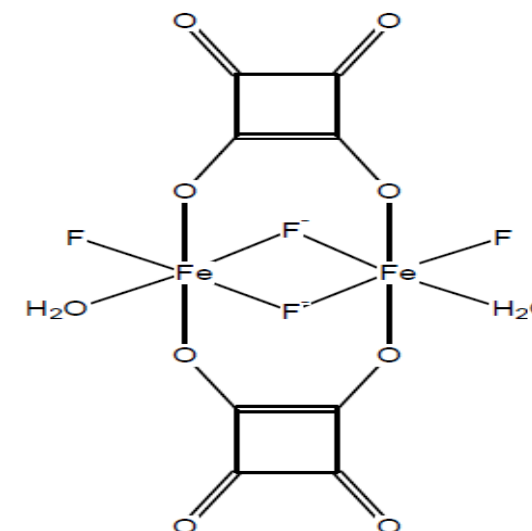
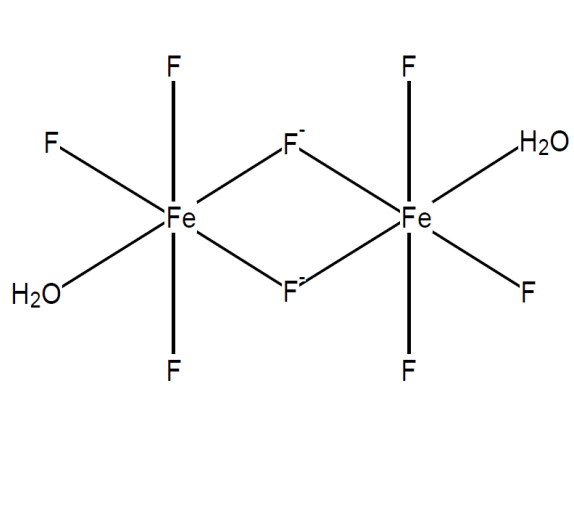
AFAMIE



AFUYAD



AGUGEO

	
AJALIH	ALOGAK
	
AXAGAJ	BEJMUZ
	
CADYOX	KOFTUW

8.2.3 EMAs para estruturas contendo Ferro.

Tabela 8.2: EMAs para estruturas contendo Ferro.

Sistemas	PM6	PM7	RM1
ABFERC10	0,0581	0,1241	0,0475
ABIGAU	0,1139	0,1035	0,0472
ABIJEA	0,1431	0,0732	0,0564
ABISOV	0,1341	0,1621	0,1022
ABONOU	0,0383	0,1301	0,0501
ABOYOF	0,0216	0,1228	0,0421
ABOYOG	0,0251	0,1346	0,0529

ABOYUL	0,0271	0,1332	0,0497
ABUBEH	0,0250	0,1253	0,0450
ACAHIV	0,4124	0,0743	0,1641
ACAHUJ	0,0573	0,0618	0,0234
ACAKOF	0,0540	0,0129	0,0520
ACECFE11	0,1547	0,1026	0,2272
ACEDIV	0,0255	0,1184	0,0612
ACEMEA	0,0157	0,1194	0,0379
ACEMIF	0,0330	0,1323	0,0537
ACIBEV	0,0292	0,1294	0,0404
ACIBOF	0,0329	0,1359	0,0455
ACNCFE	0,0522	0,0688	0,1135
ACOCEB	0,0323	0,1385	0,0539
ACODUR	0,0249	0,0772	0,0415
ACUPUK	0,0494	0,1351	0,0635
ACUQAR	0,0471	0,1278	0,0394
ACUZII	0,0862	0,0320	0,0880
ADEJIE	0,1834	0,1732	0,0663
ADEQIL	0,0658	0,0269	0,0868
ADEWIR	0,0716	0,1314	0,0531
ADIGIF	0,0267	0,1295	0,0482
ADIPOS	0,0230	0,1241	0,0434
ADIQAF	0,0500	0,1177	0,0391
ADIQEJ	0,0566	0,1211	0,1420
ADITEM	0,0369	0,1548	0,0605
ADUXIG	0,0472	0,1279	0,0445
ADUXUS	0,0302	0,1287	0,0414
ADUXUU	0,0278	0,1348	0,0548
AFAMIE	0,1082	0,1042	0,0561
AFAQIJ	0,0485	0,0802	0,0472
AFAQOP	0,0457	0,0810	0,0626
AFEJOM	0,0253	0,1250	0,0373
AFEROP	0,0247	0,1168	0,0342
AFIMIM	0,1057	0,1068	0,0557
AFORAO	0,1237	0,0825	0,1077
AFORES	0,1265	0,0871	0,1145
AFOROC	0,1239	0,0828	0,1083
AFUBOU	0,0284	0,1348	0,0565
AFUXUV	0,0483	0,1230	0,0372
AFUYAC	0,0432	0,1237	0,0440
AFUYAD	0,3146	0,0826	0,1200
AGAWUB	0,0571	0,0791	0,0398
AGAZUE	0,0374	0,0740	0,0501
AGESOV	0,0918	0,0280	0,0442
AGEYIU	0,1110	0,0822	0,0719
AGEYOA	0,1558	0,0782	0,0697
AGIBIB	0,0170	0,1097	0,0301
AGUDIQ	0,1170	0,0859	0,0769

AGUDIQ	0,1170	0,0859	0,0769
AGUGEO	0,2343	0,2283	0,1970
AGUGOY	0,3314	0,1839	0,1614
AHEJUT	0,0299	0,1232	0,0381
AHEKEE	0,0348	0,1295	0,0422
AHEKOO	0,0314	0,1264	0,0395
AHENUY	0,0678	0,1292	0,0493
AHEYOD	0,0210	0,1302	0,0449
AHEYUJ	0,0359	0,1449	0,0580
AHEZOE	0,0728	0,1317	0,0546
AHEZUK	0,0663	0,1277	0,0495
AHIBAW	0,0685	0,1270	0,0434
AHIBIE	0,0658	0,1261	0,0453
AHIBOK	0,0632	0,1217	0,0415
AHIHIJ	0,0457	0,1337	0,0541
AHODIM	0,1241	0,0889	0,0334
AHOHIP	0,1390	0,1298	0,0393
AHOPET	0,0390	0,1523	0,0826
AHUBUC	0,0138	0,1172	0,0308
AHUCAJ	0,0288	0,1224	0,0353
AHUGOA	0,0783	0,1361	0,0430
AHUGOA	0,0783	0,1361	0,0430
AHUKIZ	0,0502	0,0922	0,0339
AJALED	0,3741	0,1366	0,2571
AJAWOX	0,0646	0,1496	0,0672
AJEFEA	0,0228	0,1280	0,0464
AJEKOP	0,1321	0,1110	0,0988
AJIMIQ	0,0330	0,1384	0,0582
AJIZEZ	0,0183	0,1252	0,0411
AJIZID	0,0494	0,1044	0,0220
AJIZUP	0,0512	0,1046	0,0261
AJOBAD	0,0539	0,1240	0,0390
AJUSIJ	0,0739	0,0801	0,1536
AJUZEL	0,0375	0,1189	0,0538
AKAZAN	0,1272	0,0754	0,1876
AKAZUH	0,0710	0,0261	0,1479
AKEFON	0,0260	0,1328	0,0525
AKUCIT	0,0388	0,1245	0,0560
AKUDEQ	0,0324	0,1259	0,0569
AKUDOA	0,0371	0,1248	0,0554
AKUFAO	0,0279	0,1239	0,0496
AKUFES	0,0388	0,1272	0,0591
AKUVUZ	0,0699	0,1333	0,0282
ALAWAL	0,2482	0,2046	0,1645
ALAXIU	0,3454	0,1270	0,1168
ALAYOD	0,0687	0,1260	0,0515
ALEQEO	0,0439	0,0184	0,1087
ALEQEO	0,0439	0,0184	0,1087

ALLCFE01	0,1135	0,0603	0,1172
AMAHOM	0,0895	0,1228	0,0481
AMASAK	0,1015	0,1470	0,0627
AMAVOB	0,0530	0,0294	0,0837
AMEKAF	0,1357	0,0841	0,1071
AMIMUZ	0,0354	0,0773	0,0631
AMIMUF	0,0463	0,0790	0,0647
AMINIV	0,0215	0,1218	0,0367
AMIRUJ	0,0236	0,1391	0,0293
AMITAR	0,0181	0,0440	0,0486
AMODIP	0,0655	0,1449	0,0578
AMODUB	0,0585	0,1322	0,0844
AMUQIJ	0,0540	0,0291	0,0819
ANANOT	0,0279	0,1451	0,0844
APACAW	0,0274	0,0742	0,0446
APAFEH03	0,0576	0,0415	0,0777
APAFEM	0,1534	0,1603	0,0994
APAFEM05	0,0347	0,0394	0,0484
APAHUW	0,0468	0,1324	0,0449
APIBEI	0,0726	0,0767	0,0611
APIBIM	0,1134	0,0751	0,0787
APINET	0,0328	0,0710	0,0380
APINIX	0,0346	0,0901	0,0186
APINUJ	0,0906	0,0415	0,1220
APUCEV	0,0962	0,0934	0,1138
AQAZIB	0,1451	0,1597	0,0981
AQEVAT	0,0336	0,1313	0,0477
AQICAF	0,0591	0,0852	0,0664
AQIYEE	0,0704	0,0349	0,0585
AQIYII	0,1139	0,0281	0,0917
AQUGEY	0,2923	0,1198	0,0662
AQUGEY	0,2923	0,1198	0,0662
ARAVOG	0,2136	0,1103	0,0036
ARELEP	0,0326	0,1316	0,0474
ARELOZ	0,0704	0,1300	0,0490
ARELUF	0,0251	0,1272	0,0444
ARIBAG	0,1720	0,0846	0,1719
ARIBEK	0,0829	0,0507	0,0964
ARIBIO	0,1729	0,0858	0,1504
ARICOU	0,0276	0,1242	0,0430
ARIGOX	0,1596	0,1187	0,1020
ARIMOE	0,0603	0,1218	0,0290
ARINOE	0,0422	0,1273	0,0453
ARIPEW	0,0328	0,1184	0,0508
ARIROJ	0,0381	0,1426	0,0642
ARISAW	0,0239	0,1233	0,0442
ARITOK	0,1166	0,0782	0,0797
ARIVAY	0,1151	0,1017	0,1057

ARIVEC	0,0348	0,0950	0,1175
ARIZOR	0,0266	0,1245	0,0450
AROBIS	0,1674	0,1334	0,1362
ARUFOJ	0,3744	0,1020	0,1318
ARUGOL	0,0641	0,1219	0,0409
ARUMOQ	0,0667	0,1259	0,0549
ASAJEK	0,0219	0,1262	0,0435
ASIKET	0,1757	0,0858	0,0668
ASIKIX	0,1703	0,0866	0,0676
ASOJIB	0,1206	0,0626	0,0940
ASUDAU	0,0401	0,1265	0,0406
ATAHIM	0,0226	0,1271	0,0464
ATASEU	0,0300	0,0146	0,1527
ATAVEX	0,0992	0,0692	0,1051
ATIFOY	0,0469	0,1071	0,1829
ATIQAW	0,0307	0,1381	0,0514
ATIQEA	0,0246	0,1288	0,0447
ATOJUO	0,0977	0,1268	0,1280
ATUQOV	0,0479	0,0696	0,0456
AVEKOB	0,0274	0,1367	0,0523
AVEKUH	0,0320	0,1356	0,0550
AVELAO	0,0294	0,1377	0,0533
AVEVAY	0,0234	0,0858	0,0470
AVIVAD	0,0484	0,0931	0,0774
AVOHAV	0,1300	0,1328	0,1256
AVOHID	0,1070	0,1802	0,1084
AVOREK	0,0267	0,1284	0,0359
AVORIO	0,0299	0,1291	0,0363
AWANOC	0,0923	0,1279	0,0486
AWOKUU	0,0365	0,1443	0,0647
AWONIL	0,3902	0,2102	0,1348
AWONOQ	0,0228	0,1325	0,0512
AWONOR	0,1383	0,0709	0,0717
AWOPAE	0,0731	0,1403	0,0512
AWOPEJ	0,1362	0,0636	0,1142
AWOSAH	0,0436	0,1375	0,0507
AXAGUB	0,0494	0,1335	0,0540
AXAKIT	0,1196	0,1616	0,1305
AXISUW	0,0196	0,1292	0,0506
AXIVAG	0,0378	0,1151	0,0450
AXIVEK	0,0352	0,1089	0,0369
AXIVIO	0,0531	0,1086	0,0443
AXIXAH	0,0204	0,1333	0,0543
AXIXEL	0,0216	0,1356	0,0565
AXIXIP	0,0206	0,1212	0,0429
AXOZUJ	0,2609	0,0715	0,1920
AXUYUN	0,1442	0,1145	0,0876
AYOYIW	0,2512	0,1084	0,0674

AYUNOX	0,0715	0,0420	0,0671
AZOFOL	0,1216	0,1291	0,1232
AZUDOO	0,0810	0,1250	0,0446
BABBAJ	0,0652	0,1324	0,0459
BABBEN	0,0686	0,1352	0,0548
BABMIB	0,0321	0,1419	0,0602
BABMOH	0,0227	0,1354	0,0525
BACFER01	0,0268	0,1280	0,0469
BACWIO	0,2117	0,1401	0,0857
BACXAF	0,0344	0,1433	0,0657
BADDAM01	0,0202	0,1283	0,0613
BADQAA	0,1233	0,0504	0,0848
BADWAG	0,0643	0,0165	0,0811
BADWIN	0,0409	0,1261	0,0623
BADWUZ	0,0327	0,1233	0,0549
BADXAG	0,0315	0,1213	0,0534
BADXEK	0,0293	0,1168	0,0485
BADXIO	0,0343	0,1289	0,0599
BADYIP	0,0524	0,1608	0,0775
BADYUB	0,0322	0,1331	0,0516
BADZUC	0,0343	0,1412	0,0577
BAFDOE	0,0208	0,1302	0,0459
BAFDUK	0,0209	0,1248	0,0375
BAFGAR	0,0397	0,1502	0,0737
BAFPEG	0,0212	0,1275	0,0477
BAFPOQ	0,0407	0,1172	0,0365
BAFPUW	0,0371	0,1203	0,0396
BAFSAD	0,0195	0,1160	0,0345
BAFSEH	0,0336	0,1330	0,0499
BAGKIE	0,0472	0,1394	0,0732
BAKKIJ	0,0444	0,1184	0,0542
BAKTOY	0,1767	0,0834	0,0532
BAKTUE	0,2473	0,1099	0,1398
BAKZAP	0,0697	0,1300	0,0492
BALBIB	0,0575	0,0284	0,1180
BALZIY	0,0364	0,1199	0,0372
BAMBAV	0,0369	0,0262	0,0098
BAMLOQ10	0,0453	0,0913	0,0502
BAPHAC	0,0268	0,1261	0,0457
BAPHEG	0,0210	0,1240	0,0454
BAPHIK	0,0226	0,1111	0,0303
BAPHOQ	0,0370	0,1228	0,0439
BAPYEW	0,0270	0,0681	0,0817
BAQNAJ	0,0372	0,1466	0,0624
BARCIG	0,1156	0,0752	0,0805
BARFEH	0,3694	0,2689	0,2362
BARMEN	0,2194	0,2126	0,0912
BARTOF	0,0806	0,0643	0,1466

BATDAB	0,1098	0,0987	0,0908
BATFIM	0,0710	0,1318	0,0456
BATKAJ	0,0390	0,1296	0,0426
BATLAK	0,0368	0,1274	0,0404
BATLEO	0,0376	0,1285	0,0479
BATPOC	0,0609	0,1253	0,0449
BATYEB	0,0178	0,1251	0,0435
BAVBEG	0,0133	0,1280	0,0466
BAVBOQ	0,0467	0,1391	0,0467
BAVBWU	0,0934	0,1568	0,0438
BAVCAD	0,0438	0,1354	0,0759
BAVCIL	0,0298	0,1328	0,0489
BAVVAY	0,0359	0,1435	0,0619
BAWKIW	0,1345	0,0313	0,1520
BAWKOC	0,1009	0,0738	0,1552
BAXXAB	0,1776	0,1871	0,1412
BAXZAE	0,1076	0,0664	0,0549
BAXZEI	0,1018	0,0816	0,0797
BAYLET	0,4609	0,1612	0,0972
BAYLUL	0,0228	0,1300	0,0488
BAYMEW	0,0483	0,1421	0,0779
BAYMIA	0,0250	0,1285	0,0501
BAYMOG	0,0257	0,1286	0,0488
BAYMUM	0,1203	0,1680	0,1451
BAYTAZ	0,0723	0,1317	0,0501
BAYTIE	0,0540	0,0810	0,0538
BAZCOV	0,1457	0,1309	0,1016
BAZWIL	0,0378	0,1340	0,0518
BAZZEG	0,0398	0,0851	0,0733
BAZZOU	0,0613	0,1205	0,0364
BCNFEC	0,0548	0,0684	0,0722
BCOCFE	0,1098	0,0609	0,0822
BDECTF10	0,0961	0,1135	0,1660
BEBBAO	0,0773	0,1294	0,0488
BEBBIV	0,0231	0,1272	0,0476
BEBFAR	0,1250	0,1337	0,0589
BEBFEV	0,0787	0,1266	0,0476
BEBFIZ	0,0888	0,1340	0,0521
BEBKEA	0,0196	0,1248	0,0455
BEBPIK	0,0299	0,1236	0,0475
BEBPUW	0,1205	0,0899	0,1443
BEBSAC01	0,2792	0,0967	0,2688
BEBSIN	0,0466	0,1501	0,0676
BEBSOT	0,0243	0,1316	0,0499
BEBSUZ	0,0230	0,1305	0,0488
BEBTAG	0,0281	0,1326	0,0510
BEBTEK	0,0229	0,1287	0,0475
BEBTOR	0,0329	0,0752	0,0569

BEBTOU	0,0801	0,1380	0,0550
BEBZUF	0,0463	0,1196	0,0390
BECBAO	0,0442	0,1210	0,0700
BECBES	0,0283	0,1136	0,0535
BECBOC	0,0683	0,1174	0,0592
BECGIC	0,0327	0,1301	0,0458
BECGUO	0,0375	0,1335	0,0506
BEHAV	0,0459	0,1255	0,0454
BECLIF	0,0289	0,1364	0,0562
BEDLIG	0,2140	0,2270	0,2267
BEFQOS	0,1196	0,0817	0,0920
BEGLAB	0,0406	0,1473	0,0660
BEGMAC	0,0483	0,1297	0,0493
BEGPUA	0,0485	0,1187	0,0369
BEHCEY	0,2081	0,2204	0,1545
BEHCUM	0,0270	0,1548	0,0497
BEHJON	0,1491	0,0578	0,2267
BEJKOR	0,0190	0,1191	0,0394
BEJKUX	0,0252	0,1230	0,0683
BEJPIQ	0,0617	0,1327	0,0526
BEJWET	0,0284	0,1326	0,0544
BEKBey	0,0785	0,1096	0,0741
BEKZOG	0,2269	0,1373	0,0669
BELJUZ	0,0646	0,0699	0,0679
BELQAL	0,0320	0,1415	0,0603
BELRUG	0,0516	0,1276	0,0470
BELSAN	0,0982	0,1321	0,0506
BELXIZ	0,0875	0,0584	0,0844
BENDEF	0,0316	0,1341	0,0547
BENLEL	0,1216	0,0865	0,0707
BEPGAG	0,0281	0,0726	0,0610
BEPGEK	0,0340	0,0761	0,0578
BEPJUB	0,0194	0,1255	0,0376
BEPRIX01	0,1258	0,1000	0,1938
BEQBOP	0,0244	0,1342	0,0517
BEQVID	0,0201	0,1304	0,0435
BEQVOJ	0,0183	0,1262	0,0395
BEQVUP	0,0266	0,1282	0,0483
BERJIS	0,0355	0,0240	0,1114
BETRIC	0,3312	0,2375	0,1957
BEVZAD	0,0647	0,0669	0,0908
BEXCUC01	0,0325	0,1210	0,0720
BEYREC	0,0452	0,0847	0,0468
BEZMEY	0,0440	0,0778	0,0537
BIBCOG	0,0928	0,0892	0,1829
BICCAS	0,1666	0,1518	0,1402
BICPEI	0,1077	0,0674	0,0641
BICPIM	0,1073	0,0751	0,0632

BICPUY	0,1458	0,0751	0,0656
BICTIS	0,0364	0,0701	0,0504
BIFERO12	0,0248	0,1287	0,0488
BIGKOT	0,0661	0,1541	0,0799
BIGLIO	0,0256	0,1278	0,0418
BIGREO10	0,0861	0,1193	0,0361
BIGTAN	0,0192	0,1318	0,0344
BIJJAG	0,1695	0,0543	0,0630
BIJJIO	0,0888	0,0655	0,0290
BIJKEL	0,0543	0,0675	0,0548
BIKKUC	0,0244	0,1279	0,0386
BIKLAJ	0,0434	0,1341	0,0491
BILXAX	0,1283	0,1791	0,1023
BINHEN	0,0229	0,1240	0,0324
BINQIZ	0,1762	0,2058	0,1695
BIPDOU	0,0503	0,1204	0,0401
BIQLIW	0,0629	0,1254	0,0484
BIRLAP	0,0547	0,0802	0,0887
BIRLET	0,0270	0,0707	0,0622
BISLAQ	0,0237	0,1308	0,0512
BISMAR	0,0325	0,1400	0,0607
BISQAV	0,0215	0,1246	0,0450
BISQEZ	0,0256	0,1312	0,0516
BISQID	0,0221	0,1295	0,0498
BITPFE	0,0413	0,0251	0,0147
BIWKEX11	0,0221	0,1237	0,0382
BIXDES	0,1680	0,1753	0,1507
BIXDIW	0,1577	0,1037	0,1118
BIYJOK	0,0254	0,1236	0,0395
BIYJUQ	0,0205	0,1205	0,0363
BIYRUX	0,3034	0,0629	0,1975
BIYWOV	0,0258	0,1349	0,0503
BIYXIQ	0,0240	0,1245	0,0421
BIZJAW	0,3472	0,1250	0,1430
BNOCFE	0,0974	0,1100	0,1606
BODWOG	0,1191	0,0782	0,0869
BOFQIW	0,0675	0,1374	0,0470
BOFTEW	0,0724	0,1294	0,0502
BOFZIF	0,0686	0,1239	0,0400
BOFZUR	0,0570	0,1262	0,0446
BOGBAA	0,0638	0,1345	0,0527
BOGPEU	0,0309	0,1318	0,0508
BOHQOG	0,0295	0,1295	0,0455
BOHTAU	0,0400	0,1474	0,0656
BOJBUZ	0,0631	0,1308	0,0648
BOJCAG	0,0612	0,1380	0,0748
BOJFIR	0,0688	0,1335	0,0450
BOJREZ	0,0397	0,1357	0,0501

BOKKUH	0,0510	0,0698	0,0596
BONGOB	0,1526	0,0842	0,0980
BONNOH	0,0508	0,1243	0,0279
BONRIH	0,0253	0,1305	0,0516
BOPLUP	0,0975	0,1036	0,0646
BORJAV	0,1358	0,0796	0,1990
BORJOJ	1,3194	0,0959	0,1781
BORKIE	0,1014	0,0668	0,1878
BORKUQ	0,2968	0,0761	0,2004
BOSMOL10	0,0987	0,0906	0,0570
BOSPEF	0,0433	0,1272	0,0627
BOTHIB	0,0930	0,2227	0,1033
BOTSUY	0,0641	0,1455	0,0941
BOVKEE	0,1344	0,1255	0,0785
BOVMEF	0,1350	0,1275	0,1007
BOXLOQ	0,0205	0,1117	0,0285
BOXVAL	0,1029	0,1445	0,0743
BOYDOI	0,1778	0,1653	0,1618
BOYGUT	0,0665	0,1189	0,0312
BOYJUW	0,1126	0,0536	0,0991

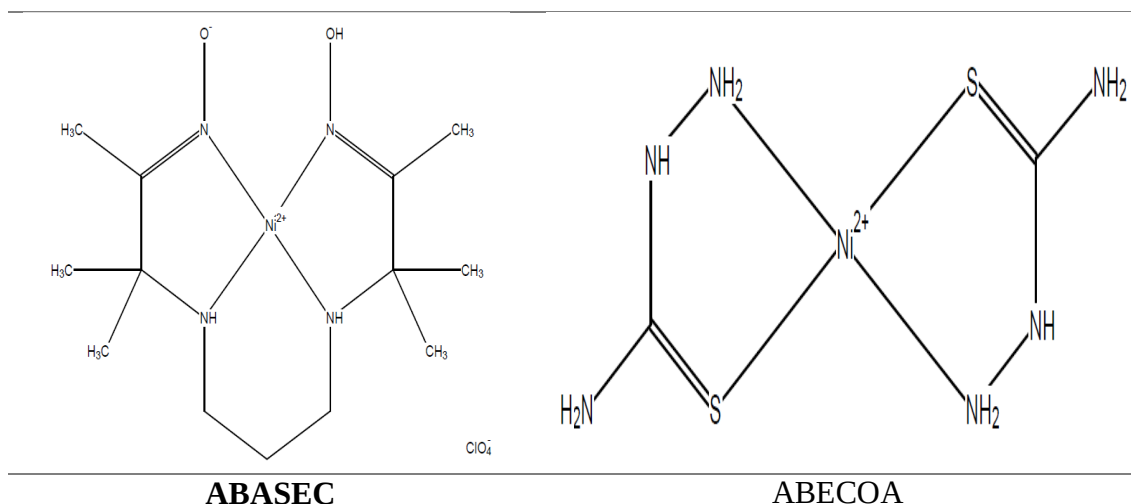
8.2.4 Parâmetros do modelo RM1 para Ferro com adição dos dados de calor de formação.

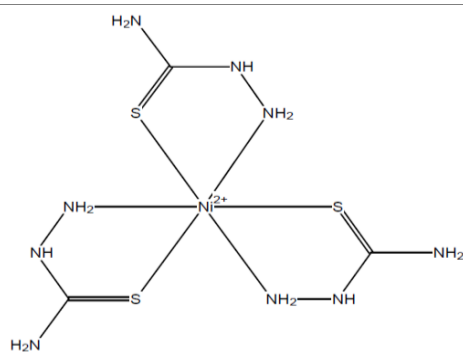
Tabela 8.3: Parâmetros do modelo RM1 para Ferro com adição dos dados de calor de formação.

Parâmetro (unidade)	Descrição	Parâmetros para Ferro
<i>U_{ss}</i> (eV)	Integral de um centro e um elétron para orbitais atômicos s	-68,833968185588
<i>U_{pp}</i> (eV)	Integral de um centro e um elétron para orbitais atômicos p	-52,442281095408
<i>U_{dd}</i> (eV)	Integral de um centro e um elétron para orbitais atômicos d	-103,439817442869
ζ_s (Bohr⁻¹)	Expoente dos orbitais atômicos s	4,443360063344
ζ_p (Bohr⁻¹)	Expoente dos orbitais atômicos p	1,051410209045
ζ_d (Bohr⁻¹)	Expoente dos orbitais atômicos d	3,067213210781
β_s (eV)	Integral de ressonância de dois centros e um elétron para orbitais atômicos s	8,351564392004
<i>B_p</i> (eV)	Integral de ressonância de dois centros e um elétron para orbitais atômicos p	-3,722867232754

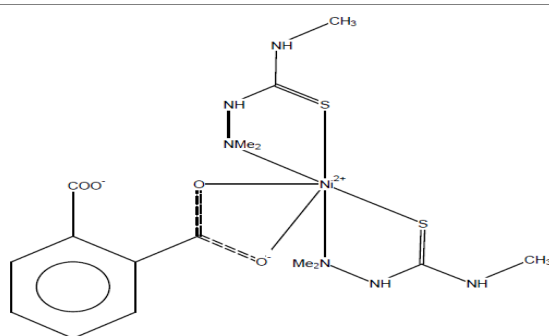
βd (eV)	Integral de ressonância de dois centros e um elétron para orbitais atômicos d	-4,582961189960
F^0_{SD} (eV)	Integral de dois elétrons	9,286670956974
G^2_{SD} (eV)	Integral de dois elétrons	3,290724004336
ρ_{core} (Bohr)	Termo aditivo para avaliar interação caroço-caroço e caroço-elétron	1,100937673914
α (Å ⁻¹)	Termo de repulsão caroço-caroço	3,344140752377
$\zeta's$ (Bohr ⁻¹)	Expoente para cálculo de integrais de um centro do tipo s	3,719936858088
$\zeta'p$ (Bohr ⁻¹)	Expoente para cálculo de integrais de um centro do tipo p	1,147861406554
$\zeta'd$ (Bohr ⁻¹)	Expoente para cálculo de integrais de um centro do tipo d	2,201719117277
$a11$ (adimensional)	Intensidade da primeira função Gaussiana	0,288983583770
$b21$ (Å ⁻²)	Largura da primeira função Gaussiana	11,312712294001
$c31$ (Å)	Posição da primeira função Gaussiana	2,523014012188
$a12$ (adimensional)	Intensidade da segunda função Gaussiana	0,306788507233
$b22$ (Å ⁻²)	Largura da segunda função Gaussiana	8,467895361857
$c32$ (Å)	Posição da segunda função Gaussiana	3,727623887192

8.2.5 Figuras referentes aos sistemas do conjunto de parametrização do Níquel.

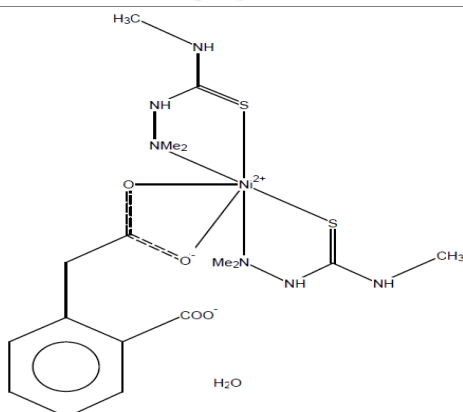




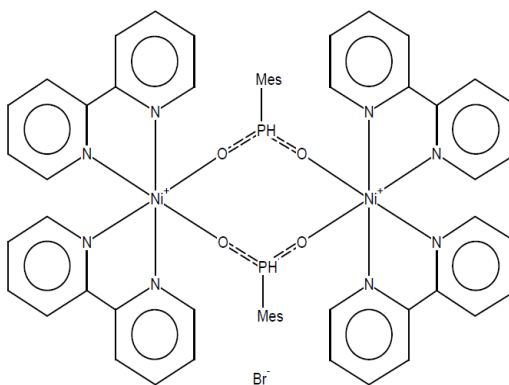
ABEDAN



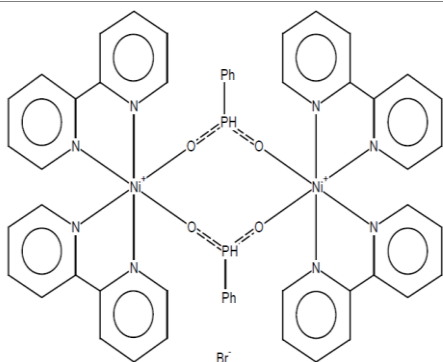
ABEDIV



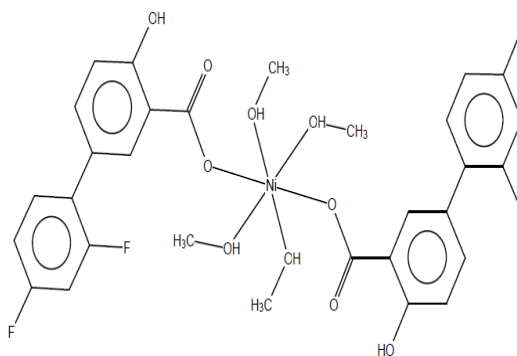
ABEDUH



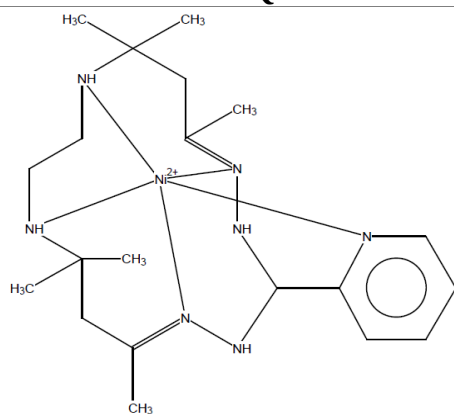
ABEQAB



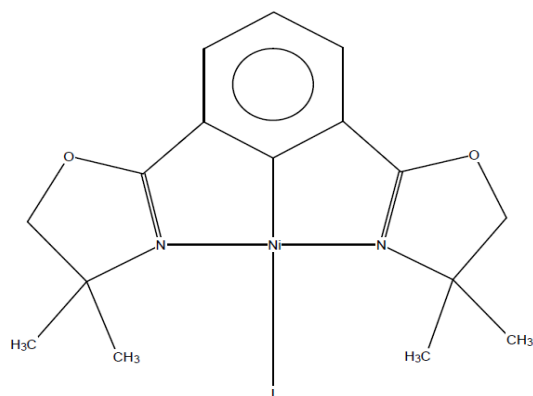
ABEQIJ



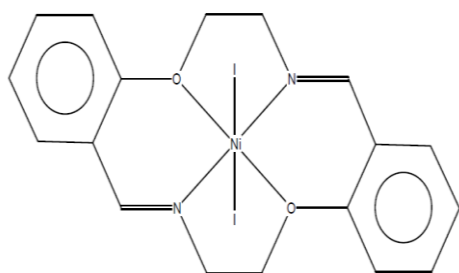
ABESEI



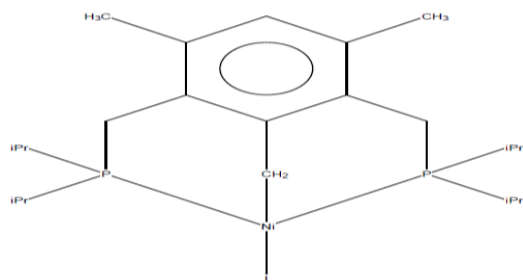
ABOMAH



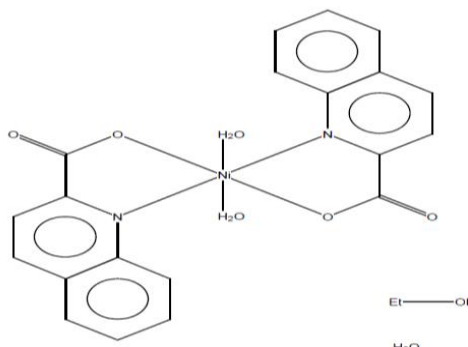
ABOPOX



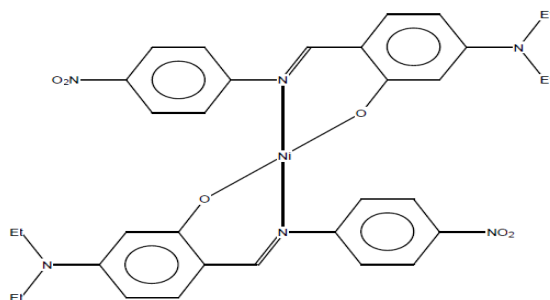
ABOTNI



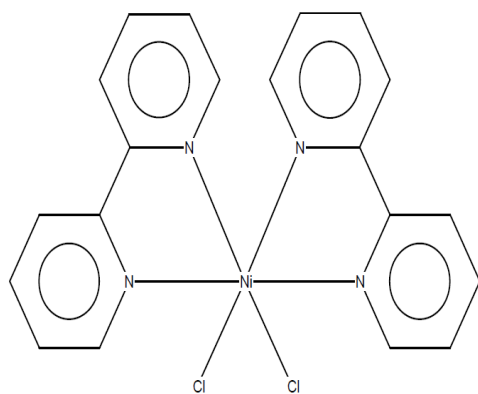
ABUSIA



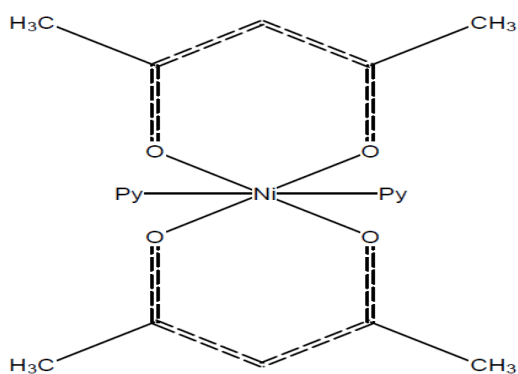
ABUVUO



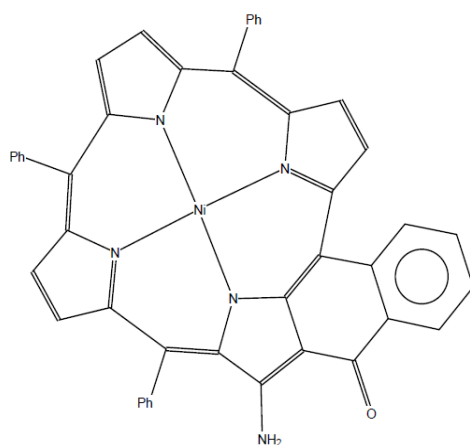
ABUVUP



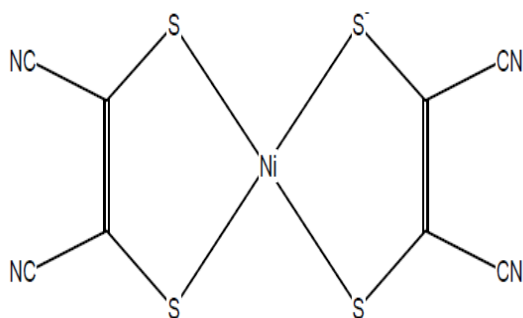
ABUWAV



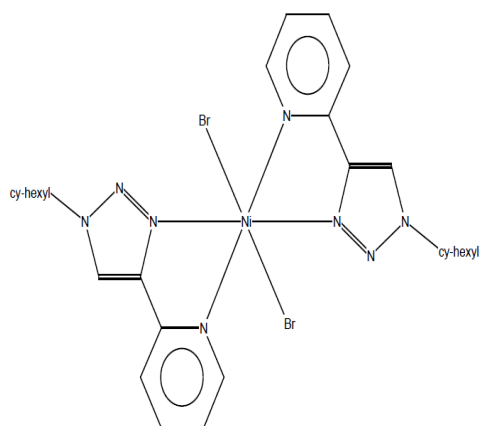
ACAPNI



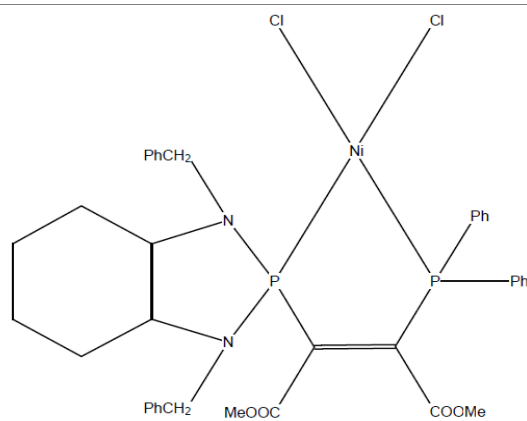
ACASOO



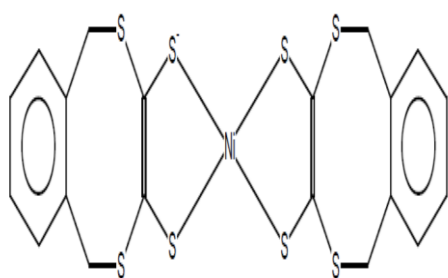
ACATOO



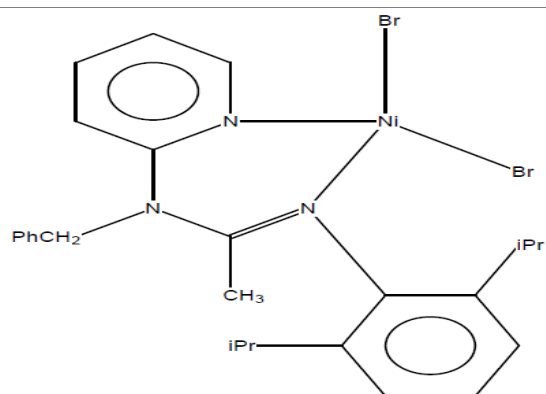
ACAZIP



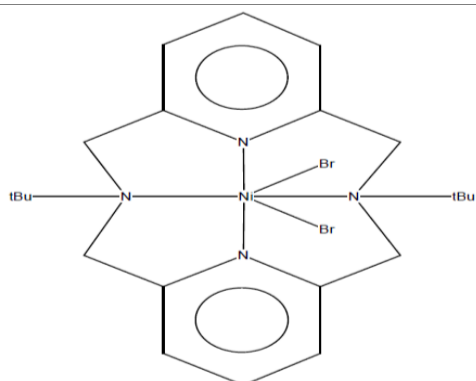
ACEJUP



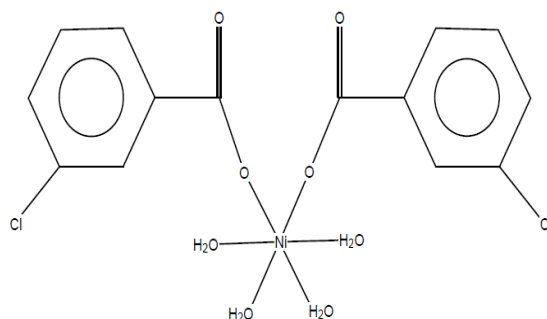
ACIFUP



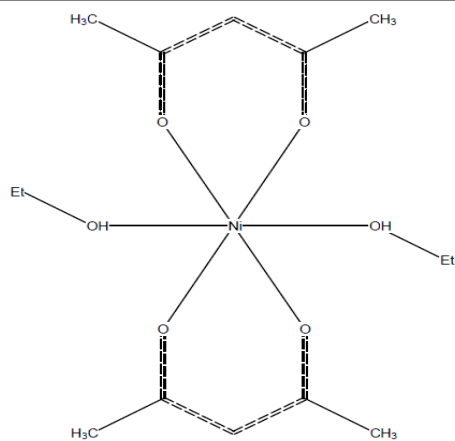
ACINEH



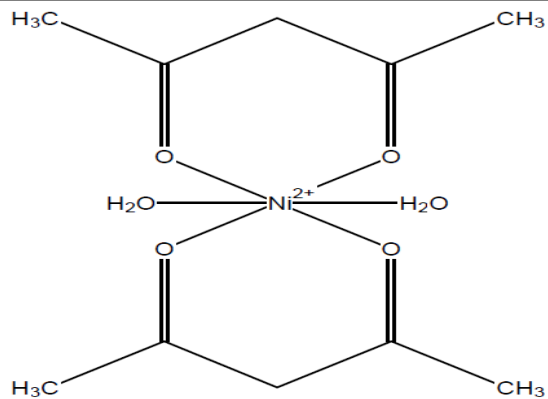
ACITAH



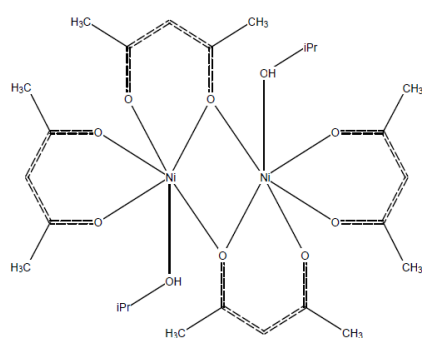
ACLBNI



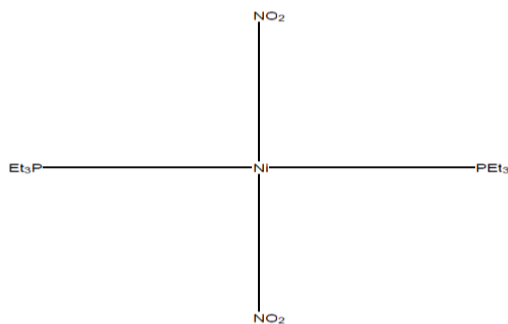
ACNIET11



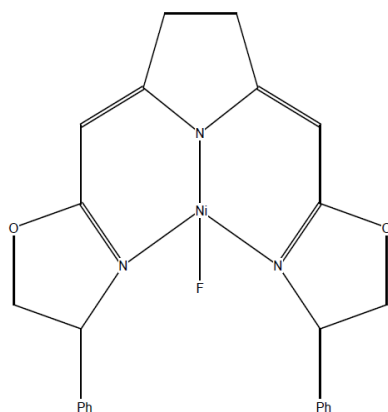
ACNIPC01



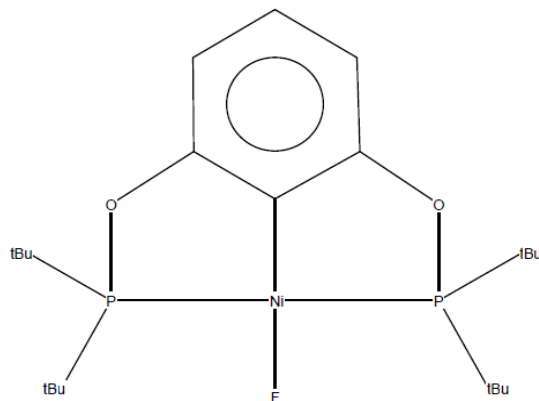
ACNIPR10



ACOWAS



HUWQEX



HAZYEP

8.2.6 EMAs para estruturas contendo Níquel.

Tabela 8.4: EMAs para estruturas contendo Níquel.

Sistema	PM6	PM7	RM1
ABASEC	0,0225	0,0503	0,2298
ABEOCA	0,0301	0,0884	0,1177
ABEDAN	0,2566	0,8080	0,1330
ABEPEE	0,0207	0,0529	0,1200
ABESEI	0,6795	0,1651	0,0476
ABOPOX	0,0329	0,5853	0,1568
ABOQEO	0,0340	0,0355	0,0882
ABOTNI	0,0504	0,1628	0,1420
ABUSIA	0,1381	0,5692	0,0981
ABUVUO	1,1098	0,1871	0,0921
ACAMNI	0,5844	0,2280	0,0365
ACAPNI	0,2360	0,1974	0,0441
ACATOO	0,0784	0,1415	0,1084
ACEKAU	0,0315	0,0901	0,1222
ACIFUP	0,0922	0,1429	0,1050
ACLBNI	0,4776	0,1653	0,0587
ACNIET11	0,8254	0,1408	0,0617
ACNIPC01	1,1370	0,1860	0,0476

ACOWAS	0,0419	0,0446	0,3372
ACOXNU10	0,2724	0,1432	0,0702
ACPXNI	0,0209	0,0858	0,1814
ADACAJ	0,0324	0,0673	0,1958
ADEREG01	0,0144	0,0374	0,2186
ADEVOU	0,0587	0,1004	0,1456
ADUFEK	0,5989	0,2600	0,0345
ADUNIY	0,0333	0,0678	0,1445
ADUNOE	0,0437	0,0459	0,1515
AEAMNI01	0,4860	0,0446	0,0547
AEAMNI11	0,4826	0,0435	0,0689
AEMANI	0,0304	0,0361	0,1074
AENNIA10	0,6425	0,5938	0,1322
AENNIN	0,6375	0,1346	0,0250
AFATEG	0,7707	0,1196	0,0454
AFATUW	0,0299	0,0566	0,0669
AFAVIO	0,1662	0,0887	0,1055
AFAXIQ	0,0686	0,1533	0,1306
AFEGAU	0,0505	0,0206	0,1515
AFEHOJ	0,0238	0,0669	0,0775
AFEKIG	0,0087	0,0815	0,1626
AFEKUS	0,1903	0,2032	0,0974
AFIBUN	0,1266	0,0966	0,1029
AFOJOV	0,0294	0,1172	0,1339
BEXMIC	1,1344	0,1285	0,0681
BEXMOI	1,1324	0,1195	0,0654
BEXZIN	0,0177	0,0210	0,1799
BEYLUN	0,4663	0,1282	0,0453
BEZDIV	0,2228	0,1867	0,0874
BEZKIA	0,0315	0,0176	0,2382
BEZYUB	0,5568	0,1362	0,0428
BHEXNI	0,3951	0,1426	0,1273
BICDOG	0,0534	0,0157	0,1061
BICFUP	0,2114	0,2075	0,1492
BICGAW	1,6551	0,1370	0,0331
BICGUQ	0,1653	0,0767	0,1193
BICHAX	0,1646	0,0750	0,1243
BICSIQ	0,2369	0,0280	0,1428
BICWEQ	0,4211	0,1071	0,0575
BICWIU	0,0103	0,0336	0,1690
BIDXIW	1,2143	0,3015	0,0658
BIHKAЕ	0,2477	0,1265	0,1413
BIJBAZ	0,1011	0,0828	0,0399
BIJQAO	0,0354	0,0635	0,1371
BIJSUK	0,0060	0,0821	0,1568
BIKINI	0,0258	0,0922	0,0920
BIKXOI	0,0531	0,3508	0,1439
BILNIU	0,5940	0,4125	0,0694

BIMMOZ	0,0382	0,0728	0,0544
BINYON	0,7731	0,1566	0,0527
BIPCAG	0,1762	0,1590	0,0898
BIPDUZ	0,0200	0,1007	0,0767
BIPJEP	0,0182	0,0716	0,1351
BIPJUG	0,2229	0,2057	0,0718
BIPKER	0,0834	0,1667	0,1093
BIPRAT	0,1631	0,6424	0,0667
BISMUL	0,8469	0,8129	0,0279
BISNUO	0,0325	0,0324	0,0962
BISPOK	0,0884	0,0849	0,1743
BISQIF	0,0482	0,1767	0,1693
BIVFOB	0,0420	0,0148	0,0987
BIVWUY	0,7026	0,1993	0,0852
BIWNEA	1,0168	0,1819	0,0560
BIXQUU	0,1840	0,0375	0,0467
BIXXAH10	0,1074	0,1766	0,0465
BIYFUL	0,2245	0,1793	0,0731
AFOME0	0,6532	0,1695	0,0425
AFOTEV	1,0745	0,1036	0,0564
AFUCIO	0,0428	0,0209	0,2051
AFUCOU	0,0359	0,0537	0,1718
AFUDAH	0,0657	0,0512	0,2182
AGIRIS	0,0536	0,0562	0,1610
AGIRUE	0,0186	0,1393	0,0448
AGOJOW	0,0281	0,0609	0,1124
AGORET	0,2209	0,2242	0,0810
AGOWOI	0,5333	0,1030	0,1507
AGOYEB	0,4931	0,1444	0,0602
AGOZUR	0,5202	0,1113	0,0284
AHABER	0,1120	0,0755	0,0738
AHEPAF	0,1676	0,2363	0,0929
AHIGIH	0,0336	0,0560	0,1702
AHIGON	0,0425	0,1085	0,0693
AHIGUT	0,0350	0,0549	0,0370
AHIHAB	0,0437	0,0715	0,0390
AHIHEE	0,8613	0,1728	0,0961
AIBXNI01	0,1354	0,0716	0,0534
AJADEV	0,0290	0,4416	0,0514
AJADIZ	0,0362	0,0654	0,0644
AJAFAT	0,0334	0,0786	0,0458
AJAFEX	0,0341	0,0716	0,0423
AJAFOH	0,0359	0,1202	0,0478
AJAKUS	0,0159	0,0521	0,1261
AJEGAY	0,0502	0,0343	0,1254
AJIQOZ	0,6191	0,1837	0,0858
AJITEU	0,0159	0,0363	0,1294
AKEPUD01	0,0180	0,0563	0,1024

AKIKUB	0,0361	0,0961	0,1718
AKILAJ	0,0462	0,0644	0,0737
AKOPAS	0,0477	0,0879	0,1797
AKULAT	0,1118	0,1061	0,0739
ALAWEP	0,0959	0,0963	0,1349
ALAWIT	0,1075	0,1104	0,0794
ALAZUI	0,0694	0,0868	0,1226
ALELAE	1,5365	0,2230	0,1134
ALESEQ	0,0382	0,0506	0,0364
ALOPIA	0,0110	0,0857	0,1649
ALPHNI	0,0276	0,0920	0,1401
ALSRNI10	0,5466	0,1205	0,0674
ALUMEA	0,0993	0,1444	0,0609
ALUXEK	0,0430	0,0826	0,0478
AMALAB	0,0498	0,0889	0,0503
AMBXNI	0,0403	0,0534	0,1785
AMIKUE	0,6778	0,1478	0,0661
AMINUG	0,0473	0,0715	0,0782
BIYPIJ	0,0190	0,0460	0,2237
BIYZIT	0,0086	0,0283	0,1100
BIZHIC	1,1881	0,1860	0,0353
BIZHOI	0,4415	0,1677	0,0575
BIZJEA	0,1224	0,1698	0,0569
BIZREI	0,0389	0,0632	0,2205
BODBEC	0,0261	0,0715	0,0973
BODFIJ	0,0077	0,0247	0,2093
BODQER	1,1575	0,1457	0,0627
BOFMAM	0,5716	0,1637	0,1009
BOGKIS	0,1614	0,1053	0,0964
BOGQOF	0,0494	0,0510	0,1120
BOGQUL	0,0832	0,0325	0,0355
BOHVAX	0,0260	0,0449	0,0841
BOJNET	0,5536	0,0893	0,1263
BOKZAD	0,8101	0,1289	0,0469
BOKZIL	0,2584	0,1059	0,0828
BOLPIB	0,1869	0,1545	0,2541
BOLTUS	0,0440	0,0544	0,0638
BOLVAA	0,0351	0,0656	0,0722
BOLVEE	0,0515	0,0411	0,0604
BOLVII	0,0446	0,0596	0,1473
BOLVOO	0,0416	0,0637	0,0627
BOMREA	0,0966	0,0658	0,0939
BOMSOL	0,4575	0,1381	0,1662
BOMSON	0,7867	0,1621	0,0394
BOMVEF	0,0315	0,0857	0,1281
BOMXUW	0,8646	0,1367	0,1109
BONCAJ	0,0211	0,0435	0,1429
BONCEN	0,0060	0,0922	0,1196

BONCIR	0,0115	0,0931	0,1111
BONQAW	0,0270	0,0442	0,1368
BOPJOF10	0,0091	0,0352	0,1695
BOPQED	0,0416	0,0701	0,1576
BOQPON	1,0843	0,1260	0,0348
BOQZOW	0,0187	0,0300	0,0985
BORMIF	0,7682	0,1436	0,0286
BORMOL	0,6777	0,1407	0,0527
BOSNEC	0,2007	0,0904	0,1362
BOSPII	0,0081	0,0711	0,2251
BOTPIK	0,0218	0,0500	0,1630
BOVFUO	0,0054	0,0845	0,0893
BOVKAZ	0,5102	0,0992	0,0433
BOVLOO	0,0847	0,0820	0,1425
BOWHOK	0,7974	0,4513	0,0675
BOXPIO	0,0298	0,1188	0,1745
BOYGEB	0,2237	0,2499	0,1679
BOZHUV	0,2816	0,1936	0,0443
AMIPOC	0,0100	0,1177	0,0724
AMIPUH	0,0122	0,0778	0,0613
AMIQIW	0,2446	0,2128	0,0558
AMSCNI11	0,0275	0,0719	0,1452
AMUQUV	0,4286	0,0937	0,0981
ANAJUW	0,8041	0,1542	0,0508
ANAXIX	0,0268	0,0764	0,1313
ANEHAD	0,0880	0,1086	0,0718
ANENEO	0,0103	0,0226	0,1043
ANENIS	0,0106	0,0284	0,1478
ANENUE	0,5678	0,0580	0,1192
ANEPAM	0,3832	0,1052	0,0899
ANICUW	0,1749	0,1686	0,1358
ANIDED10	0,0633	0,0861	0,0904
ANIMAC01	0,7219	0,1811	0,0541
ANIMAC02	0,6739	0,1795	0,0569
ANIMAC03	0,6735	0,1800	0,0572
ANIMAC04	1,1944	0,1802	0,0592
ANIMAC05	0,6721	0,1802	0,0710
ANIMAC06	0,6702	0,1805	0,0607
ANIMAC07	0,6695	0,1823	0,0544
ANPYNI	0,8469	0,1906	0,0421
APAGEE	0,0459	0,0665	0,0751
APAREQ	0,2351	0,0919	0,0870
APIMNI	0,5188	0,1777	0,0931
APIVAX	0,0333	0,0663	0,1079
APOTOO	0,0400	0,0689	0,0447
APTANI	0,0677	0,0427	0,0398
AQACNI01	0,6379	0,4911	0,0631
AQACNJ	0,2210	0,5305	0,1539

AQEXIE	0,0233	0,0540	0,1235
AQIHUE	0,5973	0,1204	0,1022
AQODUH	0,0173	0,0849	0,0515
AQOMEZ	0,0266	0,1560	0,1352
AQPRLB	0,6417	0,1592	0,0460
AQUKAA	0,8472	0,5600	0,0360
AQUTIQ	0,0253	0,0182	0,1150
AQUZER	0,0311	0,0300	0,1856
AQUZIV	0,0262	0,0342	0,1710
AREJUD	0,0557	0,0671	0,1290
AREKIS	0,0571	0,0726	0,1294
AREKOY	0,0563	0,0730	0,1293
ARELAL	0,0756	0,0799	0,1449
ARITUS	0,0330	0,0302	0,1955
ARIVAA	0,0576	0,0445	0,1912
ARIVEE	0,0545	0,0392	0,1860
AROCIT	1,5015	0,1625	0,0522
ARUMAD	0,0417	0,1049	0,0718
BOZJAD	0,7933	0,1555	0,0385
BOZJEH	0,6773	0,1634	0,0426
BOZJIL	0,3304	0,4156	0,0648
BOZKEI	0,6261	0,1484	0,0452
BOZKOS	0,8420	0,1710	0,0350
BOZLEJ	0,7924	0,1673	0,0369
BOZLOT	0,7933	0,1800	0,0277
BOZPOX	0,2449	0,1871	0,0421
BOZXUL	0,0461	0,1053	0,0760
BOZZIZ	0,1212	0,1006	0,1764
BOZZOF	0,0267	0,0458	0,1476
BOZZUL	0,2248	0,1265	0,1054
BPESNI	0,1732	0,1009	0,0788
BTZANJ	0,0251	0,0322	0,2432
BUCNIT10	0,0508	0,5524	0,0703
BUDCOT	0,7903	0,1465	0,0495
BUDJAN	0,0371	0,0493	0,1931
BUGDUD	0,0365	0,0414	0,1155
BUGFAL	0,0292	0,0563	0,0812
BUGFUF	0,0327	0,0619	0,1019
BUGJIY	0,1171	0,6397	0,0816
BUGSUR	0,0383	0,0668	0,2025
BUGTEC01	0,0291	0,0317	0,0751
BUHKIA	0,9480	0,2277	0,1149
BUHWEI	0,0532	0,0462	0,1152
BUHWIM	0,0606	0,0549	0,1218
BUJJEW	0,0171	0,0741	0,0417
BUKMIE	0,0212	0,0620	0,1118
BUKMOK	0,0589	0,0874	0,1936
BUNMON	0,0192	0,0326	0,1439

BUNVOV02	0,6181	0,1435	0,0567
BUPANI10	0,0362	0,0924	0,0851
BURCAS	0,0294	0,0126	0,1844
BURCEW	0,0302	0,0615	0,0902
BURCIA	0,0442	0,0616	0,1246
BURCUM	0,0572	0,0912	0,0579
BURDEY	0,0763	0,0695	0,0167
BURWIW	0,5272	0,1802	0,0680
BURZOD	0,0210	0,0985	0,1150
BUTJOR	0,0193	0,0716	0,1606
BUTWES	0,0257	0,0886	0,0406
BUTWUK	0,0242	0,0323	0,0793
BUWPAM	0,8277	0,1372	0,1094
BUWXIC	0,0124	0,4499	0,0962
BUYNIS	0,0764	0,2109	0,0943
BUZBAB	1,0856	0,1748	0,0693
BUZFAE	0,0527	0,0856	0,0860
BUZFUY	0,0478	0,0331	0,2052
ASAXAU	0,5694	0,1646	0,0555
ASEDOS	0,1166	0,0293	0,0555
ASEHIQ	0,0742	0,1371	0,1041
ASOTAF	0,0384	0,0614	0,1934
ATASOF	0,1029	0,1140	0,0681
ATASUL	0,0250	0,0467	0,1283
ATOCES	0,0116	0,0964	0,0986
ATOCIW	0,0016	0,1096	0,0967
ATOMUS	0,0222	0,0987	0,1602
ATUJEG	0,1785	0,1822	0,1549
ATUPUA	0,8592	0,1741	0,0669
ATUQAH	0,5183	0,1764	0,0632
ATUROW	0,4616	0,0889	0,0983
ATUWOD	0,7748	0,1298	0,0242
ATUYEV	0,0201	0,1217	0,0824
AVAYEB	0,2238	0,1288	0,0431
AVIBIR	0,0115	0,0388	0,0684
AVINAW	0,0820	0,1009	0,0863
AVINEA	0,0151	0,0145	0,1113
AVOJIE	0,0659	0,7263	0,1012
AVOJOK	0,0353	0,1509	0,0749
AVOKON	0,0247	0,0699	0,2231
AVORAE	0,7539	0,0555	0,0318
AVOROU	0,5665	0,0689	0,0883
AVUKEH	0,8510	0,1387	0,1406
AVUNOU	0,6367	0,1652	0,0514
AWELEU	0,5895	0,9042	0,0613
AWELUJ	0,0331	0,0696	0,0442
AWENAS	0,5919	0,1108	0,0720
AWIHAP	0,0903	0,1378	0,1033

AWIHOD	1,0161	0,3354	0,0937
AWOSUB	0,0553	0,1181	0,0852
AWOWOZ	0,0242	0,0856	0,0548
AWUDUS	0,0425	0,0528	0,1682
AWUTER	0,0230	0,0803	0,2099
AXIHOE	0,1986	0,0838	0,0987
AXIQOO	0,0467	0,0796	0,0801
AXITAE	0,0950	0,1363	0,1028
AXOCUN	0,6824	0,1584	0,0297
AXOTAK	0,0241	0,0847	0,1214
AXOWOB	0,0377	0,0611	0,1802
AXUBUS	0,0345	0,0401	0,1139
AXUSAO	0,0452	0,0194	0,2357
AYACUY	0,0142	0,0656	0,1441
AYADAF	0,0258	0,0508	0,1454
AYAGEM	0,0365	0,0682	0,0427
AYAGIQ	0,0326	0,0738	0,0514
AYEWIK	0,0488	0,7242	0,0646
BZMANI03	0,0168	0,0228	0,1241
BZPENI	0,0277	0,0544	0,0675
CABLEY	0,7793	0,4681	0,0725
CABPUR	1,2964	0,2344	0,0808
CABQUS	0,0349	0,0244	0,0655
CABSII	0,1577	0,1083	0,1153
CABSOO	0,6778	0,1552	0,0673
CABVIM	0,0628	0,0265	0,1223
CABVUY	0,0481	0,0136	0,1142
CABWEJ	0,0611	0,0197	0,1202
CACBIR	0,1077	0,0517	0,0904
CACQEE	0,4709	0,0861	0,1570
CAENNI	0,5395	0,2011	0,1697
CAFZOB	0,0259	0,0832	0,1643
CAFZUH	0,0273	0,0730	0,1602
CAGBEU	0,0278	0,0737	0,1682
CAGCOD	0,1201	0,0760	0,0850
CAGSOV	0,3007	0,0907	0,0999
CAHHOI	0,0931	0,0685	0,1461
CAHZAP	0,5302	0,1287	0,1160
CAJDIA	0,0425	0,0508	0,2285
CAJQEJ	0,4944	0,1577	0,0595
CAJROX	0,2038	0,1974	0,0679
CAKKIK	0,0889	0,1495	0,0921
CALBEW	1,0825	1,2795	0,0893
CAYNAR	0,0751	0,1063	0,0693
CAZKEV	0,5647	0,1621	0,0694
CBCNIA	0,0300	0,0415	0,1359
CBCNIB	0,0478	0,0615	0,1425
CDTRNI	0,0339	0,0713	0,0723

CEBDIZ	0,0370	0,0503	0,2002
CEBGIC02	0,0260	0,1159	0,1492
CEBKEA	0,0245	0,0137	0,1890
CEBKIE	0,0223	0,0117	0,1454
CEBNIH	0,0125	0,0205	0,1163
CEBZIS	0,0497	0,0908	0,0583
CECKAX	0,0562	0,1122	0,0816
CEFFOK	0,0191	0,0465	0,1874
CEFHIE	0,1548	0,1180	0,0727
CEGNOS	0,0364	0,0576	0,0265
CEGNUY	0,0328	0,0540	0,0294
CEGPAG	0,0323	0,0525	0,0292
CEJBOJ	0,0611	0,0718	0,2230
CEJGON10	0,0422	0,0695	0,0358
CEJQUE	0,7699	0,1949	0,0483
CELCON	0,2046	0,0848	0,0640
CELCUT	0,3045	0,0850	0,0863
CELHAD	0,0243	0,0691	0,1957
AYIDOB	0,0302	0,0619	0,0571
AYIDUH	0,0513	0,0615	0,1409
AYIJEY	0,1908	0,0885	0,0234
AYINAY	0,2904	0,5598	0,0985
AYINIG	0,0894	0,1667	0,1775
AYITAE	0,9302	0,1611	0,0811
AYITEI	0,7742	0,1497	0,0869
AZAYOR	0,1479	0,0568	0,0267
AZERAY	0,1053	0,0928	0,0802
AZIXEO	0,0517	0,0489	0,0623
AZIXIS	0,0278	0,1145	0,1193
AZOCNI11	0,1614	0,1038	0,0492
AZUVAS	0,0301	0,1857	0,1551
AZUVEW	0,0318	0,1621	0,1574
AZUVOG	0,0433	0,0309	0,2178
AZUVUM	0,0576	0,0163	0,2239
BABDOY	0,2328	0,0962	0,0880
BABPAX	0,0316	0,0671	0,1036
BABPIG	0,0381	0,0534	0,1461
BABPUS	0,0299	0,1349	0,1489
BABZOW	0,0373	0,0657	0,1580
BACPEC	0,2050	0,1469	0,1118
BACVIN	0,0273	0,0310	0,1255
BACYUC	0,0122	0,0736	0,1212
BACZAJ	0,0262	0,0588	0,1038
BACZEN	0,0203	0,0544	0,1052
BAFBUH	0,2248	0,1290	0,0452
BAFSIM	0,2541	0,1790	0,1297
BAHFUO	0,0397	0,0740	0,0754
BAHGAV	0,0506	0,0149	0,0562

BAHGEZ	0,0486	0,0257	0,1086
BAHMEE	0,0582	0,1210	0,0880
BAJGOJ	0,0439	0,0326	0,1056
BAJHOL	0,0118	0,0785	0,1000
BAJWAL	0,1037	0,0996	0,0730
BALVUF	0,0083	0,1217	0,1011
BAMGII	0,6551	0,1720	0,0645
BAMPIP	0,4743	0,1268	0,0548
BAMVUI	0,0264	0,0750	0,0972
BAPTAQ	0,2396	0,2985	0,1250
BAPTIY	0,1757	0,1973	0,0772
BAQDEC	0,1883	0,0793	0,1000
BAQHAC	0,2301	0,1651	0,0955
BARGAE	0,0386	0,1624	0,0791
BARGIL	0,0149	0,0810	0,1684
BARHEH	0,5074	0,2053	0,0911
BARHUX	0,3419	0,2906	0,0782
BARKIR	0,0129	0,0792	0,0732
CELKIN	0,0351	0,1564	0,1003
CENXIC	0,2224	0,3366	0,1382
CENXOI	0,2243	0,5231	0,1021
CENYOJ	0,3574	0,1553	0,0953
CEPBEG	0,0665	0,1046	0,1377
CEPFEI	0,1355	0,0914	0,0902
CEPREV	0,0275	0,0436	0,0316
CEPXIF	0,0119	0,0326	0,0377
CEPYAZ	0,0152	0,0558	0,2093
CEQSAS	0,1040	0,1060	0,1343
CEQSEW	0,0538	0,0943	0,0724
CEQSIA	0,0430	0,1183	0,0909
CEQVAW	0,0138	0,0808	0,2358
CERLAN	0,4879	0,1607	0,0443
CERTIE	0,0149	0,0967	0,0995
CERTOK	0,0100	0,0919	0,0907
CERYUU	0,0216	0,0416	0,1889
CESGAI	0,0359	0,6164	0,1725
CESKER	0,0243	0,0898	0,1483
CESKIU	0,4873	0,0710	0,0449
CETYAD	0,0386	0,1152	0,1282
CETYEH	0,0267	0,0615	0,1596
CETYIL	0,0326	0,0852	0,0650
CETYOR	0,0372	0,0599	0,0921
CEVGEP	0,3300	0,0673	0,1358
CEWZAF10	0,0192	0,0498	0,1666
CEXBEM10	0,5089	0,1683	0,0675
CEXBEM14	0,6404	0,1680	0,0785
CEXMEX	0,0311	0,0207	0,0810
CEYPOL	0,0468	0,0640	0,2215

CEYRII	0,4484	0,1002	0,1790
CEYRUU	0,7258	0,1093	0,0214
CEZMAW	0,0068	0,0799	0,1542
CEZNOK	0,0435	0,0162	0,0875
CHPENI10	0,0599	0,1167	0,0745
CHXPEN	0,0410	0,1680	0,2892
CIBDAT	0,0315	0,0541	0,0777
CIBROU01	0,0076	0,1014	0,1216
CICHIG	0,6163	0,1613	0,0668
CICXET	0,1092	0,0872	0,0797
CIDFOL	0,2424	0,0493	0,0420
CIDTOA	0,0242	0,0716	0,1530
CIFLEK	0,0444	0,1035	0,0794
CIFLIO	0,0401	0,0992	0,0751
CIGBUP	1,2309	0,1099	0,0737
CIGCEA	0,4820	0,4277	0,0498
CIGTAN	0,0453	0,0267	0,0239
CIGWAR01	0,0112	0,0504	0,2039
BARPOB	0,5029	0,0968	0,2058
BARXOK	0,0490	0,0961	0,1054
BASWUQ	0,1160	0,0627	0,0866
BATHZN10	0,0441	0,0785	0,1391
BATSIY	0,1606	0,1302	0,0953
BATWIF	0,0115	0,0750	0,1235
BAVCEH	0,0429	0,0401	0,1042
BAVFEM	0,0085	0,0845	0,0986
BAVNAN	0,7706	0,4009	0,0103
BAVYUS	0,1667	0,2759	0,1558
BAWKOA	0,0245	0,0474	0,1655
BAWMES	0,0306	0,0411	0,0636
BAXBUX	0,0403	0,0781	0,0532
BAXCAE	0,0554	0,0781	0,0374
BAXLUH01	0,3408	0,1918	0,0924
BAXWAA	0,0082	0,0243	0,0527
BAYVED	0,0271	0,0559	0,2252
BAZSUR	0,0235	0,0126	0,0538
BCAZFN	0,0277	0,0424	0,0793
BEBWAI	0,8595	0,1549	0,1291
BECHID	0,0103	0,0594	0,1393
BECRIL	0,4983	0,1804	0,0634
BEFCIY	0,2010	0,6472	0,1513
BEFDIZ02	0,0315	0,0314	0,0544
BELDAY	0,0364	0,0531	0,0431
BEQPUI	0,0736	0,1025	0,1647
BERQUL	0,0336	0,0540	0,1868
BESVAX	0,0372	0,0692	0,0756
BETHIR	0,5829	0,1482	0,0937
BEVNOH	0,0253	0,0880	0,0483

BEWKIX	0,5019	0,1596	0,0856
BEXFER	0,0910	0,1087	0,3642
BEXKOE	0,0348	0,0731	0,1615
CIJXUQ	0,0501	0,0641	0,1084
CIJYID	0,2513	0,0804	0,1182
CIKTIZ	0,0044	0,0538	0,0299
CILDAE	0,0037	0,0364	0,0949
CIMGAG	0,0340	0,0903	0,2492
CIMMOC	0,1209	0,0880	0,0347
CIMMUH	0,1546	0,1153	0,0807
CIMNIW	0,1648	0,1255	0,0858
CIMNOC	0,2035	0,1251	0,0595
CIMQOG	0,7726	0,1537	0,0832
CISJOF	0,0202	0,0685	0,1136
CISXIM	0,0194	0,0692	0,1263
CISXUY	0,0183	0,0689	0,1284
CITLIA	0,0129	0,0710	0,1344
CITQIF	0,0431	0,0299	0,1395
CIVCAN	0,6207	0,1803	0,0350
CIVMAW	0,0323	0,0511	0,0918
CIVMEA	0,0293	0,0753	0,1059
CIVRAC	0,9500	0,1462	0,1173
CIWNEC	0,7863	0,1250	0,0358
CIWTAD	0,2002	0,1053	0,0990
CIWWIP	0,0299	0,0681	0,2185
CIXHEY	0,0468	0,0560	0,3328
CIXQUW	0,0195	0,0327	0,1770
CIXTUZ	0,0598	0,0573	0,0323
CIXZAM	0,0997	0,0673	0,0589
CIYJIE	0,1482	0,3484	0,0864
CLTPNI03	0,0755	0,0348	0,1120
CLTPNI05	0,0767	0,0459	0,1184
CNBONI	0,2728	0,1245	0,0948
COBGAB	0,4206	0,1073	0,1164
COBQAN	0,6236	1,2355	0,0858

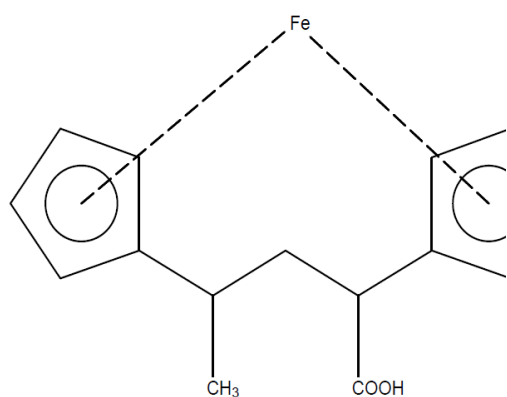
8.2.7 Parâmetros do modelo RM1 para Níquel com adição dos dados de calor de formação.

Tabela 8.5: Parâmetros do modelo RM1 para Níquel com adição dos dados de calor de formação

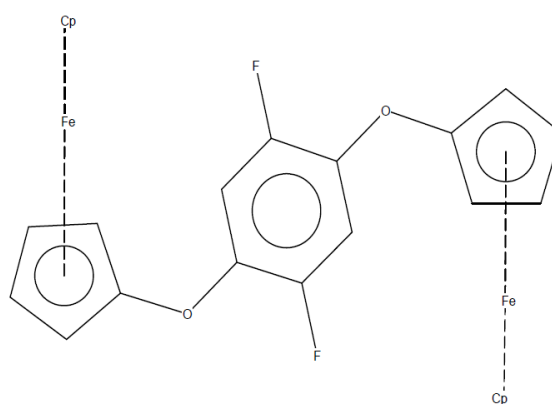
Parâmetro (unidade)	Descrição	Parâmetros para Níquel
<i>U_{ss}</i> (eV)	Integral de um centro e um elétron para orbitais atômicos s	-47,319396134810
<i>U_{pp}</i> (eV)	Integral de um centro e um elétron para orbitais atômicos p	-35,459056849408

Udd (eV)	Integral de um centro e um elétron para orbitais atômicos d	-92,202434455235
ζs (Bohr⁻¹)	Expoente dos orbitais atômicos s	2,604104836231
ζp (Bohr⁻¹)	Expoente dos orbitais atômicos p	5,348125024928
ζd (Bohr⁻¹)	Expoente dos orbitais atômicos d	1,987301162605
βs (eV)	Integral de ressonância de dois centros e um elétron para orbitais atômicos s	-8,914126217671
βp (eV)	Integral de ressonância de dois centros e um elétron para orbitais atômicos p	-7,431784237562
βd (eV)	Integral de ressonância de dois centros e um elétron para orbitais atômicos d	-8,954924088885
F^0_{SD} (eV)	Integral de dois elétrons	4,890496254482
G^2_{SD} (eV)	Integral de dois elétrons	1,178093942165
ρ_{core} (Bohr)	Termo aditivo para avaliar interação caroço-caroço e caroço-elétron	2,066613826339
α (Å⁻¹)	Termo de repulsão caroço-caroço	2,812044585138
$\zeta' s$ (Bohr⁻¹)	Expoente para cálculo de integrais de um centro do tipo s	1,511600750675
$\zeta' p$ (Bohr⁻¹)	Expoente para cálculo de integrais de um centro do tipo p	3,022006663913
$\zeta' d$ (Bohr⁻¹)	Expoente para cálculo de integrais de um centro do tipo d	1,778390727979
$a11$ (adimensional)	Intensidade da primeira função Gaussiana	0,506585093512
$b21$ (Å⁻²)	Largura da primeira função Gaussiana	6,806418506278
$c31$ (Å)	Posição da primeira função Gaussiana	1,566525099442
$a12$ (adimensional)	Intensidade da segunda função Gaussiana	0,020502987602
$b22$ (Å⁻²)	Largura da segunda função Gaussiana	10,047634066147
$c32$ (Å)	Posição da segunda função Gaussiana	3,787121997611

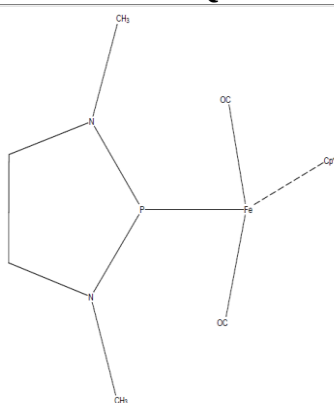
8.2.8 Representação bidimensional das estruturas contendo Ferro utilizadas no estudo DFT.



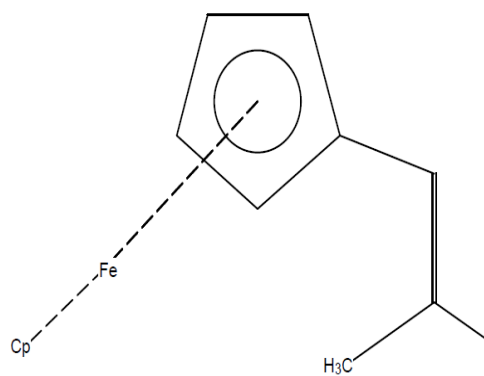
AKUDEQ



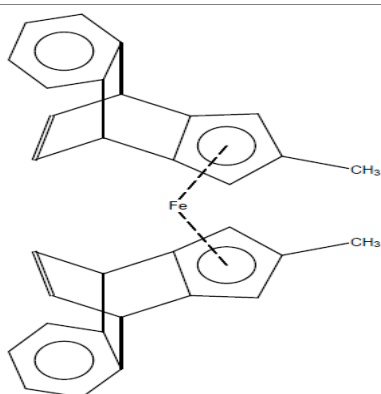
BAYMEW



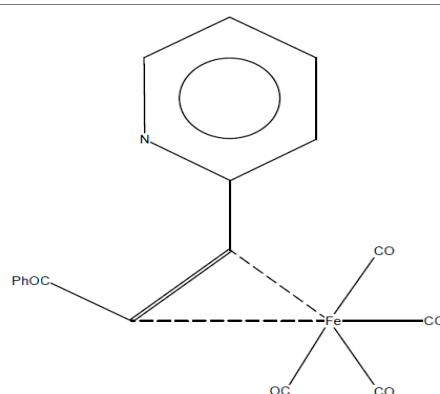
BODWOG



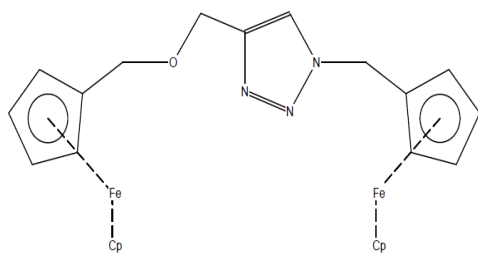
ELUBOC



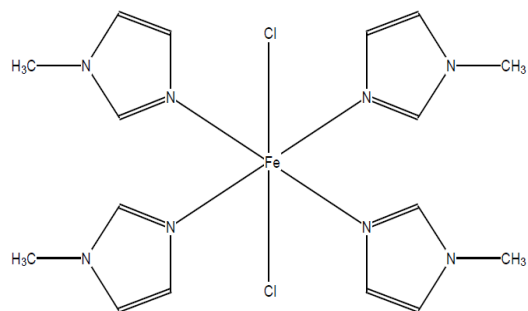
FAPGAF



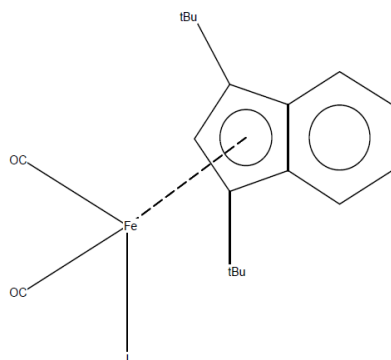
FORNEH



GIDHUY



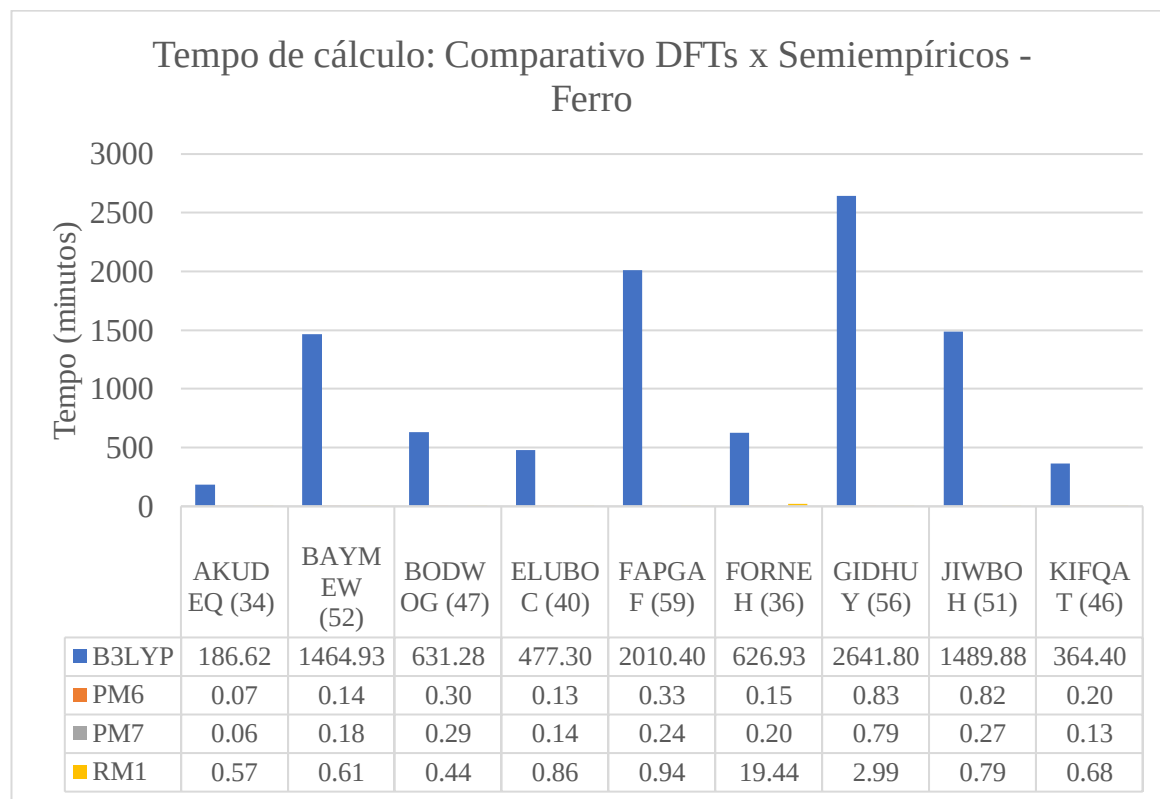
JIWBOH



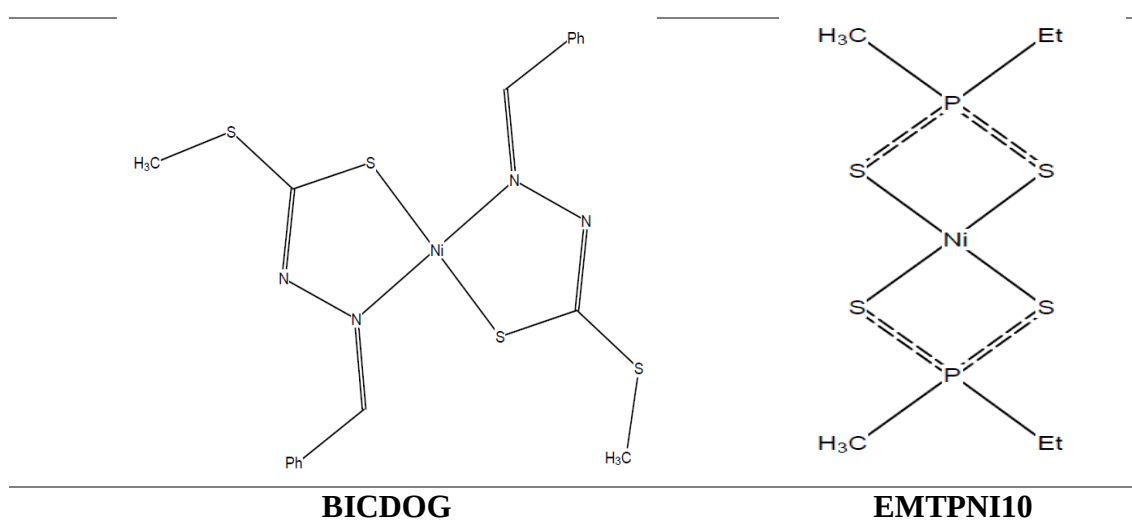
KIFQAT

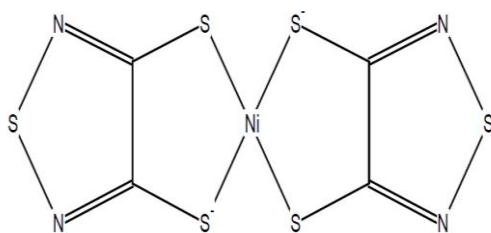
8.2.9 Tempo de cálculo de cada sistema contendo Ferro para cada metodologia.

Figura 8.2 Tempo de cálculo: Comparativo DFTs x Semiempíricos - Ferro

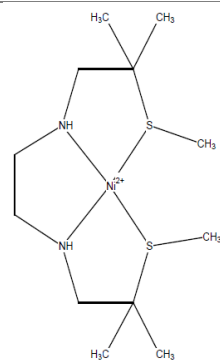


8.2.10 Representação bidimensional das estruturas contendo Níquel utilizadas no estudo DFT.

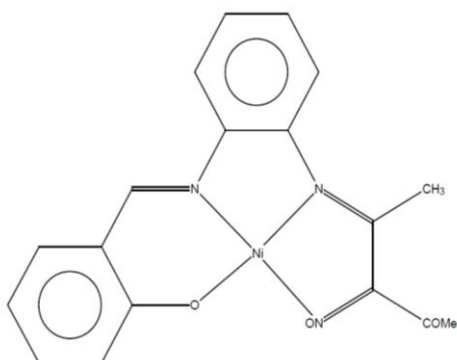




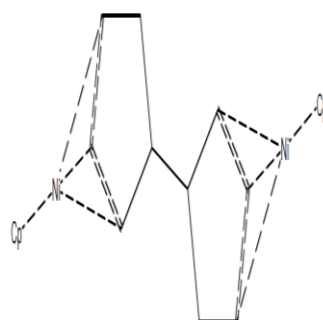
FAWLUL



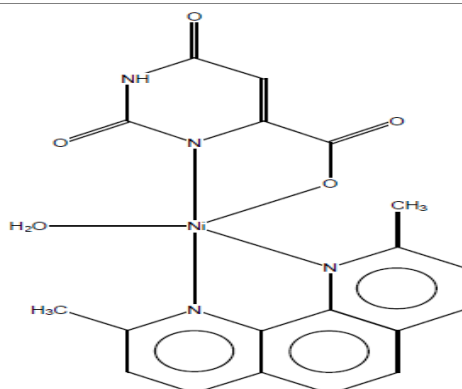
KUVMUK



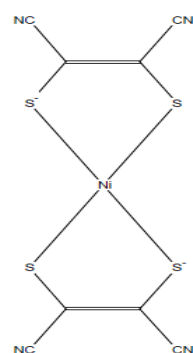
LAMNUJ



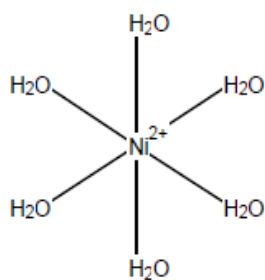
LORVET



OFUFAW



VARQAH



WEPKUY

8.2.11 Tempo de cálculo de cada sistema contendo Níquel para cada metodologia.

Figura 8.3:Tempo de cálculo: Comparativo DFTs x Semiempíricos – Níquel

