Giuseppi Gava Camiletti

CONJUNTOS DE BASES GAUSSIANAS CORRELACIONADOS NÃO RELATIVÍSTICO E RELATIVÍSTICO: APLICAÇÃO EM CÁLCULOS DE CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS E DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS MOLECULARES

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
VITÓRIA - ES, DEZEMBRO 2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Giuseppi Gava Camiletti

CONJUNTOS DE BASES GAUSSIANAS CORRELACIONADOS NÃO RELATIVÍSTICO E RELATIVÍSTICO: APLICAÇÃO EM CÁLCULOS DE CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS E DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS MOLECULARES

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Francisco Elias Jorge, apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências Físicas.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
VITÓRIA - ES, 2009.

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Camiletti, Giuseppi Gava, 1976-
C183c Conjuntos de bases gaussianas correlacionados não relativístico e relativístico : aplicação em cálculos de constantes espectroscópicas e de propriedades elétricas e magnéticas moleculares / Giuseppi Gava Camiletti. – 2009.
125 f.

Orientador: Francisco Elias Jorge.
Tese (doutorado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Conjuntos de bases gaussianas (Mecânica quântica). 2. Hartree-Fock, Aproximação de. 3. Átomos. 4. Moléculas. 5. Química quântica. 6. Orbitais atômicos. I. Jorge, Francisco Elias. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 53

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

"Conjuntos de Bases Gaussianas Correlacionados não Relativísticos e Relativísticos: Aplicação em Cálculos de Constantes Espectroscópicas e Propriedades Elétricas e Magnéticas Moleculares"

Giuseppi Gava Camiletti

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado (UFU)

Prof. Dr. Freddy Fernandes Guimarães (UFG)

Prof. Dr. Francisco Elias Jorge (Orientador UFES)

Prof. Dr. Antônio Canal Neto (UFES)

Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho (UFES)

Prof. Dr. Milton Koiti Morigaki (UFES)

Vitória-ES., 18 de dezembro de 2009.

Programa de Pós-Graduação em Física - PPG Fís. CCE/UFES

DEDICATÓRIA

Em especial ao meu pai José Maria Camiletti (*in Memoriun*)
e a minha mãe Neuza Gava Camiletti,
que nunca mediram esforços para promover
o meu crescimento pessoal e profissional.

A minha irmã Giovana Gava Camiletti
que sempre me apoiou e valorizou o
desenvolvimento deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Em especial ao meu Pai **JOSÉ MARIA CAMILETTI** (*in Memoriun*), que nos deixou durante o desenvolvimento deste trabalho, pelos valores e princípios ensinados, pela dedicação a minha formação profissional e apoio em todas as decisões e momentos importantes da minha vida.

Ao meu orientador, Professor FRANCISCO ELIAS JORGE pela contribuição à minha formação profissional e pelo trabalho de orientação.

A minha Mãe NEUZA GAVA CAMILETTI e minha irmã GIOVANA GAVA CAMILETTI pelo apoio incondicional ao desenvolvimento deste trabalho e suporte afetivo principalmente nas horas mais difíceis.

A minha namorada MEIRIELLI VIEIRA BRUZEGUINI pelo apoio ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos FAMILIARES que me ajudaram durante toda jornada da formação profissional.

Aos AMIGOS da Faculdade de Aracruz e UFES, que colaboraram para a realização deste trabalho.

A FACULDADE DE ARACRUZ e UFES pela flexibilização dos horários de trabalho necessária ao desenvolvimento deste estudo.

A FAPES, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro para compra dos equipamentos que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Ao PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DA UFES pelo apoio e estrutura disponibilizados para a realização deste trabalho.

EPÍGRAFE

“O homem erudito é um descobridor de fatos que já existem;

o homem sábio é um criador de valores que não existem e que ele faz existir”.

Albert Einstein

SUMÁRIO

Lista de Abreviaturas xi

Lista de Tabelas xiii

Resumo xiv

Abstract xvi

1 - Introdução..... 18

2 - Métodos *Ab Initio* e Teoria do Funcional da Densidade 29

2.1 - Introdução..... 30

2.2 - O Método de Hartree..... 30

2.2.1 - Equações de Hartree-Fock para Moléculas 33

2.2.2 - Método Hartree-Fock-Roothaan ……..... 39

2.3 - Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem 43

2.4 - Método *Coupled-Cluster* 48

2.5 - Teoria do Funcional da Densidade 54

2.6 - A Transformação Douglas-Kroll 59

3 - Funções de Base e Bases 63

3.1 - Introdução 64

3.2 - Orbitais Hidrogenóides 64

3.3 - Funções Tipo Slater 65

3.4 - Funções Tipo Gaussianas 67

3.5 - Conjunto de Bases Mínimo 68

3.6 - Conjuntos de Bases Dupla Zeta e Estendido 68

3.7 - Bases de Valência 69

3.8 - Base de Valência Separada 69

3.9 - Funções de Polarização 70

3.10 - Funções Difusas 71

3.11 - Bases Igualmente Temperadas 71

3.12 - Bases Bem Temperadas 73

3.13 - Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado 73

4 - Conjunto de Bases Gaussianas de Qualidade Dupla Zeta para os Átomos de K até Kr: Aplicações em Cálculos DFT de Propriedades Moleculares 75

4.1 - Introdução 76

4.2 - Determinação do Conjunto de Bases 76

4.2.1 - Conjunto de Bases Gaussianas Contraídas para os Átomos de K-Kr..... 76

4.2.2 - Funções de Polarização para K-Kr 78

4.3 - Resultados e Discussão 80

4.3.1 - Energia de Dissociação 81

4.3.2 - Parâmetros Geométricos 85

4.3.3 - Freqüência Vibracional Harmônica 88

4.3.4 - Momento de Dipolo Elétrico..... 89

4.3.5 - Constante de Blindagem Isotrópica e Deslocamento Químico 91

5 - Conjuntos de Bases Gaussianas Aumentados de Qualidades Dupla e Tripla Zeta de Valência para os Átomos de K e de Sc até Zn: Aplicações em Cálculos HF, MP2 e DFT de Propriedades Elétricas Moleculares 95

5.1 - Introdução 96

5.2 - Funções Difusas para os Átomos de K e Sc-Zn 96

5.3 - Detalhes Computacionais 97

5.4 - Resultados e Discussão 98

6 - Conjuntos de Bases Gaussianas Contraídos para Cálculos Douglas-Kroll-Hess: Estimativa de Efeitos Relativísticos Escalares de Algumas Propriedades Atômicas e Moleculares..... 102

6.1 - Introdução 103

6.2 - Determinação dos Conjuntos de Bases 103

6.3 - Resultados e Discussão 105

6.3.1 - Energia de Ionização 105

6.3.2 - Energia de Dissociação 108

6.3.3 - Comprimento de Ligação 109

7 - Conclusões 111

8 - Referências Bibliográficas 116

LISTA DE ABREVIATURAS

AXZP	*Augmented Basis Set of Double, Triple, Quadruple and Quintuple Zeta Valence Qualities Plus Polarization Functions, with* X= D, T, Q *and* 5
a.u.	*Atomic Unit*
CBS	*Complete Basis Set*
CC	*Coupled-Cluster*
CCD	*Coupled-Cluster with Double Excitations*
CCSD	*Coupled-Cluster with Single and Double Excitations*
CCSD(T)	*Coupled-Cluster with Single, Double and Perturbative Triple Excitations*
cc-pVXZ	*Correlation Consistent Polarized Valence Basis Sets of Double, Triple and Quadruple Qualities, with* X = D, T *and* Q
CGBS	*Contracted Gaussian Basis Set*
CGTF	*Contracted Gaussian-Type Function*
CI	*Configuration Interaction*
CSF	*Configuration State Function*
DFT	*Density Functional Theory*
DHF	*Dirac-Hartree-Fock*
DKH	*Douglas-Kroll-Hess*
DKH2	*Douglas-Kroll-Hess Second Order Aproximation*
DZP-SHA	*Contracted Gaussian Basis Sets of Double Zeta Valence Quality Plus Polarization Functions - Schäfer, Horn, Ahlrichs*
GBS	*Gaussian Basis Set*
GC	*Generator Coordinate*
GGA	*Generalized-Gradient Approximation*
GIAO	*Gauge-Including Atomic Orbitals*

GTF	*Gaussian-Type Function*
HF	*Hartree-Fock*
HFR	*Hartree-Fock-Roothann*
IGCHF	*Improved Generator Coordinate Hartree-Fock*
KS	*Kohn-Sham*
LDA	*Local-Density Approximation*
LSDA	*Local-Spin-Density Approximation*
LYP	*Lee-Yang-Parr*
MAD	*Mean Absolute Deviation*
MIGCHF	*Molecular Improved Generator Coordinate Hartree-Fock*
MO	*Molecular Orbital*
MP2	*Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory*
NHF	*Numerical Hartree-Fock*
NMR	*Nuclear Magnetic Resonance*
QZVP	*Contracted Gaussian Basis Set of Quadruple Zeta Valence Quality Plus Polarization Functions*
RHF	*Restricted Hartree-Fock*
ROHF	*Restricted Open-Shell Hartree-Fock*
ROMP2	*Restricted Open-Shell Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory*
SCF	*Self-Consistent Field*
SO	*Spin-Orbital*
STF	*Slater-Type Function*
XZP	*Segmented Contracted Basis Sets of Double, Triple, Quadruple and Quintuple Zeta Valence Qualities Plus Polarization Function, with* X= D, T, Q *and* 5

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Energia de dissociação (D_0), comprimento de ligação (r_e), frequência vibracional harmônica (ω_e) e momento de dipolo (μ_e) calculado e experimental para os estados fundamentais de algumas moléculas diatômicas..... 81

Tabela 4.2 Comprimento de ligação (em Å) e ângulo (em graus) para os estados fundamentais de algumas moléculas poliatômicas..... 87

Tabela 4.3 Desvios absolutos médios (|d|) em relação aos resultados QZVP 90

Tabela 4.4 Cálculos de blindagem isotrópica (σ, em ppm) e deslocamento químico (δ, em ppm) NMR do ^{57}Fe e ^{77}Se..... 93

Tabela 5.1 Comparação de valores teórico (estático) e experimental para μ, $\overline{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ (em a.u.) de ScF, $TiCl_4$ e Cu_2..... 99

Tabela 6.1 Energia de ionização (em eV) usando CCSD(T) em combinação com os conjuntos de bases XZP e XZP-DKH. Os efeitos relativísticos escalares são dados entre parênteses..... 107

Tabela 6.2 Parâmetro geométrico (r_e em Å) e energia de dissociação (D_0 em kJ/mol) CCSDT/conjunto de bases e experimental para os estados fundamentais de algumas moléculas. Para D_0, os efeitos relativísticos escalares são dados entre parênteses..... 108

RESUMO

Conjunto de bases contraído de qualidade dupla zeta (DZ) para os átomos de K até Kr é apresentado. Ele foi determinado a partir de um conjunto de bases totalmente otimizado de funções tipo Gaussianas primitivas geradas em cálculos Hartree-Fock atômicos. Conjuntos de funções de polarização Gaussianas otimizadas ao nível de teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem foram adicionados ao conjunto de bases DZ. Isto estende um trabalho anterior de conjunto de bases DZ de contração segmentada para os átomos H-Ar. A partir deste conjunto, usando os funcionais não-híbrido BP86 e o híbrido B3LYP, energia de dissociação, parâmetros geométricos, freqüência vibracional harmônica e momento de dipolo elétrico de um conjunto de moléculas foram calculados e comparados com resultados obtidos com outros conjuntos de bases e com dados experimentais reportados na literatura. Em adição, deslocamentos químicos de ressonância magnética nuclear do ^{57}Fe e ^{77}Se em $Fe(C_5H_5)_2$, H_2Se e CSe_2 foram calculados usando a teoria do funcional da densidade e orbitais atômicos *gauge-including* e, então, comparados com valores experimentais e teóricos previamente publicados na literatura. Exceto para deslocamento químico, verifica-se que nossos resultados dão a melhor concordância com valores de referência e experimentais.

Conjuntos de bases Gaussianas aumentados de qualidades dupla e tripla zeta de valência mais funções de polarização para os átomos de K e de Sc até Zn são também apresentados. Eles foram gerados a partir dos conjuntos não aumentados para todos elétrons pela adição de funções difusas (simetrias s, p, d, f, g), que foram otimizadas para os estados fundamentais dos ânions. A partir desses conjuntos, cálculos Hartree-Fock, de teorias de perturbação Mϕller-Plesset de segunda ordem e do funcional da densidade de momento de dipolo elétrico e polarizabilidade de dipolo de um conjunto de moléculas foram realizados.

Finalmente, conjuntos de bases Gaussianas contraídas Douglas-Kroll-Hess (DKH) de qualidades dupla, tripla e quádrupla zeta de valência mais funções de polarização (XZP, X=D, T e Q, respectivamente) para os átomos de H, Li, Be, Na e Mg e DZP e TZP para K-Zn são apresentados. Eles foram determinados a partir dos conjuntos de bases não relativísticos correspondentes gerados previamente por Jorge e colaboradores. Nós recontraímos os conjuntos de bases XZP originais, isto é, os valores dos coeficientes de contração foram reotimizados usando o Hamiltoniano DKH relativístico. O efeito escalar relativístico ao nível de teoria *Coupled-Cluster* na energia de ionização de alguns átomos e energia de dissociação e parâmetros geométricos de um conjunto de moléculas é discutido.

Todos resultados obtidos neste trabalho foram comparados com valores teóricos e experimentais disponíveis na literatura.

ABSTRACT

Contracted basis set of double zeta (DZ) quality for the atoms from K to Kr is presented. It was determined from fully-optimized basis set of primitive Gaussian-type functions generated in atomic Hartree-Fock calculations. Sets of Gaussian polarization functions optimized at the Mϕller-Plesset second-order level were added to the DZ basis set. This extends earlier work on segmented contracted DZ basis set for atoms H-Ar. From this set, using the BP86 non-hybrid and B3LYP hybrid functionals, dissociation energy, geometric parameters, harmonic vibrational frequency, and electric dipole moment of a set of molecules were calculated and compared with results obtained with other basis sets and with experimental data reported in the literature. In addition, ^{57}Fe and ^{77}Se nuclear magnetic resonance chemical shifts in $Fe(C_5H_5)_2$, H_2Se, and CSe_2 were calculated using density functional theory and gauge-including atomic orbitals and, then, compared with theoretical and experimental values previously published in the literature. Except for chemical shift, one verifies that our results give the best agreement with experimental and benchmark values.

Augmented Gaussian basis sets of double and triple zeta valence qualities plus polarization functions for the atoms K and from Sc to Zn are also presented. They were generated from the all-electron unaugmented sets by addition of diffuse functions (s, p, d, f, and g symmetries), that were optimized for the anion ground states. From these sets, Hartree-Fock, second-order Mϕller-Plesset perturbation theory, and density functional theory electric dipole moment and dipole polarizability calculations for a sample of molecules were carried out.

Finally, Douglas-Kroll-Hess (DKH) contracted Gaussian basis sets of double, triple, and quadruple zeta valence qualities plus polarization functions (XZP, X=D, T, and Q,

respectively) for the atoms H, Li, Be, Na, and Mg and DZP and TZP for K-Zn are presented. They have been determined from the corresponding non-relativistic basis sets generated previously by Jorge *et al*. We have recontracted the original XZP basis sets, i.e., the values of the contraction coefficients were reoptimized using the relativistic DKH Hamiltonian. The scalar relativistic effect at the coupled-cluster level of theory on the ionization energy of some atoms and dissociation energy and geometric parameters for a sample of molecules is discussed.

All results obtained in this work were compared with theoretical and experimental values available in the literature.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A mudança revolucionária no entendimento de fenômenos microscópicos, que surgiu no início do século XX com o advento da Mecânica Quântica, evidenciou as limitações da Mecânica Clássica e também mostrou uma teoria alternativa, que ampliou o entendimento a respeito do mundo microscópico. O passo inicial foi dado por Planck (1900) com o estudo da luz emitida por sólidos aquecidos, ou seja, estudo da radiação de corpo negro.

Em 1927, juntamente com o surgimento do princípio da incerteza de Heisenberg (1927), o conceito de estado físico da Mecânica Clássica, que é definido pelos valores da posição e velocidade de cada partícula que constitui o sistema em um determinado instante, seria substituído por uma função de onda introduzida por Schrödinger (1926), também conhecida como função de estado, ϕ, da partícula. Essa função, por si só não possui significado físico, mas pode fornecer o resultado teórico mais provável para qualquer observável físico. A partir da formulação de Schrödinger, foram desenvolvidos vários métodos para resolver a equação de Schrödinger. Dentre eles, destacam-se o método variacional e a teoria de perturbação (ver Levine 2009).

Douglas Rayner Hartree (1928) introduziu o método de campo autoconsistente (*Self-Consistent Field,* SCF) com o propósito de obter a solução de sistemas multi-eletrônicos. Esse método determina a função de onda total de um sistema eletrônico por meio de um procedimento iterativo. A partir de uma função de onda inicial, pode-se obter uma função melhorada a cada nova iteração até que as funções de onda totais de duas iterações consecutivas sejam idênticas.

Fock (1930) e Slater (1930) corrigiram algumas deficiências do método de Hartree, considerando que a função de onda total de um sistema eletrônico fosse antissimétrica com respeito à troca de dois elétrons quaisquer e introduziram o spin do elétron explicitamente nessa função. Este método ficou conhecido como método Hartree-Fock (HF).

Em 1951, por questões práticas Roothaan (1951) simplificou o método HF, escrevendo a parte radial da função de um elétron como uma combinação linear de funções

conhecidas, denominadas funções de base. Dessa forma a solução das equações íntegro-diferenciais acopladas HF, reduziram-se a um problema de álgebra matricial. Este método ficou conhecido como método HF Roothaan (HFR). A partir de então, uma busca incessante por conjuntos de bases que descrevam precisamente as propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos e moleculares tornou-se intensa.

Em geral, conjuntos de bases usam dois tipos de funções: funções tipo Slater (*Slater-Type Function*, STF) ou funções tipo Gaussianas (*Gaussian-Type Function*, GTF), sendo que cada tipo de função tem vantagens e desvantagens em cálculos atômicos e moleculares. As STF descrevem bem o comportamento eletrônico nas regiões próximas e mais afastadas do núcleo, e foram extensivamente utilizadas em cálculos atômicos. Porém, para cálculos moleculares, as STF não são apropriadas, uma vez que integrais multicêntricas envolvendo esse tipo de função apresentam dificuldades computacionais. Por outro lado, integrais multicêntricas envolvendo GTF (Boys 1950) são mais fáceis de serem calculadas. Conseqüentemente, GTF passaram a ser largamente utilizadas em cálculos *ab initio* atômico e molecular (Huzinaga e Klobukowski 1985; Hehre e colaboradores 1986; Mohallem e colaboradores 1986; de Castro e Jorge 1998; Huzinaga 1971; Kobus e colaboradores 1994; Koga e Takkar 1993; Jensen 2001; Weigend e colaboradores 2003). Um grande número de conjuntos de bases Gaussianas (*Gaussian Basis Set*, GBS) tem sido relatado na literatura.

Na década de 50, um procedimento denominado método coordenada geradora (*Generator Coordinate*, GC) surgiu com o propósito de estudar alguns problemas de Física Nuclear (Hill e Wheeler 1953). Inspirados nos métodos GC e HF, Mohallem e colaboradores (1986) desenvolveram o método GCHF com o propósito de gerar conjuntos de bases apropriados para realizar cálculos atômicos e moleculares. Nesse método, as funções de onda de um elétron são escritas na forma integral.

Jorge e de Castro (1999) apresentaram o método GCHF melhorado (*Improved* GCHF, IGCHF), que tem sido usado com sucesso para gerar GBS precisos para sistemas atômicos

(Jorge e de Castro 1999; de Castro e colaboradores 1999; Canal Neto e colaboradores 2002; Centoducatte e colaboradores 2001; Librelon e Jorge 2003) e moleculares (Pinheiro e colaboradores 1999 e 2000; Pires e Jorge 2003). Jorge e colaboradores (2000) estenderam o método IGCHF para moléculas (*Molecular* IGCHF, MIGCHF).

Métodos *ab initio* contemporâneos para cálculos precisos de propriedades moleculares possuem dois fatores limitantes principais: incorporação incompleta da correlação eletrônica e descrição incompleta dos orbitais devido ao uso de um conjunto de bases finito (Hehre e colaboradores 1986). Recobrir frações substanciais da energia de correlação requer funções de onda sofisticadas e conjuntos de bases grandes. Além disso, obter precisão de microhartree para energias absolutas é proibitivamente caro para a maioria dos sistemas, exceto para sistemas pequenos. Pesquisas recentes têm focado em hierarquias sistemáticas de métodos de correlação eletrônica e conjuntos de bases.

O uso de GTFs em cálculos de estruturas eletrônicas moleculares requer uma contração, desde que esta aumenta a eficiência computacional e implica numa perda controlada da precisão (Davidson e Feller 1986). As contrações podem ser segmentada, isto é, as primitivas são divididas em conjuntos disjuntos ou quase disjuntos, ou geral, onde cada primitiva pode aparecer em todas as contrações. Conjuntos segmentados freqüentemente perdem energia em relação aos conjuntos não contraídos. Por outro lado, o problema de perda de energia SCF atômica pode ser evitado numa contração geral. O esforço computacional de procedimentos HF é dominado pelo cálculo de integrais e as contrações gerais necessitam de um programa especial para este propósito. Neste caso, programas designados para contração segmentada podem ser muito ineficientes. O problema não é tão diferente para cálculos de teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (S*econd-Order Møller-Plesset Perturbation Theory*, MP2), desde que o passo HF precedente necessário (para moléculas de tamanho médio) pode ser mais demorado que um tratamento MP2 simples, e o cálculo HF torna-se de fato o gargalo. Para moléculas grandes, o número de integrais a serem avaliadas

pode reduzir de N^4 para N^2. Isto vale para qualquer molécula, mas, como para contrações gerais, mais integrais sobre GBS contraídos (*contracted* GBS, CGBS) permanecem para serem calculadas, a eficiência da pré-seleção nesses casos deve ser mais baixa que para contração segmentada (Weigend e colaboradores 2003). O esquema de contração geral é também muito caro para ser usado em pesquisa de geometria (Davidson e Feller 1986), mas pode oferecer vantagens na interpretação de funções de onda.

Um CGBS claramente tem de ser estendido por funções de polarização em cálculos moleculares. Funções de momento angular mais altos são adicionadas para descrever polarização de carga ao nível HF, e correlação eletrônica aos níveis correlacionados. Em cálculos correlacionados elas descrevem ambos os efeitos, e o efeito de correlação normalmente domina. Como a energia HF atômica não depende de funções de polarização, os expoentes de polarização devem ser determinados ou a partir de cálculos HF moleculares ou a partir de cálculos correlacionados em átomos. Em um trabalho mais antigo, apenas um único expoente era otimizado para um dado tipo de função de polarização, e múltiplas funções de polarização eram geradas pela separação simétrica ao redor do único valor otimizado (Frisch e colaboradores 1984). Trabalhos mais recentes têm usado expoentes explicitamente otimizados (Dunning 1989; Woon e Dunning 1993).

Um passo maior na direção de um caminho sistemático para melhorar conjuntos de bases para descreverem a energia de correlação foi a análise de orbitais atômicos naturais de Almlöf e Taylor (1991). Esta análise levou Dunning e colaboradores a proporem os conjuntos de bases de valência polarizada e consistentemente correlacionados de qualidade dupla, tripla e quádrupla zeta (*Correlation Consistent Polarized Valence Basis Sets of Double, Triple and Quadruple Qualities,* cc-pVXZ *with* X = D, T *and* Q*)* (Dunning 1989). É importante ressaltar que esses conjuntos foram construídos a partir do esquema de contração geral de Raffenetti (1973).

Dois critérios devem ser considerados para selecionar um conjunto de bases para resolver a equação de Schrödinger eletrônica para átomos e moléculas, a saber: tamanho e precisão. Então, é importante manter o conjunto tão compacto quanto possível para um dado nível de precisão e, em adição a essas qualidades, é também desejável que ele seja um membro de uma seqüência hierárquica de conjuntos que sistematicamente aproximam do limite do conjunto de bases completo (*Complete Basis Set*, CBS). Conhecendo o limite do CBS, torna-se teoricamente possível decompor o erro de qualquer quantidade calculada como a soma do erro de convergência do conjunto de bases e do erro do método de estrutura eletrônica. Os conjuntos de bases cc-pVXZ (X = D, T, Q) desenvolvidos por Dunning (1989) para os átomos da primeira e segunda linhas (do B-Ne e Al-Ar, respectivamente) satisfazem todos os critérios acima.

A série de conjuntos de bases de valências separada I-JKG desenvolvida por Hehre e colaboradores (1972), Binkley e colaboradores (1980) e Rassolov e colaboradores (1998) tem alcançado sucesso em uma variedade de cálculos moleculares. Nesta notação, o inteiro I representa o grau de contração (número de Gaussianas primitivas) para uma simples função, representando os orbitais atômicos das camadas internas. Os orbitais atômicos de valência são cobertos por partes interna e externa, com contrações J e K, respectivamente. Os mais populares dessas série são os conjuntos pequeno 3-21G e moderado 6-31G. Ambos foram originalmente definidos para átomos até o argônio.

CGBS de qualidades dupla (Schäfer e colaboradores 1992) e tripla (Schäfer e colaboradores 1994) e quádrupla (Weigend e colaboradores 2003) zeta de valência mais funções de polarização para os átomos de H até Kr foram desenvolvidos por Ahlrichs e colaboradores. Todos os parâmetros - expoentes orbitais e coeficientes de contração - desses conjuntos foram determinados pela minimização das energias dos estados fundamentais SCF atômicas. De agora em diante, os conjuntos gerados por Schäfer e colaboradores (1992) e Weigend e colaboradores (2003) serão denominados DZP-SHA (*Contracted Gaussian Basis*

Sets of Double Zeta Valence Quality Plus Polarization Functions - Schäfer, Horn, Ahlrichs) e QZVP (*Contracted Gaussian Basis Set of Quadruple Zeta Valence Quality Plus Polarization Functions*), respectivamente. Weigend e colaboradores (2003) verificaram que o conjunto de bases QZVP atingiu precisão química em cálculos HF e ao nível da teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory,* DFT). Os autores acreditam que esse conjunto fornece um caminho conveniente para checar o erro em cálculos quando se usa um conjunto de bases menor.

Jensen (2001 e 2002) usou uma hierarquia de conjuntos de bases pc-*n* (*n* = 0 – 4) de polarização consistente para extrapolar os limites dos CBS HF e DFT. Nesta hierarquia, o valor de *n* indica o nível de polarização adicionado ao átomo isolado. Para elementos da primeira linha um conjunto de bases pc-0 contém somente funções s e p, um conjunto pc-1 contém funções adicionais d, um conjunto pc-2 contém também funções f, e assim por diante.

Jorge e colaboradores tem apresentado conjuntos de bases segmentados de qualidades dupla (Canal Neto e colaboradores 2005) tripla e quádrupla (Barbieri e colaboradores 2006) e quíntupla (Jorge e colaboradores 2006-a) zeta de valência mais funções de polarização (*Segmented Contracted Basis Sets of Double,Triple, Quadruple and Quintuple Zeta Valence Qualities Plus Polarization Function,* XZP *with* X= D, T, Q *and* 5*)* para os átomos do H até o Ar. Aos níveis HF, MP2 e DFT, esses conjuntos foram aplicados com sucesso em cálculos de energias, energia de dissociação, freqüência vibracional harmônica e momento de dipolo elétrico de um conjunto de moléculas diatômicas contendo átomos da primeira e segunda linhas (Barbieri e colaboradores 2006; Jorge e colaboradores 2006-a; Muniz e Jorge 2006) e hidretos da segunda linha (Jorge e colaboradores 2006-a). Em adição, para algumas diatômicas, os limites dos CBS (Jorge e colaboradores 2006-a; Sagrillo e colaboradores 2007) dos métodos HF e MP2 foram examinados com as seqüências hierárquicas de conjuntos de bases XZP e cc-pVXZ. Verificou-se que entre os vários esquemas usados para estimar os

limites CBS, as energias HF total e de segunda ordem extrapoladas com a hierarquia de Jorge e colaboradores deu os melhores valores.

Propriedades elétricas são importantes em muitos aspectos. Elas explicam as interações a longa distância entre moléculas, a atração ou repulsão eletrostática da distribuição de carga molecular. Esta atração a longa distância é uma parte fundamental da força de van der Waals ou de ligação de hidrogênio fraca. Além disso, a interação elétrica ditada pelas propriedades elétricas moleculares pode produzir uma força de orientação crucial para selecionar caminhos de reação em espécies moleculares complexas. A universalidade das aplicações tem motivado esforços experimentais (Bridge e Buckingham 1966; Olney e colaboradores 1995; Hohm e colaboradores 1998; Hohm e Maroulis 2006) e teóricos (Hohm e colaboradores 1998; Hohm e Maroulis 2006; Buckingham 1978; Chrissanthopoulos e Maroulis 2001; Maroulis 2003; Maroulis e Karamanis 2001; Xenides e Maroulis 2006; Maroulis e Pouchan 1997; Alparone e colaboradores 2005; Van Caillie e Amos 1998; Fernández e colaboradores 1998) sistemáticos para obter valores confiáveis de polarizabilidade de dipolo.

Existe um número de efeitos importantes que não são incluídos em cálculos de estrutura eletrônica molecular tradicionais. Entre os mais importantes desses estão os efeitos relativísticos, que incluem ambos spin-órbita e efeitos relativísticos escalares. Para os efeitos spin-órbita, o efeito de primeira ordem é mais importante e origina-se a partir da separação de estados que tem ambas degenerescências espacial e de spin. Esses efeitos são tipicamente negligenciados devido à sua magnitude para a maioria das moléculas contendo átomos da primeira e segunda linhas. Entretanto, a magnitude do efeito torna-se significativa para muitos sistemas contendo átomos da terceira linha.

Existem muitas formas pelas quais efeitos relativísticos escalares podem ser obtidos. A melhor aproximação para considerar tal efeito é usando o Hamiltoniano relativístico completo de Dirac (1928 e 1929). Entretanto, o uso desse Hamiltoniano requer recursos computacionais consideravelmente maiores quando comparados com o uso do Hamiltoniano de Schrödinger,

impondo limites sobre os conjuntos de bases e tratamentos de correlação. Ao longo dos anos, vários métodos tem sido desenvolvidos para incorporarem os efeitos relativísticos no Hamiltoniano de uma forma aproximada. Provavelmente, o método mais largamente usado envolve o uso de potencial do caroço efetivo relativístico. Contudo, para realizar cálculos precisos de energias de moléculas pequenas, é necessário incluir efeitos de correlação associados ao caroço (Feller e Peterson 1999). A aproximação Douglas-Kroll-Hess (DKH) (Douglas e Kroll 1974; Hess 1985 e 1986) é conhecida por considerar a maior parte dos efeitos relativísticos escalares (de Jong e colaboradores 2001).

De Jong e colaboradores (2001) mostraram que o uso de coeficientes de contração gerados com o Hamiltoniano de Schrödinger não relativístico para elementos além da primeira linha da tabela periódica tendem a produzir resultados errados. Assim, eles recontraíram os conjuntos de bases não relativísticos cc-pVXZ (X = D, T, Q, e 5) para H, He, B-Ne, Al-Ar e Ga-Br para serem usados com o método DKH.

Um dos objetivos deste trabalho é a extensão do conjunto de bases DZP (Canal Neto e colaboradores 2005) para átomos da terceira linha. Ao nível DFT, esse conjunto de bases juntamente com os conjuntos de tamanhos similares para os átomos da primeira e da segunda linhas, foram usados para calcular energia de dissociação do estado vibracional fundamental (D_0), parâmetros geométricos, frequência vibracional harmônica (ω_e) e momento de dipolo elétrico (μ_e) (Camiletti e colaboradores 2008) de algumas moléculas no estado fundamental. Comparações com resultados obtidos com os conjuntos de bases 6-31G** (Hehre e colaboradores 1972; Rassolov e colaboradores 1998), cc-pVDZ (Dunning 1989; Woon e Dunning 1993; Wilson e colaboradores 1999) e DZP-SHA (Schäfer e colaboradores 1992) para vinte e sete moléculas para as quais existem dados experimentais na fase gasosa (Lide 1994) foram feitas. Além disso, com o método DFT-GIAO (*Gauge-Including Atomic Orbital),* calcularam-se constante de blindagem isotrópica (σ) e deslocamento químico (δ) de

ressonância magnética nuclear (*Nuclear Magnetic Resonance,* NMR) do ^{57}Fe e ^{77}Se em alguns complexos de metais de transição da primeira linha.

Outro propósito deste trabalho foi estender a seqüência hierárquica de conjuntos de bases aumentadas (*Augmented Basis Set of Double,Triple, Quadruple and Quintuple Zeta Valence Qualities Plus Polarization Functions,* AXZP *with* X= D, T, Q *and* 5) (Canal Neto e colaboradores 2005; Fantin e colaboradores 2007; de Oliveira e Jorge 2008-b) para os átomos da terceira fila, ou seja, gerar conjuntos de bases ADZP e ATZP para K e Sc-Zn (Camiletti e colaboradores 2009). Para avaliar a qualidade desses conjuntos, realizaram-se cálculos HF, MP2 e DFT de momento de dipolo elétrico (μ_α) e polarizabilidade de dipolo ($\alpha_{\alpha\beta}$) estáticos para ScF, $TiCl_4$ e Cu_2. Comparações com dados experimentais disponíveis na literatura e com valores teóricos obtidos com métodos altamente precisos foram feitas.

Finalmente, para incorporar sistematicamente os efeitos relativísticos escalares a partir do Hamiltoniano DKH, recontraímos os conjuntos de bases XZP (X = D, T e Q) (Canal Neto e colaboradores 2005; Barbieri e colaboradores 2006) e DZP (Camiletti e colaboradores 2008) e TZP (Machado e colaboradores 2009) para os elementos de H, Li, Be, Na e Mg e de K até Zn, respectivamente. A partir dos conjuntos de bases recontraídos, efeitos relativísticos escalares de segunda ordem (DKH *Second Order Aproximation,* DKH2) (Jansen e Hess 1989) ao nível de teoria *Coupled-Cluster* com excitações simples, dupla e tripla por teoria de perturbação [*Coupled-Cluster with Single, Double, and Perturbative Triple Excitations,* CCSD(T)] (Raghavachari e colaboradores 1989; Purvis e Bartlett 1982; Watts e colaboradores 1993) de energia de ionização de alguns átomos e energia de dissociação e parâmetros geométricos de algumas moléculas foram calculados e comparados com dados teóricos e experimentais reportados na literatura.

No Capítulo 2, os formalismos dos métodos usados ao longo deste trabalho, na geração dos conjuntos de bases e em cálculos de propriedades atômicas e moleculares são apresentados. No Capítulo 3, apresentam-se as funções de base e bases mais usadas na

literatura. Nos Capítulos 4, 5 e 6 os conjuntos de bases Gaussianas construídos nesta tese são apresentados e, a partir deles, propriedades atômicas e moleculares são calculadas e comparadas com valores teóricos e experimentais relatados na literatura. Finalmente, no Capítulo 7 as conclusões obtidas a partir de nossos resultados são apresentadas.

Capítulo 2

MÉTODOS *AB INITIO* E TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

2.1 - INTRODUÇÃO

Neste Capítulo apresenta-se o formalismo do método HF que usa a aproximação de campo central para simplificar a equação de Schrödinger para um sistemas de muitos elétrons. Esta aproximação tem como essência a idéia de um elétron mover-se sob a influência de um potencial efetivo de simetria esférica, criado pelo núcleo e demais elétrons. Com o intuito de considerar a correlação eletrônica, apresenta-se um tratamento perturbativo (MP2) para átomos e moléculas onde a função de onda não perturbada é a função HF. São definidos os conceitos da DFT, uma alternativa aos métodos *ab initio*, que utiliza o conceito de densidade de probabilidade eletrônica, considera a correlação eletrônica e, em geral, demanda menos tempo computacional que métodos *ab initio* correlacionados. O método *Coupled-Cluster* (CC), que descreve a função de onda não relativística molecular no estado fundamental em termos da função de onda não perturbada HF e de um operador chamado *cluster*, é também apresentado.

O uso do Hamiltoniano relativístico de Dirac (1928 e 1929) é o melhor método para considerar efeitos relativísticos escalares em cálculos atômicos e moleculares. No entanto, sua utilização exige mais recursos computacionais que o uso do Hamiltoniano de Schrödinger, o que gera limites no conjunto de bases e no tratamento de correlação. Ao longo dos anos, vários métodos foram desenvolvidos para incorporar de maneira aproximada os efeitos relativísticos no Hamiltoniano. Provavelmente, o método mais usado envolve a utilização de potencial do caroço efetivo relativístico. A aproximação DKH é conhecida por considerar a maior parte dos efeitos relativísticos escalares e também será apresentada neste Capítulo.

2.2 - O MÉTODO DE HARTREE

O operador Hamiltoniano em unidades atômicas (*Atomic Units*, a.u.) para um átomo de *n* elétrons é dado por

$$\hat{\mathrm{H}} = -\frac{\hbar}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}\frac{Ze'^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n}\frac{e'^2}{r_{ij}}\ , \tag{2.1}$$

considerando um núcleo puntiforme e infinitamente pesado (Levine 2009). A primeira soma em (2.1) contém os operadores energia cinética para os n elétrons. A segunda é a energia potencial para as atrações entre os elétrons e o núcleo de carga Ze'; para um átomo neutro, $Z = n$. A última soma é a energia potencial das repulsões inter-eletrônicas; a restrição $j > i$ evita contar a mesma repulsão inter-eletrônica duas vezes e evita termos como e'^2/r_{ii}, onde $e' \equiv e/(4\pi\varepsilon_0)$. É importante ressaltar que o Hamiltoniano acima não leva em consideração a interação spin-órbita.

Devido aos termos de repulsão inter-eletrônica $\left(1/r_{ij}\right)$, a equação de Schrödinger para um átomo não é separável. Douglas Hartree (1928) propôs que a função de onda total de um átomo de muitos elétrons fosse aproximada por um simples produto de orbitais atômicos, a saber:

$$\phi = g_1(r_1,\theta_1,\phi_1)g_2(r_2,\theta_2,\phi_2)\cdots g_n(r_n,\theta_n,\phi_n)\ , \tag{2.2}$$

sendo $g_1(r_1,\theta_1,\phi_1)$, $g_2(r_2,\theta_2,\phi_2)$,..., funções associadas aos elétrons 1, 2,..., onde cada g_i é aproximada pelo produto de um fator radial e um harmônico esférico

$$g_i = h_i(r_i)Y_{\mathrm{l}_i}^{\mathrm{m}_i}(\theta_i,\phi_i)\ . \tag{2.3}$$

Cada g é uma autofunção de um operador mono-eletrônico, por exemplo, para o i-ésimo elétron tem-se:

$$\hat{O}_i g_i = \varepsilon_i g_i\ . \tag{2.4}$$

O autovalor ε_i é a energia de um elétron em g_i e é chamado de “energia orbital”. O operador mono-eletrônico é dado por (Prasad 1992)

$$\hat{O}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}\frac{Ze'}{r_i} + V_i\ , \tag{2.5}$$

onde os primeiros dois termos constituem o Hamiltoniano de um átomo hidrogenóide e V_i é a energia potencial Coulombiana devido a interação do i-ésimo elétron com os demais elétrons do átomo.

A energia potencial média de repulsão entre um elétron em g_i e um em g_j é dada por (Prasad, 1992)

$$V_{ij} = \int g_j \frac{e'^2}{r_{ij}} g_j dv_j \,, \tag{2.6}$$

onde dv_j é um elemento infinitesimal de volume ($dv_j = r_j^2 sen\theta_j dr_j d\theta_j d\phi_j$, em coordenadas esféricas). O número de integrais V_{ij} é igual ao número de elétrons que interagem com o *i*-ésimo elétron. Portanto,

$$V_i = \sum_{j \neq i} \int g_j \frac{e'^2}{r_{ij}} g_j dv_j \,. \tag{2.7}$$

Substituindo a Eq. (2.7) em (2.5), tem-se (Prasad 1992):

$$\hat{O}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{n} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n} \frac{Ze'^2}{r_i} + \sum_{j \neq 1} \int g_j \frac{e'^2}{r_{ij}} g_j dv_j \,. \tag{2.8}$$

Para conhecer os g_i, faz-se necessário resolver a Eq. (2.4), porém esta equação envolve o operador que aparece na Eq. (2.8), que depende dos demais orbitais. Isto aplica-se a cada orbital. Portanto, inicialmente é necessária a escolha de um conjunto arbitrário de orbitais $g_1, g_2, g_3, g_4, \cdots, g_n$, onde cada orbital depende de um parâmetro variacional. Para cada elétron, usam-se os orbitais considerados para calcular o potencial que aparece na Eq. (2.7) e, a seguir, constrói-se o operador da Eq. (2.8). Resolve-se a Eq. (2.4) para cada elétron e obtém-se um novo conjunto de orbitais $g_1^1, g_2^1, g_3^1, \cdots, g_n^1$. Repete-se este procedimento do início (com um novo conjunto de orbitais) até obter um conjunto de orbitais $g_1^{k+1}, g_2^{k+1}, g_3^{k+1}, \cdots, g_n^{k+1}$, que não seja, dentro de uma precisão pré-estabelecida, diferente do conjunto de orbitais

$g_1^k, g_2^k, g_3^k, \cdots, g_n^k$ utilizado no passo precedente. Esse conjunto final de orbitais nos fornece a função de onda total SCF de Hartree.

Para determinar a energia do átomo na aproximação SCF, parece natural fazer a soma das energias orbitais $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \cdots + \varepsilon_n$, o que não é correto. Calculando a energia do orbital ε_1, iterativamente resolve-se a equação de Schrödinger de um elétron (2.8). A energia potencial em (2.8) incluirá, numa média, a energia das repulsões entre os elétrons 1 e 2, 1 e 3, ..., 1 e *n*. Quando se resolve para ε_2, a equação de Schrödinger de um elétron inclui repulsões entre os elétrons 2 e 1, 2 e 3, ..., 2 e *n* . Portanto, $\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i$ contará cada repulsão inter-eletrônica duas vezes. Para obter a expressão da energia total *E* do átomo, deve-se fazer

$$E = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} \iint \frac{|g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2 e'^2}{r_{ij}} dv_i dv_j ,$$

$$E = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i - \sum_{i=1} \sum_{i>j} J_{ij} , \tag{2.9}$$

onde as repulsões médias dos elétrons nos orbitais da Eq. (2.2) foram subtraídas das soma das energias orbitais, e a notação J_{ij} foi utilizada para representar as integrais de Coulomb (Levine 2009).

2.2.1 - Equações de Hartree-Fock para Moléculas

Embora a teoria de Hartree tenha dado alguma atenção para o spin e o princípio de Pauli ao não colocar mais que dois elétrons em cada orbital espacial, qualquer aproximação para a função de onda verdadeira deveria incluir explicitamente o spin e deveria ser anti-simétrica para a troca de dois elétrons quaisquer. Então, em vez de orbitais espaciais, devem-se usar spin-orbitais (*Spin-Orbital*, SO) e deve-se considerar uma combinação linear anti-simétrica de produtos de SO. Isso foi proposto simultaneamente por Fock (1930) e por Slater (1930), e um cálculo SCF que utiliza SO antissimetrizados é chamado cálculo HF.

As equações diferenciais para encontrar os orbitais HF têm a mesma forma geral que (2.4)

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i, \qquad i=1, 2,..., n, \tag{2.10}$$

onde u_i é o i-ésimo SO, o operador $\hat{F}$, chamado de *operador de Fock*, é o Hamiltoniano HF efetivo, e o autovalor ε_i é a energia do SO *i*. Contudo, o operador HF $\hat{F}$ possui termos extras quando comparado com o Hamiltoniano de Hartree efetivo dado pela Eq. (2.5). A expressão da energia HF total do átomo envolverá as integrais de troca K_{ij} em adição as integrais que ocorrem na expressão de Hartree (2.9).

Os princípios de cálculos SCF moleculares são essencialmente os mesmos que os utilizados em cálculos SCF atômicos. Neste trabalho, somente as configurações de subcamadas fechadas serão consideradas. Para subcamadas abertas, as fórmulas são mais complicadas.

Para calcular a energia e outras propriedades de moléculas usando a função de onda HF serão calculadas integrais da forma $\langle D'|\hat{A}|D\rangle$, onde D' e D são determinantes de Slater de SO ortonormais e $\hat{A}$ é um operador.

A função de onda molecular HF é escrita como um produto antissimetrizado de SO, cada SO u_i é um produto de um orbital espacial θ_i e uma função de spin σ_i, sendo σ_i igual a α ou β. Portanto, têm-se $u_i = \theta_i \sigma_i$ e $\langle u_i(1)|u_j(1)\rangle = \delta_{ij}$, onde $\langle u_i(1)|u_j(1)\rangle$ envolve a soma sobre as coordenadas de spin do elétron 1 e uma integração sobre suas coordenadas espaciais. Se u_i e u_j tem funções de spin diferentes, então a ortogonalidade de u_i e u_j é assegurada. Se u_i e u_j tem a mesma função de spin, então a ortogonalidade é devido aos orbitais espaciais θ_i e θ_j.

Para um sistema de *n* elétrons, *D* é dado por

$$D = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \cdots & u_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \cdots & u_n(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ u_1(n) & u_2(n) & \cdots & u_n(n) \end{vmatrix}. \tag{2.11}$$

O operador $\hat{A}$ tipicamente tem a forma

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^{n} \hat{f}_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \hat{g}_{ij}, \tag{2.12}$$

onde o operador de um elétron $\hat{f}_i$ envolve somente operadores coordenada e momento do elétron *i* e o operador de dois elétrons $\hat{g}_{ij}$ envolve operadores coordenada e momento dos elétrons *i* e *j*.

A expressão para a energia molecular eletrônica HF é dada pelo teorema variacional como $E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{el} + V_{NN} | D \rangle$, onde *D* é um determinante de Slater da função de onda HF, $\hat{H}_{el}$ e V_{NN} são os operadores eletrônico e nuclear, respectivamente. Desde que V_{NN} não envolve coordenadas eletrônicas e *D* é normalizado, tem-se $\langle D | V_{NN} | D \rangle = V_{NN} \langle D | D \rangle = V_{NN}$. O operador $\hat{H}_{el}$ é a soma dos operadores de um elétron $\hat{f}_i$ e de dois elétrons $\hat{g}_{ij}$, de modo que $\hat{\mathrm{H}}_{el} = \sum_i \hat{f}_i + \sum_j \sum_{j>i} \hat{g}_{ij}$, onde $\hat{f}_i = -1/2\nabla_i^2 - \sum_\alpha \mathrm{Z}_\alpha / r_{i\alpha}$ e $\hat{g}_{ij} = 1/r_{ij}$. O Hamiltoniano $\hat{H}_{el}$ é o mesmo que o Hamiltoniano $\hat{H}$ para um átomo, exceto que $\sum_\alpha \mathrm{Z}_\alpha / r_{i\alpha}$ substitui Z/r_i em $\hat{f}_i$. Portanto, a energia HF de uma molécula diatômica ou poliatômica com somente subcamadas fechadas é

$$E_{HF} = 2\sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} \left(2J_{ij} - K_{ij}\right) + V_{NN}, \tag{2.13}$$

onde

$$\hat{H}_{ii}^{core} \equiv \langle \phi_i(1) | \hat{H}_1^{core} | \phi_i(1) \rangle \equiv \langle \phi_i(1) | -1/2\nabla_1^2 - \sum_\alpha Z_\alpha / r_{1\alpha} | \phi_i(1) \rangle, \tag{2.14}$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle \quad \text{e} \quad K_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_j(1)\phi_i(2) \rangle. \tag{2.15}$$

Note que o símbolo para o operador de um elétron foi trocado de $\hat{f}_i$ para H_i^{core}. O Hamiltoniano de um elétron $H_{(i)}^{core}$ omite as interações do elétron *i* com os outros elétrons. A soma sobre *i* e *j* são sobre os $n/2$ orbitais espaciais ocupados ϕ_i dos *n* elétrons da molécula. Nas integrais de Coulomb J_{ij} e de troca K_{ij}, a integração é sobre as coordenadas espaciais dos elétrons 1 e 2.

O método HF procura por orbitais ϕ_i que minimizam a energia variacional E_{HF}. Certamente, considera-se cada orbital molecular (*Molecular Orbital*, MO) estar normalizado: $\langle \phi_i(1) | \phi_i(1) \rangle = 1$. Além disso, por conveniência computacional, tomam-se os MOs: $\langle \phi_i(1) | \phi_j(1) \rangle = 0$ para $i \neq j$. Pode-se pensar que uma energia mais baixa poderá ser obtida se a restrição de ortogonalidade fosse omitida, mas isso não ocorre. Uma função de onda antissimétrica de subcamada fechada é um determinante de Slater, e podem-se usar as propriedades de determinantes para mostrar que um determinante de Slater de orbitais não ortogonais é igual a um determinante de Slater em que os orbitais foram ortogonalizados pelo procedimento de Schmidt ou algum outro procedimento (Levine 2009; Schaefer 1977). Na realidade, o requerimento de antissimetria de Pauli remove a não ortogonalidade dos orbitais. A derivação da equação que determina os ϕ_i ortonormais que minimizam a E_{HF} pode ser encontrada em Lowe (1993).

Os MO HF de subcamadas fechadas ortogonais satisfazem

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1), \tag{2.16}$$

onde ε_i é a energia orbital e o operador de Fock $\hat{F}$ é (em a.u.)

$$\hat{F}(1) = \hat{H}_{(1)}^{core} + \sum_{j=1}^{n} \left[2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right] \tag{2.17}$$

e

$$\hat{H}_{(1)}^{core} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}, \tag{2.18}$$

onde os operadores de Coulomb $\hat{J}_j$ e de Troca $\hat{K}_j$ são definidos por

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1)\int\left|\phi_j(2)\right|^2\frac{1}{r_{12}}dv_2 \tag{2.19}$$

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \phi_j(1)\int\frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}}dv_2, \tag{2.20}$$

onde f é uma função arbitrária e as integrais são definidas sobre todo o espaço.

O primeiro termo a direita de (2.18) é o operador energia cinética de um elétron; o segundo termo é o operador energia potencial elétron-núcleo. O operador de Coulomb é a energia potencial de interação entre o elétron 1 e uma nuvem eletrônica com densidade $-\left|\phi_j\right|^2$; o fator 2 em (2.17) ocorre porque existem dois elétrons em cada orbital espacial. O operador de troca não tem uma interpretação física simples, mas surge a partir do requerimento da função de onda total ser antissimétrica com respeito à troca de elétrons. O operador de troca está ausente nas equações de Hartree (2.4). Os MO HF ϕ_i em (2.16) são autofunções do mesmo operador $\hat{F}$, cujos autovalores são as energias orbitais ε_i.

O operador Hamiltoniano e a função de onda verdadeira envolvem as coordenadas de todos n elétrons. O operador Hamiltoniano HF $\hat{F}$ é um operador de um elétron (isto é, envolve as coordenadas de somente um elétron), e (2.16) é uma equação de um elétron. Isto foi indicado em (2.16) escrevendo $\hat{F}$ e ϕ_i como funções das coordenadas do elétron 1; certamente, as coordenadas de qualquer elétron poderiam ser usadas. O operador $\hat{F}$ é peculiar no sentido de que este depende de suas próprias autofunções [Eqs. (2.17) a (2.20)], que não são conhecidas inicialmente. Então, as equações HF devem ser resolvidas por um processo iterativo.

Para obter a expressão para as energias orbitais ε_i, multiplica-se (2.16) por $\phi_i^*(1)$ e integra-se sobre todo o espaço, usando o fato que ϕ_i é normalizada, obtém-se

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i(1) | H^{core}(1) | \phi_i(1) \rangle + \sum_j \left[2\langle \phi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \phi_i(1) \rangle - \langle \phi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \phi_i(1) \rangle \right]$$

$$\varepsilon_i = H_{ii}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} \left[2J_{ij}(1) - K_{ij}(1) \right] , \tag{2.21}$$

onde H_{ii}^{core}, J_{ij} e K_{ij} foram definidos em (2.14) e (2.15).

Somando (2.21) sobre os $n/2$ orbitais ocupados obtém-se

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} \left[2J_{ij}(1) - K_{ij}(1) \right]. \tag{2.22}$$

Resolvendo esta equação para $\sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core}$ e substituindo o resultado em (2.13), obtém-se a energia HF

$$\sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} \left[2J_{ij}(1) - K_{ij}(1) \right]$$

$$E_{HF} = 2\left\{ \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} \left[2J_{ij}(1) - K_{ij}(1) \right] \right\} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} \left(2J_{ij} - K_{ij} \right) + V_{NN}$$

$$E_{HF} = 2\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} \left[2J_{ij}(1) - K_{ij}(1) \right] + V_{NN} . \tag{2.23}$$

Uma vez que existem dois elétrons por MO, a quantidade $2\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i$ é a soma das energias orbitais e a subtração da soma dupla em (2.23) evita contar cada repulsão inter-eletrônica duas vezes.

2.2.2 - Método Hartree-Fock-Roothaan

Um desenvolvimento que tornou possível o cálculo de funções de onda SCF precisas foi proposto por Roothaan (1951), que consiste em expandir os orbitais espaciais ϕ_i como combinações lineares de um conjunto de funções de base χ_s conhecidas de um elétron

$$\phi_i = \sum_{s=1}^{b} c_{si}\chi_s , \qquad i = 1, 2,..., n. \tag{2.24}$$

Para representar exatamente os MO, as funções de base χ_s deveriam formar um conjunto completo, isto é, ter um número infinito de funções de bases. Na prática, usa-se um número finito *b* de funções de base. Se *b* é suficientemente grande e as funções χ_s são escolhidas adequadamente, podem-se representar os MO com erros pequenos. Para evitar confusão, usam-se as letras *r, s, t* e *u* para os rótulos das funções de base χ , e as letras *i, j, k* e *l* para os rótulos dos MO ϕ . Pela substituição da expansão (2.24) nas equações de HF (2.16), obtém-se

$$\sum_{s=1}^{b} c_{si}\hat{F}\chi_s = \varepsilon_i \sum_{s=1}^{b} c_{si}\chi_s .$$

Multiplicando por χ_r^* e integrando, tem-se

$$\sum_{s=1}^{b} \int \chi_r^* c_{si}\hat{F}\chi_s = \varepsilon_i \sum_{s=1}^{b} \int \chi_r^* c_{si}\chi_s$$

$$\sum_{s=1}^{b} c_{si}\left(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}\right) = 0, \qquad r = 1, 2,..., b. \tag{2.25}$$

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle , \qquad S_{rs} \equiv \langle \chi_r | \chi_s \rangle . \tag{2.26}$$

As Eqs. (2.25) formam um conjunto de *b* equações homogêneas lineares simultâneas nas *b* incógnitas c_{si}, *s* = 1, 2,..., *b*, que descreve o MO ϕ_i em (2.24). Para uma solução não trivial, deve-se ter

$$det\left(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}\right) = 0 . \tag{2.27}$$

Esta é a equação secular cujas raízes dão as energias orbitais ε_i. As equações de Roothaan (2.25) são resolvidas por um processo iterativo, uma vez que as integrais F_{rs} dependem dos orbitais ϕ_i, os quais por sua vez dependem dos coeficientes não conhecidos c_{si}.

Inicia-se com suposições para as expressões dos MO como combinações lineares de funções de bases, como em (2.25). Este conjunto inicial de MO é usado para calcular o operador de Fock $\hat{F}$ a partir de (2.17) até (2.20). Os elementos de matriz (2.26) são calculados, e a equação secular (2.27) é resolvida para dar um conjunto inicial de $\varepsilon_i's$; estes são usados para resolver (2.25) para um conjunto melhorado de coeficientes, dando um conjunto melhorado de MO, que então são usados para calcular um $\hat{F}$ melhorado, e assim por diante. Todo o procedimento é repetido até não ocorrerem melhoramentos nos coeficientes dos MO e nas energias de um ciclo para o próximo, dentro de uma precisão previamente estabelecida.

Para resolver as equações de Roothaan (2.25), primeiro expressam-se os elementos de matriz F_{rs} em termos das funções de bases χ_s, a saber:

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r(1) | \hat{F}(1) | \chi_s(1) \rangle$$

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r(1) | \hat{H}_{(1)}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} \left[2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right] | \chi_s(1) \rangle$$

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r(1) | \hat{H}_{(1)}^{core} | \chi_s(1) \rangle + \sum_{j=1}^{n/2} \left[2\langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) | \chi_s(1) \rangle - \langle \chi_r(1) | \hat{K}_j(1) | \chi_s(1) \rangle \right]. \quad (2.28)$$

Substituindo f por χ_s em (2.19) e usando a expansão (2.24), obtém-se

$$\hat{J}_j(1)\chi_s(1) = \chi_s(1) \int |\phi_j|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 = \chi_s(1) \int \phi_j^*(2)\phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2$$

$$= \chi_s(1) \int \sum_{t=1}^{b} c_{tj}^* \chi_t^*(2) \sum_{u=1}^{b} c_{uj} \chi_u(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2$$

$$= \chi_s(1)\sum_{t=1}^{b}\sum_{u=1}^{b} c_{tj}^{*}c_{uj}\int \chi_t^{*}(2)\chi_u(2)\frac{1}{r_{12}}dv_2.$$

Multiplicando por χ_r^{*} e integrando sobre as coordenadas do elétron 1, obtém-se

$$\langle \chi_r(1)|\hat{J}_j|\chi_s(1)\rangle = \sum_{t=1}^{b}\sum_{u=1}^{b} c_{tj}^{*}c_{uj}\int\int \frac{\chi_r^{*}(1)\chi_s(1)\chi_t^{*}(2)\chi_u(2)}{r_{12}}dv_1dv_2$$

$$= \sum_{t=1}^{b}\sum_{u=1}^{b} c_{tj}^{*}c_{uj}(rs|tu), \tag{2.29}$$

onde a integral de repulsão de dois elétrons é definida como

$$(rs|tu) = \int\int \frac{\chi_r^{*}(1)\chi_s(1)\chi_t^{*}(2)\chi_u(2)}{r_{12}}dv_1dv_2\ . \tag{2.30}$$

Esta notação não deve ser interpretada como uma integral de recobrimento.

Similarmente, substituindo f por χ_s em (2.20) conduz a

$$\langle \chi_r(1)|\hat{K}_j(1)|\chi_s(1)\rangle = \sum_{t=1}^{b}\sum_{u=1}^{b} c_{tj}^{*}c_{uj}(ru|ts). \tag{2.31}$$

Substituindo (2.31) e (2.29) em (2.28) e mudando a ordem da somatória, encontra-se a expressão desejada para F_{rs} em termos de integrais sobre as funções de base χ

$$F_{rs} = \hat{H}_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^{b}\sum_{u=1}^{b}\sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^{*}c_{uj}\left[2(rs|tu) - (ru|ts)\right] \tag{2.32}$$

$$F_{rs} = \hat{H}_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^{b}\sum_{u=1}^{b} P_{tu}\left[(rs|tu) - \tfrac{1}{2}(ru|ts)\right] \tag{2.33}$$

$$P_{tu} \equiv 2\sum_{j=1}^{n/2} c_{ij}^{*}c_{uj}\ , \qquad t = 1, 2,..., b,\ \ u = 1, 2,..., b. \tag{2.34}$$

As quantidades P_{tu} são chamadas de elementos da matriz densidade. Substituindo a expansão (2.24) na expressão da densidade de probabilidade eletrônica, $\rho(x,y,z) = \sum_j n_j|\phi_j|^2$ (Szabo e Ostlund 1996) para uma molécula de subcamada fechada, obtém-se

$$\rho = 2\sum_{j=1}^{n/2}\phi_j^*\phi_j = 2\sum_{r=1}^{b}\sum_{s=1}^{b}\sum_{j=1}^{n/2}c_{rj}^*c_{sj}\chi_r^*\chi_s = \sum_{r=1}^{b}\sum_{s=1}^{b}P_{rs}\chi_r^*\chi_s\,. \tag{2.35}$$

Para expressar a energia HF total em termos de integrais sobre as funções de base χ, primeiro resolve (2.22) para $\sum_{i=1}^{n/2}\sum_{j=1}^{n/2}\left[2J_{ij}(1)-K_{ij}(1)\right]$ e substitui o resultado em (2.23) para obter

$$\mathrm{E}_{HF} = 2\sum_{i=1}^{n/2}\varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2}\varepsilon_i + \sum_{i=1}^{n/2}H_{ii}^{core} + V_{NN}$$

$$\mathrm{E}_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2}\varepsilon_i + \sum_{i=1}^{n/2}H_{ii}^{core} + V_{NN}\,.$$

Usando a expansão (2.24) em H_{ii}^{core}, obtém-se

$$H_{ii}^{core} = \langle\phi_i|\hat{H}^{core}|\phi_i\rangle = \sum_{r=i}^{b}\sum_{s=1}^{b}c_{ri}^*c_{si}\langle\chi_r|\hat{H}^{core}|\chi_s\rangle = \sum_{r=i}^{b}\sum_{s=1}^{b}c_{ri}^*c_{si}H_{rs}^{core}$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2}\varepsilon_i + \frac{1}{2}\sum_{r=1}^{b}\sum_{s=1}^{b}2\sum_{i=1}^{n/2}c_{ri}^*c_{si}H_{rs}^{core} + V_{NN}$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2}\varepsilon_i + \frac{1}{2}\sum_{r=1}^{b}\sum_{s=1}^{b}P_{rs}H_{rs}^{core} + V_{NN}\,. \tag{2.37}$$

No procedimento de Roothaan, quanto maior for o conjunto de funções de base χ_s, maior será o grau de flexibilidade na expansão para os SO e menor será o valor esperado da energia total. Conjunto de bases maiores diminuirão a energia HF até um determinado limite. Esse valor limite para a energia é o mais baixo que se pode obter com uma função de onda de um único determinante e é chamado de limite HF. Em princípio, qualquer número finito de funções de base levará a uma energia acima do limite HF.

Pelo princípio variacional, a energia limite HF (E_{HF}) ainda está acima da energia exata não relativística [$E_{ex}(NR)$], dada por

$$E_{ex}(NR) = E_{HF} + E_{corr}\,, \tag{2.38}$$

onde E_{corr} é a energia de correlação eletrônica, que corrige as deficiências da aproximação orbital e possui uma magnitude de 1 a 2 por cento do valor da energia total obtida. A E_{corr} pode ser obtida a partir de cálculos pós-HF, como por exemplo, através de teoria de perturbação, que será apresentada na próxima seção.

2.3 - TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE MØLLER-PLESSET DE SEGUNDA ORDEM

Com o propósito de melhorar a precisão dos resultados HF, físicos e químicos desenvolveram métodos perturbativos para tratar sistemas de muitas partículas que interagem, como por exemplo, elétrons em átomos ou em moléculas. Dentre tais métodos, tem-se a teoria de perturbação de muitos corpos. Møller e Plesset (1934) propuseram um tratamento perturbativo de átomos e moléculas onde a função de onda não perturbada é a função HF. Essa forma de teoria de perturbação ficou conhecida como método MP2. As aplicações do método MP2 a moléculas iniciaram somente em 1975 com os trabalhos de Bartlett (1981) e Hehre e colaboradores (1986).

Nesta seção, o tratamento se restringirá a moléculas de camada fechada no estado fundamental. O desenvolvimento usará SO ao invés de orbital espacial. Para os SO, as equações de HF - (2.16) e (2.17) - para o elétron *m* em uma molécula com *n* elétrons tem a forma

$$\hat{f}(m)u_i(m) = \varepsilon_i u_i(m)$$

$$\hat{f}(m) = \frac{1}{2}\nabla_m^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{m\alpha}} + \sum_{j=1}^{n}\left[\hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m)\right], \tag{2.39}$$

onde $\hat{J}_j(m)$ e $\hat{K}_j(m)$ são definidos pelas Eqs. (2.29) e (2.30) com os orbitais espaciais substituídos por SO e as integrais sobre coordenadas espaciais de um elétron substituídas pela integração sobre coordenadas espaciais e somatória sobre as coordenadas de spin daquele elétron.

O Hamiltoniano não-perturbado MP é considerado como a soma dos operadores de Fock de um elétron:

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^{n} \hat{f}(m). \tag{2.40}$$

A função de onda HF do estado fundamental Φ_0 é um determinante de Slater $|u_1, u_2, \cdots, u_n|$, que é um produto anti-simétrico de SO e, quando expandida, é a soma de *n*! termos, onde cada termo envolve uma permutação diferente dos elétrons entre os SO. Cada termo na expansão de Φ_0 é uma autofunção do $\hat{H}^0$ MP. Desde que Φ_0 é uma combinação desses *n*! termos, Φ_0 é uma autofunção de $\hat{H}^0$ com este autovalor

$$\hat{H}^0 \Phi_o = \left(\sum_{m=1}^{n} \varepsilon_m \right) \Phi_o . \tag{2.41}$$

As autofunções do Hamiltoniano não-perturbado $\hat{H}^0$ são as funções de onda de ordem zero (não-perturbada), então a função do estado fundamental HF Φ_0 é uma das funções de ordem zero. O operador Hermitiano $\hat{f}(m)$ tem um conjunto completo de autofunções, sendo elas todos os possíveis SOs da molécula; os *n* SO de energias mais baixas estão ocupados, e existe um número infinito de orbitais não ocupados (virtuais). O operador $\hat{H}^0 = \sum_{m=1}^{n} \hat{f}(m)$ é a soma dos operadores $\hat{f}(m)$. Contudo, as funções de onda devem ser anti-simétricas, então, deve-se antissimetrizar essas funções de onda de ordem zero formando determinantes de Slater. Assim, as funções de onda de ordem zero são todos os determinantes de Slater possíveis formados usando qualquer *n* do número infinito de possíveis SOs. Certamente, todos os *n* SOs escolhidos deverão ser diferentes ou o determinante será nulo.

A perturbação $\hat{H}'$ é a diferença entre o Hamiltoniano eletrônico molecular verdadeiro $\hat{H}$ e $\hat{H}^0$; $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0$. Uma vez que,

$$\hat{H} = -(1/2)\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha Z_\alpha / r_{i\alpha} + \sum_i \sum_{j>i} 1/r_{ij}$$

$$\hat{H}^0 = \sum_{m=1}^{n} \hat{f}(m)$$

e

$$\hat{f}(m) = -(1/2)\nabla_m^2 - \sum_{\alpha} Z_\alpha / r_{m\alpha} + \sum_{j=1}^{n} \left[\hat{J}(m) - \hat{K}(m)\right],$$

então,

$$\hat{H}' = \sum_{l} \sum_{m>1} \frac{1}{r_{lm}} - \sum_{m=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \left[\hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m)\right]. \tag{2.42}$$

A perturbação $\hat{H}'$ é a diferença entre as repulsões inter-eletrônicas e o potencial inter-eletrônico HF (que é um potencial médio).

A correção de primeira ordem MP E_0^1 para a energia do estado fundamental é $E_0^1 = \left\langle \psi_0^0 \middle| \hat{H}' \middle| \psi_0^0 \right\rangle = \left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H}' \middle| \Phi_0 \right\rangle$ (Levine 2009), uma vez que $\psi_0^0 = \Phi_0$. O subscrito (zero) denota o estado fundamental. Então,

$$E_0^0 + E_0^1 = \left\langle \psi_0^0 \middle| \hat{H}^0 \middle| \psi_0^0 \right\rangle + \left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H}' \middle| \Phi_0 \right\rangle$$

$$E_0^0 + E_0^1 = \left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H}^0 \middle| \Phi_0 \right\rangle + \left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H}' \middle| \Phi_0 \right\rangle$$

$$E_0^0 + E_0^1 = \left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H}^0 + \hat{H}' \middle| \Phi_0 \right\rangle = \left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H} \middle| \Phi_0 \right\rangle. \tag{2.43}$$

Porém, $\left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H} \middle| \Phi_0 \right\rangle$ é a integral variacional para a função de onda HF Φ_0 e, portanto, igual à E_{HF}. Então,

$$E_0^0 + E_0^1 = E_{HF}.$$

Para melhorar a E_{HF}, deve-se encontrar a correção de energia de segunda ordem E_0^2. Pode-se mostrar que (Levine 2009)

$$E_0^2 = \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \left\langle \psi_s^0 \middle| \hat{H}' \middle| \Phi_0 \right\rangle \right|^2}{E_0^0 - E_s^0} \tag{2.44}$$

Discutiu-se acima que as funções de onda não perturbadas ψ_s^0 são todos os possíveis determinantes de Slater formados a partir de *n* SO diferentes. Considerando que *i, j, k, l,....* denotam os SO ocupados na função HF do estado fundamental Φ_0, e que *a, b, c, d, ...* denotam os SO não ocupados (virtuais). Cada função de onda não-perturbada pode ser classificada pelo número de SO virtuais que está contém; este número é chamado de nível de excitação. Considere que Φ_i^a denota um único determinante excitado que difere de Φ_0 pela substituição de u_i pelo SO virtual u_a. Considere que Φ_{ji}^{ab} denota o determinante duplamente excitado formado a partir Φ_0 pela substituição de u_i por u_a e u_j por u_b; e assim por diante.

Considere os elementos de matriz $\left\langle \psi_s^0 \middle| \hat{H}' \middle| \Phi_0 \right\rangle$ em (2.44), onde Φ_0 é um único determinante de camada fechada. Encontra-se (Szabo e Ostlund 1996) que essa integral desaparecerá para todas ψ_s^0 simplesmente excitada, isto é, $\left\langle \Phi_i^a \middle| \hat{H}' \middle| \Phi_0 \right\rangle$=0 para todo *i* e *a*. Também, $\left\langle \psi_s^0 \middle| \hat{H}' \middle| \Phi_0 \right\rangle$ desaparecerá para todos ψ_s^0 cujo nível de excitação é três ou mais. Isso segue das regras de Condon-Slater (Levine 2009). Então, faz-se necessário considerar somente excitações duplas de ψ_s^0 para encontrar E_0^2.

A função duplamente excitada Φ_{ji}^{ab} é uma autofunção de $\hat{H}^0 = \sum_{m=1}^{n} \hat{f}(m)$ com um autovalor que difere do autovalor de Φ_0 somente pela substituição de ε_i por ε_a e ε_j por ε_b. Então, $E_o^o - E_s^0$ em (2.44) é igual $\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b$. O uso de (2.40) para $\hat{H}'$ e das regras de Condon-Slater permite calcular as integrais envolvendo Φ_{ji}^{ab}

$$E_0^2 = \sum_{s \neq 0} \frac{\left\langle \psi_s^0 \middle| \hat{H}' \middle| \Phi_0 \right\rangle \left\langle \psi_s^0 \middle| \hat{H}' \middle| \Phi_0 \right\rangle}{E_0^0 - E_s^0}$$

$$E_0^2 = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \frac{\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \middle| \hat{H}' \middle| \Phi_{ij} \right\rangle \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \middle| \hat{H}' \middle| \Phi_{ij} \right\rangle}{E_{ij}^0 - E_{ab}^0}$$

$$E_0^2 = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^{n} \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\left| \langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ji \rangle \right|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \tag{2.45}$$

onde

$$\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle \equiv \int\int u_a^*(1) u_b^*(2) r_{12}^{-1} u_i(1) u_j(2) dv_1 dv_2 . \tag{2.46}$$

As integrais sobre SOs são realmente calculadas em termos de integrais de repulsão eletrônica. As somas sobre *a*, *b*, *i*, e *j* em (2.45) provém da inclusão de todas as substituições duplas ψ_s^0 em (2.44). Fazendo a energia molecular como $E^0 + E^1 + E^2 = E_{HF} + E^2$ dá um cálculo designado como MP2, onde 2 indica a inclusão de correções de energias até segunda ordem.

Para fazer um cálculo de correlação eletrônica MP, primeiro escolhe-se um conjunto de funções de base e realiza-se um cálculo SCF para obter Φ_0, E_{HF} e orbitais virtuais. Então, calcula-se E^2 através das integrais sobre os SO em (2.45) em termos de integrais sobre as funções de base. Esse conjunto de base deve ser completo para expandir os SO. O cálculo SCF produzirá a energia HF exata e dará um número infinito de orbitais virtuais. As duas primeiras somas em (2.45) conterão um número infinito de termos. Certamente, sempre se usa um conjunto de bases incompleto, o qual produz um número finito de orbitais virtuais, e as somas em (2.45) contém somente um número finito de termos. Portanto, tem-se um erro de truncamento do conjunto de bases em adição ao truncamento da energia de perturbação MP ao nível E^2.

Em relação à eficiência computacional, truncamento de cálculos MP de qualquer ordem será de tamanho consistente (Szabo e Ostlund 1996). Entretanto, cálculos MP não são variacionais e podem produzir uma energia abaixo da energia verdadeira. Atualmente, tamanho consistente é visto como sendo mais importante que sendo variacional.

2.4 - MÉTODO *COUPLED-CLUSTER*

O Método CC para trabalhar com um sistema de partículas interagindo foi introduzido por Coester (1958) e Coester e Kümmel (1960) no contexto de estudos de núcleo atômico. Métodos CC para cálculos eletrônico-moleculares foram desenvolvidos por Čížek, Paldus, Sinanoglu, Pople, Nesbet e Bartlett e colaboradores na segunda metade do século XX.

A equação fundamental na teoria CC é

$$\psi = e^{\hat{T}}\Phi_0 , \tag{2.47}$$

onde ψ é a função de onda eletrônica molecular do estado fundamental não relativística exata, Φ_0 é a função de onda HF do estado fundamental normalizada; o operador $e^{\hat{T}}$ é definido pela seguinte expansão em série de Taylor

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + ... = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \tag{2.48}$$

e o operador *cluster* $\hat{T}$ é

$$\hat{T} = \sum_{k}^{n} \hat{T}_k \quad , \tag{2.49}$$

onde n é o número de elétrons na molécula e os operadores $\hat{T}_1$, $\hat{T}_2$, ... são definidos por

$$\hat{T}_1\Phi_0 = \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^{n} t_i^a \Phi_i^a \tag{2.50-a}$$

$$\hat{T}_2\Phi_0 = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^{n} \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \ . \tag{2.50-b}$$

$\hat{T}_1$ é o operador de excitação de uma partícula e $\hat{T}_2$ é um operador de excitação de duas partículas. Φ_i^a é um determinante de Slater excitado simplesmente com o SO ocupado u_i substituído pelo SO virtual u_a, e t_i^a é um coeficiente numérico cujo valor depende de *i* e *a* e será determinado por requerendo que a Eq. (2.47) seja satisfeita. O operador $\hat{T}_1$ converte o determinante de Slater $|u_1\, u_2 ... u_n| = \Phi_0$ em uma combinação linear de todos os determinantes

de Slater excitados simplesmente possíveis. Φ_{ij}^{ab} é um determinante de Slater com os SO ocupados u_i e u_j substituídos pelos SO virtuais u_a e u_b, respectivamente. t_{ij}^{ab} é um coeficiente numérico. Definições similares valem para $\hat{T}_3$,..., $\hat{T}_n$. Desde que não mais que n elétrons podem ser excitados a partir de n elétrons Φ_0, nenhum operador além de $\hat{T}_n$ aparecerá na Eq. (2.49). Os limites em (2.50) são escolhidos de modo a incluir todas excitações simples e duplas possíveis, sem duplicação de qualquer excitação. Por definição, quando $\hat{T}_1$ ou $\hat{T}_2$ ou ... opera em um determinante contendo ambos SO ocupados e virtuais, a soma resultante contém somente determinantes com excitações provenientes dos SO ocupados em Φ_0 e não dos SO virtuais. $\hat{T}_1^2\Phi_0 \equiv \hat{T}_1\left(\hat{T}_1\Phi_0\right)$ contém somente determinantes de Slater excitados duplamente e $\hat{T}_2^2\Phi_0$ contém somente determinantes excitados quadruplamente. Quando $\hat{T}_1$ opera em um determinante contendo somente SO virtuais, o resultado é zero, por definição.

O efeito do operador $e^{\hat{T}}$ em (2.47) é expressar ψ como uma combinação linear de determinantes de Slater que incluam Φ_0 e todas as possíveis excitações de elétrons de SO ocupados para SO virtuais. Um cálculo de interação de configuração (*Configuration Interaction,* CI) completo também expressa ψ como uma combinação linear envolvendo todas as excitações possíveis, e sabe-se que este cálculo juntamente com um CBS da a ψ exata. Então, é plausível que a Eq. (2.47) seja válida. A mistura na função de onda de determinantes de Slater com elétrons excitados a partir de SO ocupados para virtuais permite elétrons manterem-se afastados um do outro e, portanto, produzir a correlação eletrônica.

No método CC, trabalha-se com determinantes de Slater individuais ao invés de funções de estado de configuração (*Configuration State Funtion,* CSF), porém cada CSF é uma combinação linear de um ou uns poucos determinantes de Slater, e o método CC pode também ser formulado em termos de CSF.

O objetivo de cálculo CC é determinar os coeficientes t_i^a, t_{ij}^{ab}, t_{ijk}^{abc}, ... para todos *i, j, k,* ... e todos *a, b, c,* ... .Uma vez que esses coeficientes (chamados amplitudes) são encontrados, a função de onda ψ em (2.47) é conhecida.

Para aplicar o método CC duas aproximações são feitas. Primeira, ao invés de usar um CBS, usa-se um conjunto de bases finito para expressar os SOs na função de onda SCF. Portanto, estará disponível somente um numero finito de orbitais virtuais, que serão usados na formação de determinantes excitados. Segundo, ao invés de incluir todos os operadores $\hat{T}_1$, $\hat{T}_2$, ... , $\hat{T}_n$ aproxima-se o operador $\hat{T}$ incluindo somente alguns desses operadores. A teoria mostra (Wilson 1984) que a contribuição mais importante para $\hat{T}$ é feita por $\hat{T}_2$. A aproximação $\hat{T} \approx \hat{T}_2$ fornece:

$$\psi_{CCD} = e^{\hat{T}_2}\Phi_0 \ . \tag{2.51}$$

Inclusão de somente $\hat{T}_2$ dá uma aproximação chamada método CC com excitações duplas (CC *with Double Excitations,* CCD). Desde que $e^{\hat{T}_2} = 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \ldots$, a função de onda ψ_{CCD} contém determinantes com substituições duplas, quádruplas, sêxtuplas e assim por diante. O tratamento de substituições quádruplas no método CCD é somente aproximado. As excitações quádruplas CCD são produzidas pelo operador $\frac{1}{2}\hat{T}_2^2$, e então os coeficientes dos determinantes substituídos quadruplamente são determinados como produtos dos coeficientes dos determinantes substituídos duplamente. A aproximação CCD dos coeficientes dos determinantes substituídos quadruplamente mostrou ser precisa.

São necessárias equações para determinar as amplitudes CCD. Substituindo (2.47) na equação de Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$ resulta

$$\hat{H}e^{\hat{T}}\Phi_0 = Ee^{\hat{T}}\Phi_0 \tag{2.52}$$

Multiplicando por Φ_0^* e integrando, dá

$$\left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H} \middle| e^{\hat{T}} \Phi_0 \right\rangle = E \left\langle \Phi_0 \middle| e^{\hat{T}} \Phi_0 \right\rangle \tag{2.53}$$

Tem-se que

$$e^{\hat{T}} \Phi_0 = \left(1 + \hat{T} + \ldots\right) \Phi_0 = \Phi_0 + \hat{T}\Phi_0 + \frac{1}{2}\hat{T}^2 \Phi_0 + \ldots \tag{2.54}$$

Desde que $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \ldots + \hat{T}_n$, as funções $\hat{T}\Phi_0$, $\frac{1}{2}\hat{T}^2\Phi_0$, a assim por diante, contém somente determinantes de Slater com pelo menos um orbital ocupado substituído por um orbital virtual. Por causa da ortogonalidade dos SOs, todos tais determinantes de Slater excitados são ortogonais a Φ_0. Portanto

$$\left\langle \Phi_0 \middle| e^{\hat{T}} \Phi_0 \right\rangle = \left\langle \Phi_0 \middle| \Phi_0 \right\rangle = 1 \tag{2.55}$$

e

$$\left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H} \middle| e^{\hat{T}} \Phi_0 \right\rangle = E \left\langle \Phi_0 \middle| e^{\hat{T}} \Phi_0 \right\rangle = E \left\langle \Phi_0 \middle| \Phi_0 \right\rangle = E \ . \tag{2.56}$$

Multiplicando a equação de Schrödinger (2.52) por Φ_{ij}^{ab*} e integrando obtém-se

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \middle| \hat{H} \middle| e^{\hat{T}} \Phi_0 \right\rangle = E \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \middle| e^{\hat{T}} \Phi_0 \right\rangle \tag{2.57}$$

Uso de (2.56) para eliminar *E* da Eq. (2.57) obtêm-se

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \middle| \hat{H} \middle| e^{\hat{T}} \Phi_0 \right\rangle = \left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H} \middle| e^{\hat{T}} \Phi_0 \right\rangle \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \middle| e^{\hat{T}} \Phi_0 \right\rangle \ . \tag{2.58}$$

Até agora, o tratamento é exato. Agora, considerando a aproximação CCD ($\hat{T} \approx \hat{T}_2$), as Eqs. (2.56) e (2.57) tornam-se

$$E_{CCD} = \left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H} \middle| e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \right\rangle \tag{2.59}$$

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \middle| \hat{H} \middle| e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \right\rangle = \left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H} \middle| e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \right\rangle \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \middle| e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \right\rangle , \tag{2.60}$$

desde que estas equações são aproximadas, a energia exata E foi substituída pela energia CCD, E_{CCD} . Também, os coeficientes t_{ij}^{ab} (produzidos quando $e^{\hat{T}^2}$ opera em Φ_0) nessas equações são aproximados. Resolvendo as integrais, encontra-se

$$\begin{aligned}\left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H} \middle| e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \right\rangle &= \left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H} \middle| \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \ldots\right) \Phi_0 \right\rangle \\ &= \left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H} \middle| \Phi_0 \right\rangle + \left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H} \middle| \hat{T}_2 \Phi_0 \right\rangle + 0 \\ &= E_{HF} + \left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H} \middle| \hat{T}_2 \Phi_0 \right\rangle \end{aligned} \tag{2.61}$$

onde E_{HF} é a energia HF. A integral $\left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H} \middle| \hat{T}_2^2 \Phi_0 \right\rangle$ e integrais similares com potências mais altas de $\hat{T}_2$ desaparecem porque $\hat{T}_2^2 \Phi_0$ contêm somente determinantes excitados quadruplamente; então, $\hat{T}_2^2 \Phi_0$ difere de Φ_0 por quatro SOs, e as regras de Condon-Slater (Levine 2009) mostram que os elementos de matriz de $\hat{H}$ entre determinantes de Slater diferindo por quatro SOs são zero. Uso similar das regras de Condon-Slater fornece (Levine 2009)

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \middle| \hat{H} \middle| e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \right\rangle = \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \middle| \hat{H} \middle| \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2\right) \Phi_0 \right\rangle . \tag{2.62}$$

Utilizando também a ortogonalidade de determinantes de Slater diferentes dá

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \middle| e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \right\rangle = \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \middle| \hat{T}_2 \Phi_0 \right\rangle . \tag{2.63}$$

Substituindo os dois resultados encontrados acima em (2.60), tem-se

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \middle| \hat{H} \middle| \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2\right) \Phi_0 \right\rangle = \left(E_{HF} + \left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H} \middle| \hat{T}_2 \Phi_0 \right\rangle\right) \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \middle| \hat{T}_2 \Phi_0 \right\rangle , \tag{2.64}$$

onde $i = 1, \ldots, n\text{-}1$; $j = i+1, \ldots, n$; $a = n+1, \ldots$; $b = a+1, \ldots$.

A seguir, usa-se a definição (2.50-b) de $\hat{T}_2$ para eliminar $\hat{T}_2$ de (2.64). $\hat{T}_2 \Phi_0$ é uma soma múltipla envolvendo $t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$, e $\hat{T}_2^2 \Phi_0 \equiv \hat{T}_2 \left(\hat{T}_2 \Phi_0\right)$ é uma soma múltipla envolvendo $t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \Phi_{ijkl}^{abcd}$.

Para cada incógnita t_{ij}^{ab}, existe uma equação em (2.64), tal que o número de equações é igual ao número de incógnitas. Após substituir $\hat{T}_2\Phi_0$ e $\hat{T}_2^2\Phi_0$ por essas somas múltiplas, expressam-se as integrais resultantes envolvendo determinantes de Slater em termos de integrais sobre os SOs por usando as regras de Condon-Slater; as integrais sobre os SO são então expressas em termos de integrais sobre as funções de base. O resultado líquido é um conjunto de equações não lineares simultâneas para as amplitudes de incógnitas t_{ij}^{ab}, cuja forma é do tipo (Carsky e Urban 1980)

$$\sum_{s=1}^{m} a_{rs}x_s + \sum_{t=2}^{m}\sum_{s=1}^{t-1} b_{rst}x_s x_t + c_r = 0\,, \qquad r = 1, 2, \ldots, m, \tag{2.65}$$

onde x_1 , x_2 , ... x_m são as incógnitas t_{ij}^{ab} , as quantidades a_{rs} , b_{rst} e c_r são constantes que envolvem energias orbitais e integrais de repulsão eletrônica sobre as funções de base e *m* é o número de amplitudes incógnitas t_{ij}^{ab}. O conjunto de equações (2.65) é resolvido iterativamente, partindo com uma estimativa inicial para os *x*'s por negligenciando muitos termos de (2.65). Uma vez conhecidos os *x* (isto é, os t_{ij}^{ab}), a função de onda é conhecida de (2.51) e a energia é encontrada a partir de (2.59).

O próximo passo para melhorar o método CCD é incluir o operador $\hat{T}_1$ e considerar $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ em $e^{\hat{T}}$. Isto resulta no método CC com excitações simples e duplos (*CC with Single and Double Excitations*, CCSD). Com $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$ obtêm-se o método CC com excitações simples, duplas e triplas (*CC with Single, Double and Perturbative Triple Excitations,* CCSDT). Cálculos CCSDT dão resultados muito precisos para energias de correlação, mas demandam muito tempo computacional e são viáveis somente para moléculas pequenas com conjuntos de bases pequenos. Várias formas aproximadas de CCSDT têm sido desenvolvidas e são designadas como CCSD(T), CCSDT-1 e CCSD+T(CCSD). A forma mais

utilizada dessas três é CCSD(T), onde o termo que envolve triplas excitações é resolvido utilizando teoria de perturbação.

2.5 - TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Os métodos *ab initio* descritos anteriormente todos partem da aproximação HF, onde as equações HF são resolvidas para obter os SO, que por sua vez são usados para construir funções de estado. Apesar de serem amplamente usados em Química Quântica, eles tem suas limitações, em particular a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjuntos de base grandes para moléculas contendo muitos átomos.

Uma alternativa aos métodos *ab initio* é a DFT. Deve-se ressaltar que sua popularidade tem crescido na última década. Em contraste com os métodos que usam funções de estado, a DFT começa com o conceito de densidade de probabilidade eletrônica. Uma razão para a popularidade crescente é que a DFT, que também considera a correlação eletrônica, demanda menos tempo computacional que, por exemplo, os métodos MP2 e CC. Pode-se usá-la em cálculos de moléculas de 100 ou mais átomos num tempo significativamente menor que os correspondentes obtidos com métodos *ab initio* correlacionados.

A idéia básica da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade de probabilidade eletrônica, ρ (Borman 1990; Ziegler 1990). Para um sistema de n elétrons, $\rho(\boldsymbol{r})$ denota a densidade eletrônica total em um ponto particular do espaço $\boldsymbol{r}$. A energia eletrônica E é dita ser um funcional da densidade eletrônica, denotada por $E[\rho]$, no sentido que para uma dada função $\rho(\boldsymbol{r})$, existe uma única energia correspondente.

O conceito de um funcional da densidade para a energia era a base de alguns modelos aproximados tal como o método de Thomas-Fermi (Fermi 1927; Thomas 1927) e o método $X\alpha$ (Slater 1950). Contudo, apenas em 1964 deu-se uma prova formal de que a energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas

pela densidade eletrônica (Hohenberg e Kohn 1964). Infelizmente, o teorema de Hohenberg-Kohn não diz a forma da dependência do funcional de energia com a densidade eletrônica: ele apenas confirma que tal funcional existe. O passo seguinte para o desenvolvimento da DFT veio com a determinação de um conjunto de equações de um elétron derivadas, a partir das quais, em teoria, a densidade eletrônica ρ pode ser determinada. O presente estudo está focado exclusivamente em sistemas que elétrons emparelhados têm o mesmo orbital espacial.

Kohn e Sham (KS) mostraram que a energia eletrônica do estado fundamental exata, E, de um sistema com n elétrons pode ser escrita como

$$E[\rho] = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\int \psi_i^*(\boldsymbol{r}_1)\nabla_1^2\psi_i(\boldsymbol{r}_1)d\boldsymbol{r}_1 - \sum_{I=1}^{N}\frac{Z_I}{r_{I1}}\rho(\boldsymbol{r}_1)d(\boldsymbol{r}_1) + \frac{1}{2}\int\frac{\rho(\boldsymbol{r}_1)\rho(\boldsymbol{r}_2)}{\boldsymbol{r}_{12}}d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 + E_{XC}[\rho], \quad (2.66)$$

onde os orbitais espaciais de um elétron $\psi_i(i = 1,2,...,n)$ são os orbitais KS que são soluções das equações dadas a seguir. A densidade de carga do estado fundamental exata ρ num ponto $\boldsymbol{r}$ é dada por

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{i}=1}^{\boldsymbol{n}}\left|\psi_{\boldsymbol{i}}(\boldsymbol{r})\right|^2, \quad (2.67)$$

onde a soma é sobre todos os orbitais KS ocupados e é conhecida uma vez que estes orbitais tenham sido determinados. O primeiro termo na Eq. (2.66) representa a energia cinética dos elétrons; o segundo termo representa a atração elétron-núcleo com a soma sobre todos os N núcleos com índice I e número atômico Z_I; o terceiro termo representa a interação Coulombiana entre a distribuição de carga total (somada sobre todos os orbitais) em $\boldsymbol{r}_1$ e $\boldsymbol{r}_2$; o último termo é a energia de correlação de troca do sistema, que é também um funcional da densidade e considera todas as interações elétron-elétron não clássicas. O termo E_{XC} é o único que não se sabe como obtê-lo exatamente. Embora o teorema de Hohenberg-Khon afirme que E e portanto E_{XC} devem ser funcionais da densidade eletrônica, não se conhece a forma analítica exata do último e, então, utilizam-se de formas aproximadas para E_{XC}.

Obtêm-se os orbitais KS através da solução das equações de KS, que podem ser derivadas aplicando o princípio variacional a energia eletrônica $E[\rho]$ com a densidade eletrônica dada pela Eq. (2.67). As equações de KS para os orbitais de um elétron $\psi_i(r_1)$ tem a forma

$$-\frac{1}{2}\nabla_1^2\psi_i(r_1)-\sum_{I=1}^{N}\frac{Z_I}{r_{I1}}\psi_i(r_1)+\int\frac{\rho(r_2)}{r_{12}}d\boldsymbol{r_2}\psi_i(r_1)+V_{XC}(r_1)\psi_i(r_1)=\varepsilon_i\psi_i(r_1), \tag{2.68}$$

onde ε_i são as energias orbitais KS e o potencial de correlação de troca, V_{XC}, é o funcional derivado da energia de correlação de troca (Parr e Yang 1989)

$$V_{XC}[\rho]=\frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho} \tag{2.69}$$

Se E_{XC} é conhecido, então, pode-se obter V_{XC}. A importância dos orbitais KS é que eles permitem o cálculo de ρ a partir da Eq. (2.67).

Resolvem-se as equações de KS de uma maneira autoconsistente. Inicialmente, utiliza-se uma densidade de carga ρ. Usando alguma forma aproximada, que é fixada durante todas as iterações, para a dependência funcional de E_{XC} com ρ, a seguir, calcula-se V_{XC} como uma função de $\boldsymbol{r}$. Então, resolvem-se o conjunto de equações de KS para obter um conjunto inicial de orbitais KS. Usa-se este conjunto de orbitais para calcular uma densidade melhorada a partir da Eq. (2.67), repete-se o processo até que a densidade e a energia de correlação de troca tenham convergido dentro de alguma tolerância. Então, calcula-se a energia eletrônica a partir da Eq. (2.66).

Os orbitais KS em cada iteração podem ser calculados numericamente ou podem ser expressos em termos de um conjunto de funções de base; no último caso, resolvem-se as equações de KS para encontrar os coeficientes na expansão do conjunto de bases. Como no método HFR, podem-se usar uma variedade de funções de base e a experiência obtida em cálculos HFR pode ser útil na escolha de conjuntos de base DFT. O tempo computacional

requerido para um cálculo DFT é proporcional à terceira potência do número de funções de base.

Desenvolveram-se vários esquemas diferentes para obter formas aproximativas para o funcional da energia de correlação de troca. A principal fonte de erro na DFT normalmente surge a partir da natureza aproximativa de E_{XC}. Na aproximação de densidade local (*Local Density Approximation*, LDA), este é

$$E_{XC} = \int \rho(\boldsymbol{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\boldsymbol{r})] d\boldsymbol{r} \ , \tag{2.70}$$

onde $\varepsilon_{XC}[\rho(\boldsymbol{r})]$ é a energia de correlação de troca por elétron num gás eletrônico homogêneo de densidade constante. Em um gás eletrônico homogêneo hipotético, um número infinito de elétrons viaja através de um espaço de volume infinito no qual existe uma distribuição de cargas positivas uniforme e contínua para manter a neutralidade elétrica. Obviamente esta expressão para a energia de correlação de troca é uma aproximação porque nem carga positiva nem carga negativa são uniformemente distribuídas em moléculas. Para considerar a não homogeneidade da densidade eletrônica, uma correção não local envolvendo o gradiente de ρ é muitas vezes adicionada a Eq. (2.70).

Para moléculas com camada aberta e geometria molecular perto da dissociação, a aproximação de densidade de spin local (*Local-Spin-Density Aproximation*, LSDA) dá melhores resultados que a LDA. Enquanto que na LDA, elétrons com spins opostos emparelhados um com o outro tem o mesmo orbital KS espacial, a LSDA permite tais elétrons terem diferentes orbitais KS espaciais.

A LDA e LSDA baseiam-se no modelo de gás de elétron uniforme, que é apropriado para um sistema em que ρ varia pouco com a posição. O integrando na expressão para E_{xc}^{LDA} em (2.70) é uma função somente de ρ, e o integrando de E_{xc}^{LSDA} é um funcional somente de ρ^{α} e ρ^{β}. Funcionais que vão além da LSDA têm como objetivo corrigir a LSDA para a

variação da densidade eletrônica com a posição. Eles fazem isso incluindo os gradientes de ρ^{α} e ρ^{β} no integrando. Portanto,

$$E_{xc}^{GGA}\left[\rho^{\alpha},\rho^{\beta}\right]=\int f\left(\rho^{\alpha}(\boldsymbol{r}),\rho^{\beta}(\boldsymbol{r}),\nabla\rho^{\alpha}(\boldsymbol{r}),\nabla\rho^{\beta}(\boldsymbol{r})\right)d\boldsymbol{r}\,, \tag{2.71}$$

onde f é alguma função das densidades de spin e de seus gradientes. As letras GGA significam aproximação do gradiente generalizado (*Generalized-Gradient Approximation*, GGA). E_{xc}^{GGA} é usualmente separado em partes de troca e de correlação, as quais são modeladas separadamente

$$E_{xc}^{GGA}=E_{x}^{GGA}+E_{c}^{GGA}. \tag{2.72}$$

Alguns funcionais de troca E_x de gradiente generalizado comumente usados são os de Perdew e Wang (1986), denotado por PW86, e o de Becke (1988), denotado por B. A forma explícita para o funcional de troca B (E_x^B) é

$$E_{x}^{B}=E_{x}^{LSDA}-b\sum_{\sigma=\alpha,\beta}\int\frac{\left(\rho^{\sigma}\right)^{4/3}\chi_{\sigma}^{2}}{1+6b\chi_{\sigma}senh^{-1}\chi_{\sigma}}d\boldsymbol{r}\,, \tag{2.73}$$

onde $\chi_{\sigma}\equiv\left|\nabla\rho^{\sigma}\right|/\left(\rho^{\sigma}\right)^{4/3}$, $senh^{-1}x=\ln\left[x+\left(x^{2}+1\right)^{1/2}\right]$, b é um parâmetro empírico cujo valor é 0,0042 a.u., e foi determinado ajustando energias de troca HF conhecidas (que são próximas as energias de troca de KS) de vários átomos e

$$E_{x}^{LSDA}=-\frac{3}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3}\int\left[\left(\rho^{\sigma}\right)^{4/3}+\left(\rho^{\beta}\right)^{4/3}\right]d\boldsymbol{r}\ . \tag{2.74}$$

Funcionais de correlação de gradiente generalizado E_c comumente usados incluem o de Lee-Yang-Parr (LYP) e o de Perdew (1986) P86. Os funcionais de troca B e de correlação P86 formam o funcional não híbrido largamente usado BP86.

Funcionais de troca-correlação híbridos também são comumente usados. Um funcional híbrido mistura junto o funcional de energia de troca com funcionais de troca e correlação de

gradiente generalizado. Por exemplo, o popular funcional híbrido B3LYP (onde o 3 indica um funcional de três parâmetros) é definido por

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{exato} + a_x E_x^B + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} , \qquad (2.75)$$

onde E_x^{exato} (que as vezes é denotado por E_x^{HF}, desde que este usa uma definição de HF para E_x) é dado por $-\frac{1}{4}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\left\langle \psi_i(1)\psi_j(2)\middle| 1/r_{12} \middle|\psi_j(1)\psi_i(2)\right\rangle$, E_c^{VWN} representa o funcional energia de correlação dado por Vosko, Wilk e Nusair (1989), e onde os valores dos parâmetros $a_o = 0{,}20$, $a_x = 0{,}72$ e $a_c = 0{,}81$ foram ajustados de modo a darem boas energias de atomização molecular.

2.6 - A TRANSFORMAÇÃO DOUGLAS-KROLL

Segundo Pyykkö (1988a e 1988b) os efeitos relativísticos podem ser formalmente entendidos como todos os efeitos na estrutura eletrônica e propriedades de átomos ou moléculas que resultam da redução da velocidade da luz a partir de um valor infinito para seu valor finito. Em Química Quântica isto implica na substituição da equação Schrödinger não relativística pela equação relativística de Dirac.

Um método de desacoplar as componentes pequena e grande das funções de onda Dirac-Hartree-Fock (DHF) é dado pelo método Douglas-Kroll (Douglas e Kroll 1974; Jansen e Hess 1989). Primeiro apresentado por Douglas e Kroll em 1974, este método começa com uma transformação Foldy-Wouthoysen de primeira ordem realizada no espaço dos momentos. O Hamiltoniano no espaço dos momentos é

$$\hat{h}_D = \hat{h} + \hat{V}_x \qquad (2.76)$$

$$\hat{h} = \alpha.p + \beta m , \qquad (2.77)$$

onde *p* é o operador momento, *m* a massa do elétron e α e β as matrizes de Dirac.

A ação do potencial externo, $\hat{V}_x$, em um vetor estado no espaço dos momentos, $\phi(p)$, é dada pela expressão

$$\hat{V}_x\phi(p) = \int V(p,p')\phi(p')d^3p'. \tag{2.79}$$

O operador unitário usado na transformação de primeira ordem é construído utilizando as autosoluções no espaço dos momentos de uma partícula livre do Hamiltoniano de Dirac associado com autovalores de energia positivos

$$\hat{E}_p = \left(p^2 + m^2\right)^{1/2} \tag{2.80}$$

O operador unitário resultante é dado por (Kellog 1996)

$$\hat{U} = \left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p}\right)^{1/2}\left[1 + \beta\left(\frac{\alpha.p}{\hat{E}_p + m}\right)\right] \tag{2.81}$$

Quando este operador unitário é aplicado ao Hamiltoniano de uma partícula, o resultado é dado por

$$\hat{U}\hat{h}_D\hat{U}^\dagger = \beta\hat{E}_p + \hat{\varepsilon} + \hat{O} = \hat{h}_D^{'} \tag{2.82}$$

com $\hat{\varepsilon}$ e $\hat{O}$ dados, respectivamente, por

$$\hat{\varepsilon} = \left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p}\right)^{1/2}\left(\hat{V}_x + \frac{\alpha.p}{\hat{E}_p + m}\hat{V}_x\frac{\alpha.p}{\hat{E}_p + m}\right)\left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p}\right)^{1/2} \tag{2.83}$$

$$\hat{O} = \beta\left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p}\right)^{1/2}\left[\frac{\alpha.p}{\hat{E}_p + m}, \hat{V}_x\right] \tag{2.84}$$

O uso das definições

$$\hat{A}_p = \left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p}\right)^{1/2} \tag{2.85}$$

$$\hat{R}_p = \frac{\alpha.p}{\hat{E}_p + m} \tag{2.86}$$

produzem expressões mais compactas para os operadores par e impar (Kellog 1996)

$$\hat{\varepsilon} = \hat{A}_p\left(\hat{V}_x + \hat{R}_p\hat{V}\,\hat{R}_p\right)\hat{A}p \tag{2.87}$$

$$\hat{O} = \beta \hat{A}_p [\hat{R}_p, \hat{V}_x] \tag{2.88}$$

A partir deste ponto, Douglas e Kroll propuseram o uso de uma segunda transformação unitária, da forma

$$\hat{U}' = \left(1 + \hat{W}_1^2\right)^{1/2} + \hat{W}_1 \tag{2.89}$$

onde $\hat{W}_1$ é anti-Hermitiano, e é selecionado de modo que, no Hamiltoniano transformado resultante

$$\hat{U}\hat{h}_D\hat{U}^\dagger = \beta\hat{E}_p - [\beta\hat{E}_p, \hat{W}_1] + \hat{\varepsilon} + \hat{O} + \frac{1}{2}[\beta\hat{E}_p, \hat{W}_1^2]_+ - \hat{W}_1\beta\hat{E}_p\hat{W}_1 + [\hat{W}_1, \hat{O}] + [\hat{W}_1, \hat{\varepsilon}] + ... \tag{2.90}$$

o termo $\hat{O}$ é exatamente cancelado pelo termo $[\beta\hat{E}_p, \hat{W}_1]$. Esta condição é totalmente satisfeita se $\hat{W}_1$ obedece a equação

$$[\hat{W}_1, \hat{E}_p]_+ = \beta\hat{O} \tag{2.91}$$

porque o operador $\hat{O}$ é linear em $\hat{V}_x$, um operador integral, $\hat{W}_1$ deve ser expresso em termos do seu *kernel*

$$\hat{W}_1(p, p') = \beta \frac{\hat{O}}{\hat{E}_{p'} + \hat{E}_p} \ . \tag{2.92}$$

Usando a forma funcional de $\hat{O}$, uma expressão mais explícita para o operador anti-Hermitiano $\hat{W}_1(p, p')$, pode ser obtida

$$\hat{W}_1(p, p') = A_{p'}A_P\left(R_p - R'_p\right)\frac{V_x(p, p')}{\hat{E}_{p'} + \hat{E}_p} \tag{2.93}$$

Esta transformação remove todos os acoplamentos das metades superior e inferior da função de onda transformada para primeira ordem em V_x. Douglas e Kroll sugeriram que separação adicional, para ordens arbitrárias no potencial externo foram possíveis com a aplicação repetida da transformação de enésima ordem

$$\hat{U}_n = \left(1 + \hat{W}_n\right)^{1/2} + \hat{W}_n , \tag{2.94}$$

onde $\hat{W}_n$ é, novamente, um operador anti-Hermitiano linear no potencial externo. Separação de segunda ordem no potencial externo representa na prática um procedimento final, uma vez que transformações de ordem superior tornam-se extremamente complicadas. Além disso, contribuições de ordem superior seriam importantes somente para o tratamento exato dos elétrons associados a estados de energias mais baixos, e então tratamento de ordem superior não afetariam substancialmente a descrição da estrutura eletrônica de valência. O bloco grande do Hamiltoniano de uma partícula que tem sido desacoplado para segunda ordem em V_x é dada por (Kellog 1996)

$$\hat{h}''_D = \hat{E}_p + \hat{\varepsilon}_1 + \frac{1}{2}\left([\hat{E}_p, \hat{W}_1^2]_+ + \hat{W}_1 \hat{E}_p \hat{W}_1\right). \tag{2.95}$$

O Hamiltoniano de uma partícula resultante pode ser empregado em conjunção com o operador de repulsão intereletrônica de Coulomb para definir o Hamiltoniano multieletrônico:

$$\hat{H} = \sum_i^{N_e} \hat{h}''_D + \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N-\varepsilon} \frac{1}{r_{ij}} \tag{2.96}$$

que é frequentemente conhecido como Hamiltoniano DK e extensivamente discutido e testado por Hess e colaboradores (Hess 1985; Jansen e Hess 1989; Kellö e colaboradores 1996). Funções de onda moleculares podem ser obtidas com o Hamiltoniano DK da mesma forma que soluções são obtidas no caso não relativístico, e investigações de sistemas contendo átomos pesados por meio de métodos de estruturas eletrônicas DK têm dado resultados encorajadores quando comparados com resultados totalmente relativísticos (Collins e colaboradores 1995).

No Capítulo 3 as funções de base e bases mais usadas na literatura são apresentadas.

Capítulo 3

FUNÇÕES DE BASE E BASES

3.1 - INTRODUÇÃO

Originalmente, utilizavam-se em cálculos atômicos métodos de integração numérica para resolver as equações HF. As funções radiais resultantes dessas equações eram tabeladas para vários valores de r. Em 1951, Roothaan propôs representar os orbitais HF como uma combinação linear de um conjunto completo de funções conhecidas, chamadas funções de base. A partir de então, com o desenvolvimento do método HFR e com o crescente número de aplicações deste método, tem havido uma grande procura por funções de base que melhor descrevam as propriedades físicas e químicas de sistemas moleculares. A escolha da base é fundamental em cálculos HFR. As bases são denominadas de acordo com o tipo de função de base, com o número de funções usadas na expansão e com as características destas funções, sendo estas características associadas aos parâmetros a serem otimizados.

Neste capítulo são apresentadas as funções de bases e bases mais encontradas na literatura. São discutidas as funções do tipo Slater e Gaussianas e suas vantagens e desvantagens. É feita uma discussão a respeito do número de funções utilizadas para a representação dos orbitais atômicos. As funções de polarização e difusa, presentes em alguns conjuntos de bases, são discutidas devido sua importância na descrição dos elétrons que participam efetivamente da ligação química. O método ICGHF é apresentado pois tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases de funções tipo Gaussianas e Slater para vários sistemas atômicos e moléculas

3.2 - ORBITAIS HIDROGENÓIDES

Inicialmente, utilizaram-se como funções de átomos multieletrônicos as soluções exatas da equação de Schrödinger não relativística do átomo de hidrogênio. A forma geral desses orbitais é

$$g_{\mathrm{n,l,m}}(r,\theta,\phi) = R_{\mathrm{n,l}}(r)Y_{\mathrm{l}}^{\mathrm{m}}(\theta,\phi), \tag{3.1}$$

onde $R_{\mathrm{nl}}(r)$ é uma função radial e $Y_{\mathrm{l}}^{\mathrm{m}}(\theta,\phi)$ são os harmônicos esféricos. A função radial tem a seguinte forma

$$R_{\mathrm{n,l}}(r)=\left[\left(\frac{2Z}{\mathrm{n}a_0}\right)^3\frac{(\mathrm{n}-\mathrm{l}-1)!}{2\mathrm{n}(\mathrm{n}+\mathrm{l})!}\right]^{\frac{1}{2}}e^{\frac{-\alpha r}{2}}(\alpha r)^{\mathrm{l}}L_{\mathrm{n}-\mathrm{l}-1}^{2\mathrm{l}+1}(\alpha r), \tag{3.2}$$

onde Z é o número atômico; $a_0=h^2/me^2$ é o raio de Bohr ; n, l, m são os números quânticos principal, angular e magnético, respectivamente; $L_{\mathrm{n}-\mathrm{l}-1}^{2\mathrm{n}+\mathrm{l}}(\alpha r)$ são os polinômios associados de Laguerre, $Y_{\mathrm{l}}^{\mathrm{m}}(\theta,\phi)=N_{\mathrm{l,m}}P_{\mathrm{l}}^{\mathrm{n}}(\cos\theta)e^{i\mathrm{m}\phi}$, onde $P_{\mathrm{l}}^{\mathrm{n}}(\cos\theta)$ são os polinômios associados de Legendre e α é uma constante que vale $(2Z/\mathrm{n}a_0)$.

No modelo de partículas independentes, os orbitais hidrogenóides são funções de um elétron e possuem parte discreta (dependem de n, l e m) e parte continua (dependem de r, θ e ϕ). Cálculos atômicos utilizando esses orbitais geram integrais que são difíceis de serem calculadas devido à complexidade do polinômio de Laguerre, isto é, apesar das bases serem ortogonais a convergência é lenta em cálculos SCF e a situação computacional piora a medida que o número quântico aumenta.

3.3 - FUNÇÕES TIPO SLATER

Apesar dos orbitais hidrogenóides constituírem uma excelente aproximação de um orbital em um sistema multieletrônico, a função radial (3.2) é complexa e cresce rapidamente com n. Slater em 1930 propôs uma forma analítica mais simples para a parte radial desses orbitais

$$R_{\mathrm{n}}(r)=Nr^{\mathrm{n}-1}e^{-\zeta r}, \tag{3.3}$$

onde N é um constante de normalização. O parâmetro ζ é o expoente orbital que é dado por

$$\zeta=\frac{Z-S}{\mathrm{n}}, \tag{3.4}$$

onde Z é carga nuclear e S é uma constante de blindagem. Os expoentes ζ são números positivos e determinam as características dos orbitais. Para $\zeta > 1$, tem-se uma representação aproximada dos orbitais contraídos, que são os orbitais cuja distribuição da densidade de probabilidade se encontra próxima ao núcleo. Para $0 < \zeta < 1$ tem-se uma representação dos orbitais difusos, onde a densidade de probabilidade é significativa para regiões afastadas do núcleo.

Ao fazer o produto da parte radial proposta por Slater com os harmônicos esféricos, obtém-se as STF

$$\phi_{\mathrm{n,l,m}}(r,\theta,\phi) = \frac{[2\zeta]^{\mathrm{n}+1/2}}{[(2\mathrm{n}!)]^{1/2}} r^{\mathrm{n}-1} e^{-\zeta r} Y_{\mathrm{l}}^{\mathrm{m}}(\theta,\phi) \,. \tag{3.5}$$

As STF diferem dos orbitais hidrogenóides quanto ao número de nós, apresentam uma parte discreta (n,l,m) e uma parte contínua (r,θ,ϕ). A parte contínua não constitui um conjunto completo, já a parte discreta forma um conjunto completo. Estas funções não são mutuamente ortogonais, exceto quando duas STF possuem valores diferentes de l, devido aos harmônicos esféricos.

Cálculo atômico não relativístico que considera o núcleo puntiforme tem como solução uma função de onda total com a forma de um “bico” (*cusp*) na região do núcleo, uma vez que a energia potencial na origem vai para infinito, e decai assintoticamete para zero de forma rápida. Como as STF também formam um “bico” na origem e decaem para zero com o aumento de *r*, verifica-se que STF são apropriadas para calcular propriedades físicas e químicas de átomos e, portanto, são freqüentemente usadas em cálculos atômicos SCF. Porém, em cálculos moleculares SCF, integrais multicêntricas envolvendo STF são de difíceis soluções e em tais casos utilizam-se GTF.

3.4 - FUNÇÕES TIPO GAUSSIANAS

As GTF são definidas como

$$\phi_{\mathrm{n,lm}}(r,\theta,\phi) = Nr^{\mathrm{n}-1}e^{-\zeta r^2}Y_{\mathrm{l}}^{\mathrm{m}}(\theta,\phi)\,, \tag{3.6}$$

onde N é uma constante de normalização e ζ é um parâmetro que pode ser determinado variacionalmente. As GTF apresentam certa deficiência na descrição de regiões próximas e afastadas do núcleo, portanto, faz-se necessário aumentar o número de GTF em relação ao número de STF para representar a função de um elétron precisamente. Apesar de serem necessárias mais GTF para alcançar a mesma precisão que STF em cálculos atômicos e moleculares, a maior rapidez dos cálculos de integrais multicêntricas envolvendo GTF compensa. Sabe-se que o produto de duas GTF de centros diferentes é equivalente a uma GTF centrada em um único ponto.

Como no processo SCF, o número de coeficientes da expansão contribui significativamente no tempo computacional, em geral utilizam GTF contraídas em cálculos moleculares, a saber:

$$\chi_r = \sum_u d_{ur} g_u\,, \tag{3.7}$$

onde as Gaussianas centradas no mesmo átomo, os g_u, tem as mesmas coordenadas, mas diferentes ζ. Os coeficientes d_{ur} são determinados durante os cálculos. Em (3.7), χ_r é chamada de função Gaussiana contraída (*Contracted* GTF, CGTF) e as g_u são as Gaussianas primitivas. Usando CGTF em vez de primitivas, reduz-se o número de coeficientes variacionais a serem determinados. Isto representa uma grande economia de tempo computacional com um pequeno prejuízo na precisão se os coeficientes de contração d_{ur} são escolhidos criteriosamente. Pode-se ainda escolher CGTF de modo a se assemelharem a qualquer função desejada, geralmente como STF, ou seja, em um conjunto de CGTF, os coeficientes de contração são ajustados de modo a representarem uma STF. Também, podem-

se construir funções de base Gaussianas contraídas, a partir de conjuntos estendidos de GTF gerados em cálculos atômicos SCF e, então, usá-las em cálculos moleculares.

3.5 - CONJUNTO DE BASES MÍNIMO

O conjunto de bases mínimo, também conhecido como *single-zeta*, usa uma única função para representar cada orbital atômico ocupado com números quânticos n e l. Por exemplo, para o H e He tem-se apenas uma única função para representar o orbital 1s, do Li até o Ne tem-se 5 funções para representar os orbitais 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Como essa base é pequena ela não proporciona bons resultados quantitativos, mas fornecem informações interessantes a respeito da ligação química.

Para um conjunto de base mínimo, deve-se ter uma função de base precisa, de modo que se possa compensar o número reduzido de funções utilizadas em cálculos atômicos e moleculares. Como os resultados de inúmeras propriedades físicas obtidas com bases mínimas não são satisfatórios, bases maiores foram propostas.

3.6 – CONJUNTOS DE BASES DUPLA ZETA E ESTENDIDO

Como o conjunto de bases mínimo tem flexibilidade variacional limitada, uma alternativa é aumentar o número de funções de base. Pode-se representar cada orbital atômico ou molecular como uma combinação linear de duas funções de base e, assim, melhorar os resultados de algumas propriedades físicas e químicas de átomos e moléculas.

Para se obter melhores resultados para as energias atômicas, deve-se aumentar o tamanho do conjunto de bases, e qualquer conjunto de bases maior que o de qualidade dupla zeta é denominado base estendida. Essas bases podem descrever precisamente os orbitais, pois impõem menos restrições à localização dos elétrons no espaço, de modo que a precisão

dos resultados obtidos pode compensar o aumento do tempo computacional. Como exemplo do uso da bases estendidas, destaca-se o famoso trabalho de Clementi e Roetti (1974).

3.7 - BASES DE VALÊNCIA

Bases de valência são aquelas formadas somente pelos orbitais da camada de valência de cada átomo que participa da formação da molécula. As bases de valência podem ser empregadas de forma conveniente em cálculos moleculares, uma vez que as camadas mais internas dos átomos são pouco afetadas na formação de moléculas. Os orbitais de valência são os maiores responsáveis pelas mudanças ocorridas nas funções moleculares em relação às funções atômicas.

3.8 - BASE DE VALÊNCIA SEPARADA

Como mencionado anteriormente os orbitais atômicos da camada interna contribuem pouco para as propriedades físicas e químicas associadas às ligações químicas. Portanto, em geral, descrevem-se esses orbitais por uma única função que é uma combinação linear de Gaussianas primitivas.

Para uma melhor descrição dos orbitais de valência, divide-se a região de cada orbital de valência em duas partes; a parte interna é descrita por uma Gaussiana contraída, enquanto a parte externa e descrita por uma ou mais Gaussianas primitivas. Os conjuntos de bases de valência separada mais conhecidos são: 4-31G, 6-21G, 6-31G e 6-311G. Por exemplo, a base 4-31G consiste de 2 funções para H e He, 9 funções para o Li até o Ne, 13 funções para o Na até o Ar, ..., etc. A base 4-31G é formada por uma função contraída a partir de quatro primitivas que descreve os orbitais da camada interna, de uma função contraída a partir de três primitivas que descreve a parte interna dos orbitais de valência e de uma função primitiva que descreve a parte externa dos orbitais de valência. A interpretação dos demais conjuntos é análoga. Para a base 6-311G uma GTF primitiva foi acrescentada ao conjunto 6-31G para

melhorar a descrição da parte externa dos orbitais de valência. Os expoentes orbitais e os coeficientes de contração destes conjuntos de bases são determinados a partir de cálculos SCF que minimizam a energia HF total do estado fundamental de um átomo.

3.9 - FUNÇÕES DE POLARIZAÇÃO

A adição de funções de polarização a um conjunto de bases atômica permite uma melhor descrição dos elétrons nos orbitais, uma vez que através dessas funções se consegue uma descrição das deformações sofridas pelos orbitais atômicos que participam de uma ligação química.

O orbital atômico (ou molecular) é a região do espaço em que está concentrada a maior densidade de probabilidade de encontrar elétron, porém existe certa probabilidade eletrônica em cada ponto do espaço, sendo que para regiões afastadas do núcleo a densidade de probabilidade de encontrar o elétron é pequena. Mesmo para átomos no estado fundamental; orbitais desocupados possuem densidade de probabilidade eletrônica diferente de zero.

Com o objetivo de aumentar a precisão dos resultados obtidos em cálculos moleculares, devem-se adicionar funções que representam alguns desses orbitais (orbitais de estados excitados), chamadas funções de polarização. Quando se pretende realizar cálculos moleculares, recomenda-se adicionar funções de polarização as bases atômicas previamente otimizadas. Com essas funções adicionadas à base, podem-se obter bons resultados de propriedades físicas e químicas, a saber: energia de dissociação, momentos dipolares, etc.

Dentre os conjuntos de bases com funções de polarização mais utilizados em cálculos moleculares destacam-se: STO-3G*, 3-21G*,6-31G*,6-31G**,6-311G**. Os conjuntos de bases 6-31G** e 6-311G** são formados pela adição de funções de polarização aos conjuntos de bases de valência separada 6-31G e 6-311G, respectivamente. A presença de um asterisco (*) indica que funções de polarização de simetria d foram adicionadas aos átomos pesados, e a

presença de dois asteriscos (**) indica que além das funções de polarização de simetria d, adiciou-se também uma função de polarização de simetria p aos átomos de hidrogênio.

3.10 - FUNÇÕES DIFUSAS

As funções difusas permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados. Utilizam-se estas funções para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas a longas distâncias. As funções difusas são mais usadas para átomos metálicos em seu estado neutro, com o propósito de descrever satisfatoriamente os complexos metálicos, uma vez que átomos metálicos possuem orbitais de simetria d, que têm característica difusa, ou seja, possuem regiões de densidades eletrônicas significativas afastadas do núcleo.

Os conjuntos 3-21+G; 6-31+G* são formados a partir dos conjuntos 3-21G e 6-31G* pela adição de quatro funções altamente difusas (s, p_x, p_y, p_z) em cada átomo pesado. Os conjuntos 3-21++G e 6-31++G* também incluem uma função s altamente difusa em cada átomo de hidrogênio.

Nossos conjuntos de bases ADZP e ATZP (Camiletti e colaboradores 2009), que incluem funções difusas, foram utilizados para calcular polarizabilidade de dipolo de algumas moléculas.

3.11 - BASES IGUALMENTE TEMPERADAS

Em 1967, mostrou-se que é preferível melhorar uma base pela adição de funções extras que pela otimização de expoente (Cade e Huo 1967). O conceito de base igualmente temperada foi proposto por Ruedenberg e colaboradores (1973), o qual consiste de uma função exponencial pura multiplicada por uma função harmônica esférica sólida [$r^{l}\ Y_{l}^{m}(\theta,\phi)$]. Portanto, uma função de base igualmente temperada é definida como

$$\phi_{k,\mathrm{l},\mathrm{m}} = N_{\mathrm{l}}(\zeta_k)e^{\zeta_k r^p} r^{\mathrm{l}} Y_{\mathrm{l}}^{\mathrm{m}}(\theta,\phi), \tag{3.8}$$

onde $N_{\mathrm{l}}(\zeta_k)$ é uma constante de normalização, *p* é igual a l para as STF e 2 para as GTF. O nome 'igualmente temperada' provém da fórmula utilizada na determinação dos expoentes

$$\zeta_k = \alpha\beta^{k-1}, \qquad k = 1, 2, ..., K, \tag{3.9}$$

onde α e β são parâmetros variacionais (diferentes parâmetros para diferentes simetrias) e *K* é o número de funções de base para cada simetria atômica. Os ζ_k escolhidos formam uma progressão geométrica $\alpha, \alpha\beta, \alpha\beta^2, ...$.

A Eq. (3.9) foi originalmente proposta por Reeves (1963), porém foi extensivamente utilizada por Ruedenberg e colaboradores (1973) e Rafenetti e Ruedenberg (1973) em cálculos atômicos e moleculares.

Segundo Diercksen e Wilson (1983), as principais vantagens da utilização de bases igualmente temperadas são:

- ✓ Apenas dois parâmetros (α e β) por simetria atômica são otimizados.
- ✓ O conjunto de base se aproxima de um conjunto completo no limite $\alpha \to 0$, $\beta \to 1$ e $k \to \infty$.
- ✓ Para $\beta > 1$, as funções de base em geral são linearmente independentes.

Posteriormente, propôs-se a construção de conjunto de bases universal igualmente temperado com o objetivo de transferir integrais de um cálculo molecular para outro. Este tipo de conjunto foi introduzido por Silver e colaboradores (1978), que geraram bases para todos os átomos de H até Sr.

3.12 - BASES BEM TEMPERADAS

Com o propósito de obter uma melhor precisão com um conjunto de bases menor que um igualmente temperado, Huzinaga e Klobukowski (1985) propuseram uma generalização da Eq. (3.9),

$$\zeta_k = \alpha\beta^{k-1}\left[1+\gamma\left(\frac{\alpha}{k}\right)^{\delta}\right], \qquad k = 1, 2, 3,..., K, \tag{3.10}$$

onde $\delta > 0$ e $\beta \neq 1$. Os parâmetros γ e δ controlam os desvios dos ζ_k da série geométrica, principalmente para os últimos termos da série. Na fórmula acima α, β, γ e δ são quatro parâmetros a serem otimizados através de um cálculo SCF para cada átomo individualmente, isto é, para cada átomo um único conjunto de expoentes é compartilhado pelas simetrias s, p, d e f. Bases geradas com a fórmula (3.10) passaram a se chamar bem temperadas.

Huzinaga e colaboradores (1985) utilizaram a Eq. (3.10) em vários sistemas atômicos e esses cálculos indicaram que bases bem temperadas evitam problemas de dependência linear e rapidamente convergem para o mínimo de energia. Partridge (1987 e 1989) desenvolveu conjunto de bases de GTF totalmente otimizadas para átomos da primeira e segunda filas da tabela periódica e para alguns íons.

3.13 - MÉTODO COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK MELHORADO

Mohallem e colaboradores (1986) desenvolveram o método GCHF, que tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases de funções tipo GTFs e STFs para vários sistemas atômicos e moléculas (da Silva e Trsic 1996; Jorge e Martins 1998; Jorge e Fantin 1999; Jorge e Franco 2000; Mohallem e colaboradores 1986; Jorge e Muniz 1999; Jorge e Aboud Hosn 2001).

Jorge e de Castro (1999) introduziram uma modificação no método GCHF, que resultou em melhoramento da energia HF atômica sem adição de novas funções de base. Nesta

aproximação, o novo espaço da coordenadora geradora, Ω_k, é discretizado para cada simetria s, p, d e f em três seqüências aritméticas independentes,

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{\min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1,\ldots,I \\ \Omega'_{\min} + (k-1)\Delta\Omega', & k = I+1,\ldots,L \\ \Omega''_{\min} + (k-1)\Delta\Omega'', & k = L+1,\ldots,K \end{cases} . \tag{3.11}$$

Tal procedimento foi denominado método IGCHF. Agora, para um dado valor de *K*, o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria com o uso da Eq. (3.11) é três vezes maior que do método GCHF original. Jorge e de Castro (1999) denominaram os conjuntos de bases gerados pelo método IGCHF de triplamente otimizados.

Deve-se observar que o uso da Eq. (3.11) faz com que uma malha de pontos de discretização $\{\Omega_k\}$ não seja mais igualmente espaçada, visto que agora usam-se três seqüências aritméticas independentes para gerar os expoentes das funções de base de cada simetria.

No Capítulo 4, apresenta-se o conjunto de bases DZP para os átomos de K-Kr, que foi gerado a partir do método IGCHF, e resultados de várias propriedades atômicas e moleculares calculadas a partir desse conjunto (Camiletti e colaboradores 2008).

Capítulo 4

CONJUNTO DE BASES GAUSSIANAS DE QUALIDADE DUPLA ZETA PARA OS ÁTOMOS DE K ATÉ Kr: APLICAÇÕES EM CÁLCULOS DFT DE PROPRIEDADES MOLECULARES

4.1 - INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é estender o conjunto de bases DZP (Canal Neto e colaboradores 2005) para os átomos da terceira linha (K-Kr). Combinado com átomos mais leves usando o mesmo conjunto de bases, isso aumenta o número de compostos inorgânicos e organometálicos que podem ser manuseados eficientemente pelos métodos de química quântica modernos. Energia de dissociação do estado vibracional fundamental (D_0), parâmetros geométricos, frequência vibracional harmônica (ω_e) e momento de dipolo elétrico (μ_e) foram calculados. Em adição, utilizando o método DFT-GIAO, calcularam-se constante de blindagem isotrópica (σ) e deslocamento químico (δ) NMR do ^{57}Fe e ^{77}Se em alguns complexos de metais de transição da primeira linha. Efeitos relativísticos não foram considerados, porque estão além do escopo da presente investigação.

4.2 - DETERMINAÇÃO DO CONJUNTO DE BASES

O conjunto de bases DZP para K até Kr foi obtido de maneira similar àquela previamente empregada para construir o conjunto de bases DZP (Canal Neto e colaboradores 2005) para H, He e átomos da primeira e segunda linhas. Inicialmente, os expoentes s, p e d dos átomos (K-Kr) foram gerados com o método IGCHF (Jorge e de Castro 1999) e, então, com o objetivo de melhorar as energias HF totais eles foram totalmente otimizados. A seguir, usando o esquema de contração segmentada, CGBS foram construídos. Finalmente, funções de polarização foram determinadas a partir de cálculos atômicos correlacionados de camada aberta restrita MP2 (*Restrict Open-Shell* MP2, ROMP2).

4.2.1 - Conjunto de Bases Gaussianas Contraídas para os Átomos de K-Kr

Antes de descrever a sistemática usada para obter os parâmetros do conjunto de bases, é necessário discutir os orbitais de valência dos átomos da terceira linha da tabela periódica. As camadas internas são 1s, 2s, 2p, 3s e 3p. Para potássio e cálcio, somente 4s está ocupado

nos estados fundamentais atômicos. No entanto, como já sabido para Li, Be, Na e Mg, os orbitais p de valência desempenham um papel importante em suas características químicas, então, escolhemos classificar 4p como orbital de valência. Para os metais de transição (Sc-Zn) e os átomos da terceira linha do grupo principal (Ga-Kr), por outro lado, orbitais 3d estão ocupados nos estados fundamentais e esses claramente tem de ser tratados como orbitais de valência. Eles foram incorporados no conjunto de bases. Em adição, para Sc-Zn, enquanto alguma valência pode sem dúvida ser descrita usando somente funções 4s e 3d, parece que funções 4p são também necessárias, particularmente para números de coordenação altos. Nós portanto mantivemos funções 4p para todos os átomos Sc-Zn.

Para cada átomo da terceira linha, realizamos vários testes para verificar qual esquema de contração segmentada conduzia a menor perda da energia HF total quando comparada com a correspondente obtida com o conjunto não contraído, então, decidimos pelas seguintes bases DZ (Camiletti e colaboradores 2008):

a) K e Ca – nossas bases totalmente otimizadas (15s12p) foram contraídas para [8s6p], através dos esquemas de contração (61211211/521211) e (62111211/711111), respectivamente;

b) Sc-Kr – nossas bases totalmente otimizadas (15s12p5d) foram contraídas para [8s6p2d], utilizando os seguintes esquemas de contração {61112211/421311/41} para Sc, V, Cr, Fe; {61112211/711111/41} para Ti; {62112111/611211/41} para Mn; {61121211/421311/41} para Co; {62111211/421311/41} para Ni e Zn; {42221211/421311/41} para Cu; {61211211/511311/41} para Ga-Br; e {61211211/611211/41} para Kr.

As energias totais de estados selecionados foram minimizadas com o programa ATOM-SCF (Chakravorty e colaboradores 1989), o qual foi modificado para introduzir o método IGCHF (Jorge e de Castro 1999) e para otimizar cada expoente das simetrias s, p e d. Este programa usa o procedimento RO SCF. Para K-Kr, os expoentes para os orbitais

atômicos interno e de valência foram otimizados para dar a menor energia ROHF (*Restricted Open-Shell Hartree-Fock*) para os estados fundamentais, a saber: K (^{2}S), Ca (^{1}S), Sc (^{2}D), Ti (^{3}F), V (^{4}F), Cr (^{7}S), Mn (^{6}S), Fe (^{5}D), Co (^{4}F), Ni (^{3}F), Cu (^{2}S), Zn (^{1}S), Ga (^{2}P), Ge (^{3}P), As (^{4}S), Se (^{3}P), Br (^{2}P) e Kr (^{1}S). Então, coeficientes de contração otimizados para os esquemas mostrados acima foram calculados com o código ATOM-SCF (Chakrasvorty e colaboradores 1989).

4.2.2 - Funções de Polarização para K-Kr

A inclusão de funções de polarização no conjunto de bases DZ do H, He e dos elementos da primeira e segunda linhas geralmente leva a um melhoramento significativo em cálculos de propriedades moleculares, e não há razão para acreditar que melhoramentos similares em propriedades obtidas com o conjunto DZ para K-Kr não seriam notadas. Com isso em mente construímos o conjunto de bases DZP para os átomos da terceira linha.

O conjunto DZP foi obtido a partir da representação DZ acima pela adição de funções de número quântico angular mais alto que o requerido para o átomo no estado fundamental. Então, escolheram-se 1d para K e Ca e 1f para Sc até Kr. Os expoentes radiais associados com as funções de polarização adicionadas a cada átomo foram determinados usando o critério de energia ROMP2 mínima. O teorema variacional não se aplica a energia de perturbação de segunda ordem, desde que esta não é um valor esperado do Hamiltoniano. Entretanto, prática computacional tem sugerido que energia MP2 aproxima-se de um valor limite por cima quando o tamanho do conjunto de bases é aumentado (Binkley e Pople 1975). Nossos cálculos foram realizados usando o caroço congelado para a aproximação de correlação eletrônica e o programa Gaussian 03 (Frisch e colaboradores 2003). Tratamento especial foi necessário para K, uma vez que a aproximação de caroço congelado implica em nenhuma correlação eletrônica no estado fundamental atômico. Neste caso, o expoente d foi escolhido a partir da otimização da energia ROMP2 da molécula de K_2 considerando r_e = 3.9051 Å.

Finalmente, para cada elemento, do potássio até o zinco, os dois expoentes GTF para descrever o orbital de valência 4p foram reotimizados simultaneamente com uma função de polarização ao nível ROMP2 com o propósito de construir conjuntos de bases apropriados para realizar cálculos correlacionados.

O conjunto de bases DZP para os átomos da terceira linha (Camiletti e colaboradores em 2008) deve ser usado em conjunção com as representações DZP correspondentes do H e dos elementos da primeira e segunda linhas.

Sabe-se que para cálculos confiáveis de blindagem nuclear há a necessidade de flexibilizar a base nas regiões externa do caroço e interna de valência (Helgaker e colaboradores 1999; Gauss 1993). Conjuntos de bases com orbitais do caroço muito contraídos, tais como os conjuntos de bases de correlação consistente (Dunning 1989, Woon e Dunning 1993) têm pouca flexibilidade na região do caroço e seus desempenhos são pobres em cálculos de constantes de blindagem nuclear. Com isto em mente, temos construído os conjuntos de bases XZP para os átomos de H até o Ar com maior flexibilidade na região do caroço, isto é, usamos duas funções para descrever cada orbital da camada interna. Uma conseqüência direta desta flexibilidade no caroço é que de Oliveira e Jorge (2008-a) recentemente usaram com sucesso a seqüência hierárquica de conjuntos de bases XZP (X=D, T, e Q) (Canal Neto e colaboradores 2005; Barbieri e colaboradores 2006) para calcular constantes de blindagem magnética nuclear isotrópica e anisotrópica de dezesseis moléculas contendo H e/ou átomos da primeira e segunda linhas.

Como nossos conjuntos de bases DZP (Camiletti e colaboradores 2008) para K-Kr tem duas GTF para descrever cada orbital interno, este é levemente maior que os conjuntos de bases 6-31G* (Rassolov e colaboradores 1998) e cc-pVDZ (Wilson e colaboradores 1999). Por outro lado, o número de primitivas GTF usadas para gerar 6-31G* é maior que o nosso conjunto, o que consequentemente em cálculos moleculares aumenta o número de integrais de dois elétrons a serem calculadas e o custo computacional. O conjunto DZP tem seis GTF

primitivas a mais que o conjunto cc-pVDZ. O esforço computacional do procedimento HF é dominado pelo cálculo de integrais e contrações gerais requerem um código especial para este propósito. Neste caso, programas designados para contrações segmentadas podem ser muito ineficientes. Isto não é tão diferente para cálculos MP2, desde que o passo HF precedente necessário para moléculas de tamanho médio pode ser mais dispendioso que um tratamento MP2 simples, e HF torna-se o verdadeiro gargalo. Recordamos que os conjuntos de bases cc-pVXZ foram construídos a partir de esquemas de contração geral. Os conjuntos de bases DZP e DZP-SHA (Schäfer e colaboradores 1992) têm tamanhos similares e o número de primitivas de ambos é igual.

4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, o conjunto de bases DZP construídos para os átomos de K até Kr foi usado para calcular energia de dissociação, parâmetros geométricos, freqüência vibracional harmônica e momento de dipolo elétrico das vinte e sete moléculas exibidas nas Tabelas 4.1 e 4.2. Para $Fe(CO)_5$, $Fe(C_5H_5)_2$, $(CH_3)_2Se$, H_2Se e CSe_2, blindagens NMR do ^{57}Fe e ^{77}Se foram também avaliadas (ver Tabela 4.4). O programa Gaussian 03 (Frisch e colaboradores 2003) foi usado nos cálculos de funções de onda moleculares DFT. Nesses cálculos, o método híbrido de três parâmetros de Becke (1993) juntamente com o funcional de correlação LYP (Lee e colaboradores 1988) (B3LYP), e o funcional de troca de Becke (1988) combinado com o funcional de correlação de Pardew (1986) (BP86) foram empregados.

Inicialmente, cada modelo (funcional/conjunto de bases) mostrado na Tabela 4.1 foi usado para determinar a geometria de equilíbrio de uma dada molécula e, então, a partir desses parâmetros, energia de dissociação de equilíbrio, ω_e e μ_e foram calculados. Para comparar com blindagens NMR reportadas na literatura, comprimentos de ligações na fase gasosa (Lide 1994; Haaland 1979) para $Fe(CO)_5$ e ferroceno foram usados. Para $Fe(C_5H_5)_2$, foi mostrado experimentalmente que a conformação D_{5h} eclipsada é ligeiramente mais estável

na fase gasosa (Haaland 1979) e nós iremos basear nossas análises nessa conformação. Por outro lado, para os compostos de selênio, geometrias otimizadas ao nível B3LYP/DZP foram usadas. Em todos os cálculos envolvendo os conjuntos de bases DZP-SHA (Schäfer e colaboradores 1992) e DZP, GTFs harmônicas esféricas foram empregadas. É importante dizer que o conjunto de bases 6-31G* (Rassolov e colaboradores 1998) e cc-pVDZ (Wilson e colaboradores 1999) foram gerados para átomos de K a Zn e Ga a Kr, respectivamente. Nas próximas subseções, moléculas cujo processo SCF a um dado nível de teoria não converge, não foi considerada nos cálculos de médias.

4.3.1 - Energia de Dissociação

Energias de dissociação do estado vibracional fundamental (D_0) calculada (Camiletti e colaboradores 2008) e experimental (Lide 1994) para dezessete moléculas diatômicas contendo pelo menos um átomo da terceira linha são apresentadas na Tabela 4.1. D_0 difere da energia de dissociação de equilíbrio pela energia vibracional de ponto zero.

Tabela 4.1: Energia de dissociação (D_0), comprimento de ligação (r_e), frequência vibracional harmônica (ω_e) e momento de dipolo (μ_e) calculado e experimental para os estados fundamentais de algumas moléculas diatômicas.

Molécula	Método	Conjunto de Bases	D_0 (kJ/mol)	r_e (Å)	ω_e (cm^{-1})	μ_e (D)
KF ($^1\Sigma^+$)	Expt,[a]		497,5 ± 2,5	2,1716	426,26	8,585
	BP86	DZP[b]	438,1	2,2772	408,24	9,056
		6-31G**[c]	415,2	2,1827	443,50	7,004
		DZP-SHA[d]	372,5	2,2815	391,02	7,687
		QZVP[e]	500,0	2,1817	416,65	8,211
	B3LYP	DZP[b]	421,0	2,2666	422,41	9,340
		6-31G**[c]	391,2	2,1743	458,02	7,437
		DZP-SHA[d]	348,9	2,2649	407,87	8,310
		QZVP[e]	478,1	2,1870	421,01	8,435
KBr ($^1\Sigma^+$)	Expt,[a]		379,9 ± 0,8	2,8208	213	10,628
	BP86	DZP[b]	354,4	2,9240	211	10,845
		DZP-SHA[d]	336,2	2,9210	207	10,773
		QZVP[e]	380,4	2,8418	213	10,340
	B3LYP	DZP[b]	346,3	2,9221	215	10,943
		DZP-SHA[d]	327,6	2,9209	210	10,873
		QZVP[e]	370,8	2,8545	213	10,512
TiO ($^3\Delta_1$)	Expt,[a]		672,4 ± 9,2	1,620	1009,02	-
	BP86	DZP[b]	794,4	1,617	1042,00	3,1520
		6-31G**[c]	798,8	1,609	1064,64	2,6458
		DZP-SHA[d]	782,6	1,622	1038,05	3,2015
		QZVP[e]	793,0	1,619	1011,31	3,3230

Tabela 4.1: Continuação.

Molécula	Método	Conjunto de Bases	D_0 (kJ/mol)	r_e (Å)	ω_e (cm^{-1})	μ_e (D)
TiO ($^3\Delta_1$)	B3LYP	DZP[b]	681,1	1,609	1071,01	3,4823
		6-31G**[c]	682,7	1,601	1094,95	2,9483
		DZP-SHA[d]	664,5	1,613	1070,08	3,5217
		QZVP[e]	684,8	1,611	1038,74	3,6520
VO ($^4\Sigma^-$)	Expt,[a]		626,8 ± 18,8	1,5893	1011,3	-
	BP86	DZP[b]	752,7	1,5832	1056,9	3,1489
		6-31G**[c]	756,1	1,5784	1078,6	2,6253
		DZP-SHA[d]	741,3	1,5883	1051,0	3,0668
		QZVP[e]	757,0	1,5859	1019,4	3,2473
	B3LYP	DZP[b]	645,5	1,5763	1078,4	3,5030
		6-31G**[c]	614,5	1,5709	1103,7	2,9357
		DZP-SHA[d]	603,3	1,5805	1075,2	3,4082
		QZVP[e]	630,3	1,5798	1037,9	3,6372
CrO ($^5\Pi$)	Expt,[a]		461 ± 9	1,615	898,4	-
	BP86	DZP[b]	491	1,606	947,3	4,1146
		6-31G**[c]	667	1,590	999,7	3,0451
		DZP-SHA[d]	512	1,609	960,3	3,2643
		QZVP[e]	506	1,608	927,9	3,5206
	B3LYP	DZP[b]	397	1,610	876,3	4,6109
		6-31G**[c]	559	1,592	976,1	3,4692
		DZP-SHA[d]	414	1,612	905,6	3,7428
		QZVP[e]	418	1,614	875,2	4,1518
NiH ($^2\Delta_{5/2}$)	Expt,[a]		252,3 ± 8	1,476	1926,6	-
	BP86	DZP[b]	281,7	1,447	1988,4	1,7915
		6-31G**[c]	261,0	1,435	2035,0	1,7165
		DZP-SHA[d]	284,2	1,447	2020,4	1,7828
		QZVP[e]	279,2	1,467	1964,0	2,1225
	B3LYP	DZP[b]	243,3	1,454	1940,2	2,0415
		6-31G**[c]	244,9	1,457	1864,7	1,7058
		DZP-SHA[d]	245,2	1,453	1976,3	2,0196
		QZVP[e]	263,7	1,474	1921,2	2,4639
CuH ($^1\Sigma^+$)	Expt,[a]		227 ± 8	1,4626	1941,26	-
	BP86	DZP[b]	289	1,4645	1918,46	2,1295
		6-31G**[c]	332	1,4150	2145,96	2,1095
		DZP-SHA[d]	294	1,4575	1952,60	2,0813
		QZVP[e]	272	1,4713	1918,73	2,2806
	B3LYP	DZP[b]	263	1,4751	1878,57	2,4648
		6-31G**[c]	269	1,4134	2149,62	2,3642
		DZP-SHA[d]	267	1,4674	1905,73	2,4015
		QZVP[e]	251	1,4817	1870,12	2,6419
CuF ($^1\Sigma^+$)	Expt,[a]		413,4±13	1,7449	622,7	5,77
	BP86	DZP[b]	411,7	1,7628	626,5	4,86
		6-31G**[c]	548,8	1,6606	768,3	3,29
		DZP-SHA[d]	431,6	1,7324	658,9	4,10
		QZVP[e]	416,2	1,7591	611,1	4,55
	B3LYP	DZP[b]	372,8	1,7702	620,2	5,34
		6-31G**[c]	461,8	1,6655	769,4	3,77
		DZP-SHA[d]	386,1	1,7405	652,7	4,64
		QZVP[e]	387,5	1,7715	601,2	5,13
CuCl ($^1\Sigma^+$)	Expt,[a]		377,8 ± 7,5	2,0512	415,29	-
	BP86	DZP[b]	371,7	2,0803	408,65	5,1247
		6-31G**[c]	443,1	1,9945	465,03	4,2591
		DZP-SHA[d]	378,0	2,0649	420,84	4,4241
		QZVP[e]	358,0	2,0606	411,43	4,4012
	B3LYP	DZP[b]	343,5	2,1012	395,11	5,5830
		6-31G**[c]	371,5	2,0093	459,33	4,6955
		DZP-SHA[d]	346,7	2,0846	407,73	4,8879
		QZVP[e]	337,7	2,0867	394,84	4,9586

Tabela 4.1: Continuação.

Molécula	Método	Conjunto de Bases	D_0 (kJ/mol)	r_e (Å)	ω_e (cm^{-1})	μ_e (D)
Cu_2 ($^1\Sigma^+_g$)	Expt,[a]		176,52 ±2,38	2,22	264,55	-
	BP86	DZP[b]	219,61	2,23	269,84	0,0000
		6-31G**[c]		†		
		DZP-SHA[d]	253,27	2,18	297,21	0,0000
		QZVP[e]	200,48	2,24	259,48	0,0000
	B3LYP	DZP[b]	188,58	2,26	250,49	0,0000
		6-31G**[c]	213,17	2,02	402,31	0,0000
		DZP-SHA[d]	213,46	2,22	274,62	0,0000
		QZVP[e]	174,03	2,28	239,52	0,0000
CuBr ($^1\Sigma^+$)	Expt,[a]		331 ± 25	2,1734	314,8	-
	BP86	DZP[b]	326	2,2124	302,9	4,8425
		DZP-SHA[d]	353	2,1873	319,6	4,2967
		QZVP[e]	327	2,1916	309,7	4,1863
	B3LYP	DZP[b]	300	2,2299	293,5	5,2848
		DZP-SHA[d]	324	2,2086	307,8	4,7641
		QZVP[e]	308	2,2169	296,6	4,7532
GaF ($^1\Sigma^+$)	Expt,[a]		577 ± 14,6	1,7744	622,2	-
	BP86	DZP[b]	598	1,7959	606,0	2,057
		cc-pVDZ[f]	591	1,8134	622,9	1,910
		DZP-SHA[d]	598	1,8003	628,3	1,753
		QZVP[e]	602	1,8064	593,3	2,277
	B3LYP	DZP[b]	574	1,7863	623,0	2,247
		cc-pVDZ[f]	565	1,8022	638,5	2,089
		DZP-SHA[d]	573	1,7890	645,6	1,926
		QZVP[e]	580	1,7974	605,7	2,421
GaCl ($^1\Sigma^+$)	Expt,[a]		481 ± 13	2,2017	365,67	-
	BP86	DZP[b]	475	2,2381	346,89	2,721
		cc-pVDZ[f]	465	2,2606	350,58	2,431
		DZP-SHA[d]	469	2,2489	357,19	2,190
		QZVP[e]	471	2,2384	347,11	2,431
	B3LYP	DZP[b]	457	2,2385	348,19	2,919
		cc-pVDZ[f]	447	2,2597	351,46	2,601
		DZP-SHA[d]	450	2,2464	359,27	2,328
		QZVP[e]	454	2,2404	347,26	2,630
GeO ($^1\Sigma^+$)	Expt,[a]		659,4 ± 12,6	1,6246	986,49	3,282
	BP86	DZP[b]	690,5	1,6466	943,05	2,983
		cc-pVDZ[f]	679,3	1,6612	937,24	2,742
		DZP-SHA[d]	690,9	1,6528	949,82	2,705
		QZVP[e]	704,1	1,6441	954,93	3,162
	B3LYP	DZP[b]	633,7	1,6298	992,91	3,279
		cc-pVDZ[f]	620,1	1,6439	981,66	3,014
		DZP-SHA[d]	633,0	1,6359	996,84	2,977
		QZVP[e]	651,1	1,6291	1000,55	3,457
GeS ($^1\Sigma^+$)	Expt,[a]		534 ± 3	2,0121	575,8	2,20
	BP86	DZP[b]	569	2,0431	549,5	2,13
		cc-pVDZ[f]	564	2,0529	550,3	1,98
		DZP-SHA[d]	568	2,0573	553,7	1,93
		QZVP[e]	573	2,0372	555,5	2,04
	B3LYP	DZP[b]	531	2,0307	568,8	2,32
		cc-pVDZ[f]	527	2,0399	569,5	2,13
		DZP-SHA[d]	531	2,0341	573,6	2,06
		QZVP[e]	538	2,0260	573,1	2,23
AsN ($^1\Sigma^+$)	Expt,[a]		489 ± 2	-	1068,54	-
	BP86	DZP[b]	517	1,6303	1066,55	2,6885
		cc-pVDZ[f]	512	1,6382	1057,03	2,5411
		DZP-SHA[d]	518	1,6336	1066,09	2,5923
		QZVP[e]	536	1,6259	1081,67	2,8951
	B3LYP	DZP[b]	452	1,6121	1130,45	2,8903
		cc-pVDZ[f]	446	1,6197	1128,46	2,7183
		DZP-SHA[d]	452	1,6154	1128,65	2,7746
		QZVP[e]	474	1,6093	1140,22	3,1112

Tabela 4.1: Continuação.

Molécula	Método	Conjunto de Bases	D_0 (kJ/mol)	r_e (Å)	ω_e (cm^{-1})	μ_e (D)
SiSe ($^1\Sigma^+$)	Expt,[a]		538 ± 13	2,0583	580,0	-
	BP86	DZP[b]	548	2,1015	554,3	1,271
		cc-pVDZ[f]	549	2,1041	555,1	1,189
		DZP-SHA[d]	554	2,0955	559,2	1,144
		QZVP[e]	558	2,0860	558,2	1,309
	B3LYP	DZP[b]	513	2,0869	572,9	1,438
		cc-pVDZ[f]	516	2,0894	568,5	1,358
		DZP-SHA[d]	522	2,0807	578,1	1,320
		QZVP[e]	527	2,0724	575,4	1,506

[a]Lide (1994).
[b]Conjuntos de bases gerados por Canal Neto e colaboradores (2005) e Camiletti e colaboradores (2008).
[c]Conjuntos de bases gerados por Hehre e colaboradores (1972) e Rassolov e colaboradores (1998).
[d]Conjunto de bases gerado por Schäfer e colaboradores (1992).
[e]Conjunto de bases gerado por Weigend e colaboradores (2003).
[f]Conjuntos de bases gerados por Dunning (1989), Woon e Dunning (1993) e Wilson e colaboradores (1999).
[†]A Convergência falhou no processo de otimização de geometria.

Uma breve olhada na Tabela 4.1 oferece algumas tendências gerais. A concordância entre as energias de dissociação teórica e experimental piora para moléculas contendo metais de transição; o maior desvio é 206 kJ/mol para CrO (BP86/6-31G**), mas o pior resultado teórico (BP86/6-31G**) é para CuH, onde a concordância com o experimento é de 53,7%. Por outro lado, para moléculas contendo átomos do grupo principal da terceira linha, o maior erro (43 kJ/mol) ocorre para AsN (B3LYP/cc-pVDZ). Para qualquer molécula, verifica-se que para um dado conjunto de bases, a energia de dissociação BP86 é sempre maior que a correspondente obtida com B3LYP. Exceto para o NiH, as energias de dissociações BP86/DZP estão em melhor concordância com os dados experimentais que as BP86/6-31G**. Os erros das energias de dissociações B3LYP/DZP são sempre menores que aqueles calculados com o modelo B3LYP/cc-pVDZ. Em adição, comparação com valores experimentais mostram que em geral as energias de dissociações B3LYP e BP86/DZP são mais próximas e mais distantes dos valores experimentais que aquelas computadas com os modelos B3LYP/6-31G** e BP86/cc-pVDZ, respectivamente.

Para os compostos de metais de transição e alcalinos, os desvios percentuais absolutos médios entre os resultados obtidos com BP86 (B3LYP)/DZP e 6-31G** das energias de dissociação experimentais correspondentes são 12,21 (8,74) e 25,05 (11,30) %,

respectivamente. Para as últimas seis diatômicas mostradas na Tabela 4.1, os desvios percentuais absolutos médios entre os valores experimentais e as energias de dissociações BP86 (B3LYP)/DZP e cc-pVDZ reduzem para 3,92 (3,71) e 3,53 (4,88) %, respectivamente. No todo, os desvios absolutos médios entre o experimento e as energias de dissociações BP86 (B3LYP)/DZP e DZP-SHA são 9,06 (7,01) e 12,08 (8,20) %, respectivamente. A partir desses desvios, é claro que as energias de dissociações B3LYP/DZP estão em média em melhor concordância com os dados experimentais que aquelas calculadas com os outros modelos. Para melhorar esses resultados é necessário usar conjuntos de bases maiores e métodos correlacionados mais precisos [CCSD, CCSD(T), etc.].

4.3.2 - Parâmetros Geométricos

A Tabela 4.1 exibe valores teórico (Camiletti e colaboradores 2008) e experimental (Lide 1994) de comprimentos de ligações (r_e) para algumas moléculas diatômicas contendo pelo menos um átomo da terceira linha.

Para as moléculas do grupo principal, todos resultados teóricos são sobre-estimados e, em geral, essa observação é também válida para as outras diatômicas apresentadas na Tabela 4.1. Resultado similar foi previamente obtido estudando estruturas eletrônicas de hidretos diatômicos da segunda linha (Jorge e colaboradores 2006-a) aos níveis DFT e MP2. A razão para isso pode ser simplesmente pensada como a participação de configurações de estados excitados, que são muitas vezes significativamente antiligantes.

Exceto para KF, CuH e Cu_2 (ao nível B3LYP), a melhor concordância entre comprimentos de ligações experimental e teórico (DZP, 6-31G** e cc-pVDZ) é obtida com o primeiro conjunto de bases. Com exceção de KF e KBr (erro ~ 0,1 Å), o maior erro (~ 0,05 Å) obtido com o conjunto de bases DZP ocorre para CuCl usando o funcional híbrido. Os comprimentos de ligações sobre-estimados nos dois compostos alcalinos podem ser principalmente atribuídos a alguma deficiência na base do K. Adição de uma segunda função

d de polarização para K deve melhorar a concordância com o experimento. Diferenças entre os resultados DZP, 6-31G** e cc-pVDZ são em geral da ordem de 10^{-2} Å. Considerando o conjunto DZP-SHA, essas diferenças reduzem para 10^{-3} Å. O maior desvio foi o decréscimo de 0,20 Å no comprimento de ligação de Cu_2 ao nível B3LYP/6-31G**. Para KF e compostos de metais de transição, os desvios absolutos médios entre o experimento e os comprimentos de ligações DZP e 6-31G** são respectivamente 0,0252 e 0,0360 Å ao nível BP86 e 0,0304 e 0,0503 Å ao nível B3LYP. Para as moléculas contendo um átomo do grupo principal, os desvios absolutos médios entre comprimentos de ligações teórico e experimental são 0,0308 (0,0202) e 0,0442 (0,0328) Å para os modelos BP86 (B3LYP)/DZP e cc-pVDZ, respectivamente. Então, a qualquer nível de teoria, o conjunto DZP produz estruturas de equilíbrio que são em média melhores que aquelas derivadas com os conjuntos 6-31G** e cc-pVDZ. No todo, os desvios absolutos médios entre os resultados obtidos com os modelos BP86 (B3LYP)/DZP e DZP-SHA dos correspondentes comprimentos de ligações experimentais são 0,0317 (0,0333) e 0,0323 (0,0267) Å, respectivamente.

Comprimentos e ângulos de ligações experimental (Lide 1994; Kaupp e colaboradores 1997) e teórico para algumas moléculas poliatômicas são exibidos na Tabela 4.2 (Camiletti e colaboradores 2008). Para qualquer conjunto de bases, os resultados mostram que com raras exceções as geometrias otimizadas B3LYP dão os menores erros. Para os compostos contendo um metal de transição, a concordância entre parâmetros geométricos teórico e experimental é boa, consequentemente, os desvios dos comprimentos de ligações são pequenos, a saber: 0,0156 (0,0081) e 0,0175 (0,0101) Å para BP86 (B3LYP)/DZP e 6-31G**, respectivamente. Para as moléculas contendo um átomo do grupo principal, é claro que exceto para $AsCl_3$, novamente a melhor concordância com os dados experimentais aos níveis BP86 e B3LYP é obtida com o conjunto de bases DZP. Como o número de moléculas na Tabela 4.2 que podem ser manuseadas com o conjunto de bases cc-pVDZ é pequeno, desvios absolutos médios não foram reportados neste caso.

Tabela 4.2: Comprimento de ligação (em Å) e ângulo (em graus) para os estados fundamentais de algumas moléculas poliatômicas.

Molécula	Estrutura	BP86					B3LYP					Expt,[f]
		DZP[a]	6-31G**[b]	cc-pVDZ[c]	DZP-SHA[d]	QZVP[e]	DZP[a]	6-31G**[b]	cc-pVDZ[c]	DZP-SHA[d]	QZVP[e]	
$VOCl_3$ (C_{3v})	r_e(VO)	1,568	1,565	-	1,578	1,574	1,549	1,547	-	1,559	1,554	1,570
	r_e(VCl)	2,155	2,152	-	2,160	2,152	2,151	2,148	-	2,155	2,149	2,142
	∠ClVCl	110,7	110,7	-	111,0	110,7	110,7	110,7	-	110,8	110,7	111,3
$[CrO_4]^{2-}$ (T_d)	r_e	1,67	1,67	-	†	1,68	1,65	1,65	-	1,66	1,66	1,65[g]
$[MnO_4]^-$ (T_d)	r_e	1,621	1,613	-	1,621	1,620	1,603	†	-	1,627	†	1,629[g]
$Cr(CO)_6$ (O_h)	r_e(CrO)	1,90	1,90	-	1,91	1,91	1,92	1,92	-	1,92	†	1,92
	r_e(CO)	1,17	1,16	-	1,16	1,15	1,15	1,15	-	1,14	†	1,16
$Fe(CO)_5$ (D_{3h})	$r_e(FeC)_{eq}$	1,801	1,791	-	1,804	†	1,812	†	-	1,815	†	1,831
	$r_e(FeC)_{ax}$	1,802	1,798	-	1,807	†	1,819	†	-	1,824	†	1,811
	r_e(CO) (Média)	1,167	1,164	-	1,160	†	1,152	†	-	1,145	†	1,153
$Ni(CO)_4$ (T_d)	r_e(NiC)	1,814	1,799	-	1,813	1,828	1,829	1,811	-	1,826	1,846	1,838
	r_e(CO)	1,163	1,160	-	1,156	1,148	1,149	1,146	-	1,142	1,133	1,141
GeH_4 (T_d)	r_e	1,5352	-	1,5497	1,5476	1,5399	1,5277	-	1,5429	1,5409	1,5332	1,5251
AsH_3 (C_{3v})	r_e	1,530	-	1,544	1,542	1,534	1,519	-	1,534	1,531	1,524	1,511
	∠HAsH	91,9	-	91,2	91,3	91,4	92,5	-	91,9	92,0	92,2	92,1
AsF_3 (C_{3v})	r_e	1,759	-	1,768	1,755	1,745	1,740	-	1,752	1,739	1,728	1,710
	∠FAsF	96,2	-	96,8	96,6	96,3	95,8	-	96,3	96,2	96,0	95,9
$AsCl_3$ (C_{3v})	r_e	2,233	-	2,221	2,219	2,203	2,221	-	2,212	2,211	2,196	2,165
	∠ClAsCl	100,7	-	100,3	100,4	100,0	100,2	-	99,9	100,0	99,7	98,6

[a]Conjuntos de bases gerados por Canal Neto e colaboradores (2005) e Camiletti e colaboradores (2008).
[b]Conjuntos de bases gerados por Hehre e colaboradores (2003) e Rassolov e colaboradores (1998).
[c]Conjuntos de bases gerados por Dunning (1989), Woon e Dunning (1993) e Wilson e colaboradores(1999).
[d]Conjunto de bases gerado por Schäfer e colaboradores (1992).
[e]Conjunto de bases gerado por Weigend e colaboradores (2003).
[f]Lide (1994).
[g]Kaupp e colaboradores (1997).
[†]A convergência falhou nos cálculos BP86 e/ou B3LYP.

No todo, desvios absolutos médios entre experimento e comprimentos de ligações do BP86 (B3LYP)/DZP e DZP-SHA são 0,0213 (0,0148) e 0,0196 (0,0149) Å, respectivamente, e os maiores erros obtidos com o modelo B3LYP/DZP são 0,056 Å e 1.6^0 para $AsCl_3$.

4.3.3 - Freqüência Vibracional Harmônica

A Tabela 4.1 (Camiletti e colaboradores 2008) compara freqüências vibracionais harmônicas teórica e experimental (Lide 1994) para algumas diatômicas. Oito modelos teóricos foram investigados, a saber: BP86 e B3LYP/DZP, 6-31G**, DZP-SHA e cc-pVDZ. Para os compostos considerados, dados espectroscópicos suficientes estão disponíveis para a determinação de frequências harmônicas puras. Essas são mais apropriadas para comparações com frequências calculadas que valores medidos diretamente.

Todas as freqüências DZP calculadas estão em melhor concordância com quantidades experimentais harmônicas que as correspondentes obtidas com 6-31G**, e os desvios percentuais absolutos médios entre os resultados obtidos com as aproximações BP86 (B3LYP)/DZP e 6-31G** das freqüências vibracionais experimentais são 3,00 (3,41) e 9,88 (14,88) %, respectivamente. Esses resultados mostram que os desvios DZP são aproximadamente três vezes menores que aqueles calculados com o conjunto 6-31G**, e que para o conjunto de bases DZP as freqüências computadas com ambos funcionais são em média aproximadamente iguais.

Para as moléculas contendo Ga, Ge, As e Se, os desvios percentuais absolutos médios entre experimento e freqüências harmônicas BP86 (B3LYP)/DZP e cc-pVDZ são 3,55 (2,30) e 3,17 (2,61) % , respectivamente. Portanto, o menor desvio é obtido com o modelo B3LYP/DZP, e este é aproximadamente 1,5 vezes menor que o correspondente computado para compostos alcalinos e contendo metais de transição. A concordância entre B3LYP/DZP e os resultados experimentais é excelente.

No todo, os desvios percentuais absolutos médios entre experimento e freqüências vibracionais harmônicas DZP e DZP-SHA/B3LYP (Schäfer e colaboradores 1992) são 3,06 e 3,88 % ao nível BP86 e 3,07 e 2,87 % ao nível B3LYP. Em média, os melhores resultados foram obtidos com o modelo B3LYP/DZP-SHA.

4.3.4 - Momento de Dipolo Elétrico

O momento de dipolo elétrico é a principal grandeza experimental relacionada à carga elétrica para a qual comparação com teoria pode ser feita. É uma grandeza vetorial e, então, é caracterizada não somente por uma magnitude escalar, mas também por uma direção e um sentido. Nós, de qualquer modo, focaremos principalmente na comparação de magnitudes de momentos de dipolo calculada e experimental. Informação experimental relativa a direção e sentido de momento de dipolo elétrico são escassas (e sujeitas a consideráveis incertezas); comparação entre teoria e experimento é feita somente em uns poucos casos onde os dados experimentais parecem estar bem estabelecidos (Hehre e colaboradores 1986).

Na Tabela 4.1 (Camiletti e colaboradores 2008), momentos de dipolo elétrico teórico para moléculas diatômicas são comparados com valores experimentais (Lide 1994) disponíveis na literatura.

Todos os momentos BP86 e B3LYP/ 6-31G** são subestimados. Para CuF, a diferença entre os momentos de dipolo experimental e BP86 e B3LYP/6-31G** chegam, respectivamente, a 2,48 e 2,00 D. Exceto para GeS ao nível B3LYP, cujo erro cc-pVDZ é somente 0,05 D menor que o nosso, a melhor concordância entre teoria e experimento é sempre obtida com o conjunto de bases DZP. Exceto para KF (nível B3LYP) e KBr (níveis BP86 e B3LYP), a concordância entre momentos de dipolo elétrico experimental e DZP é melhor que aquela obtida com o conjunto de bases DZP-SHA. Para o conjunto DZP, verifica-se boa concordância com o experimento mesmo para diatômicas contendo um elemento ou muito eletropositivo (KF) ou muita eletronegativo (KBr) da terceira linha. O maior erro DZP

(0,91 D) ocorre para CuF ao nível BP86. Recentemente, usando métodos correlacionados para estudar estruturas eletrônicas de diatômicas (Muniz e Jorge 2006; Jorge e colaboradores 2006-a) e propriedades elétricas de moléculas diatômicas e poliatômicas (Fantin e colaboradores 2007) contendo átomos da primeira e segunda linhas, verificou-se que inclusão de funções difusas em um conjunto de bases melhora a concordância entre momentos de dipolo teórico e experimental. Portanto, acreditamos que as precisões dos momentos de dipolo elétrico obtidas neste trabalho podem ser melhoradas se um conjunto de bases para os átomos da primeira, segunda e terceira linhas for aumentado com funções difusas.

Tabela 4.3: Desvios absolutos médios (|d|) em relação aos resultados QZVP[a].

Molécula		Método	DZP[b]	6-31G**[c]	DZP[b]	DZP-SHA[d]	DZP[b]	cc-pVDZ[e]
Diatômicas			KF e de TiO até Cu_2		todas		de GaF até SeSi	
	$\|d\|(D_0)$	BP86	3,52	16,73	3,19	6,06	1,58	2,37
	(%)	B3LYP	5,15	13,41	4,03	6,05	2,18	3,15
	$\|d\|(r_e)$	BP86	0,0191	0,0362	0,0179	0,0222	0,0065	0,0154
	(Å)	B3LYP	0,0164	0,0403	0,0158	0,0194	0,0060	0,0134
	$\|d\|(\omega_e)$	BP86	1,91	9,93	1,71	3,65	1,10	1,94
	(%)	B3LYP	1,86	18,03	1,45	3,63	0,99	1,90
	$\|d\|(\mu_e)$	BP86	0,101	0,157	0,089	0,088	0,070	0,090
	(D)	B3LYP	0,088	0,175	0,078	0,087	0,065	0,091
Poliatômicas			de $VOCl_3$ até $Ni(CO)_4$		todas		-	
	$\|d\|(r_e)$	BP86	0,0999	0,1034	0,0765	0,0752	-	-
	(Å)	B3LYP	0,0100	0,0132	0,0108	0,0090	-	-

[a]Ver Tabelas 4.1 e 4.2.
[b]Conjuntos de bases gerados por Canal Neto e colaboradores (2005) e Camiletti e colaboradores (2008).
[c]Conjuntos de bases gerados por Hehre e colaboradores (1972) e Rassolov e colaboradores (1998).
[d]Conjunto de bases gerado por Schäfer e colaboradores (1994).
[e]Conjuntos de bases gerados por Dunning (1989), Woon e Dunning (1993) e Wilson e colaboradores (1999).

Para eliminar o erro de método (DFT), calculamos também desvios absolutos médios (|d|) das propriedades moleculares mostradas nas Tabelas 4.1 e 4.2 com respeito aos resultados B3LYP e BP86/QZVP (Weigend e colaboradores 2003), uma vez que esse conjunto pode ser considerado suficientemente grande para cálculos DFT. A Tabela 4.3 mostra que em qualquer nível de teoria, os resultados de moléculas diatômicas DZP estão em

média em melhor concordância com os dados de referência (QZVP) que aqueles computados com os outros conjuntos e que, em particular, para D_0 e ω_e os desvios 6-31G**, cc-pVDZ e DZP-SHA são pelo menos 2,6, 1,5 e 1,5 vezes maiores que aqueles obtidos a partir do conjunto DZP. Por outro lado, para as poliatômicas, os comprimentos de ligações DZP-SHA são em média ligeiramente melhores que os correspondentes computados por nós.

4.3.5 - Constante de Blindagem Isotrópica e Deslocamento Químico

Blindagens NMR do ^{57}Fe em $Fe(CO)_5$ e ferroceno foram relatados anteriormente (Schreckenbach 1999; Biihl 1997). A aproximação DFT-GIAO não relativística foi usada nos cálculos. Schreckenbach (1999) usou o GBS extensivo para todos elétrons 6-311+G(2d,p) (Frisch e colaboradores 1984), enquanto que Biihl (1997) empregou o seguinte conjunto de bases: Fe: base para todos elétrons de Wachters (14sllp6d) contraída para [8s7p4d] e aumentada com uma função difusa d e duas funções 4p (Wachters 1970; Hay 1977). Um conjunto de funções f com expoentes iguais a 2,5 [otimizado por Bauschlicher e colaboradores (1982)] foi também adicionado ao conjunto; ligante: Base II (Kutzelnigg e colaboradores 1990), isto é, C (9s5p)/[5s4p] aumentada com um conjunto de funções de polarização d; H: (5s)/[3s] polarizada com um conjunto de funções p. Daqui por diante, o conjunto de bases usado por Biihl (1997) será designado como IIf.

Para as blindagens de metais em complexos de metais de transição da primeira linha, funcionais híbridos são superiores em qualidade aos não-híbridos (Schreckenbach e Ziegler 1998; Biihl e colaboradores 1999). Portanto, nesta subseção, realizamos somente cálculos GIAO-B3LYP.

Blindagens NMR do ^{57}Fe calculadas com o modelo B3LYP/DZP para $Fe(CO)_5$ e $Fe(C_5H_5)_2$ são apresentadas na Tabela 4.4 (Camiletti e colaboradores 2008), onde se incluiu também blindagem e deslocamento químico do ^{57}Fe calculados por Schreckenbach (1999) e Biihl (1997). Nota-se uma boa e satisfatória concordância entre os resultados de

Schreckenbach e Biihl e nossos números, respectivamente, dando confiança na análise que faremos a seguir. Diferenças remanescentes devem ser atribuídas as diferenças dos conjuntos de bases e, em particular, as geometrias usadas: Biihl empregou geometrias que foram otimizadas com a DFT (funcional BP86), enquanto que Schreckenbach usou geometrias experimentais. Em particular, para o ferroceno, o comprimento de ligação Fe-C usado por Biihl é 2,054 Å, o qual é 0,01 Å menor que o valor experimental (Haaland 1979) de 2,064(3) Å que foi empregado por Schreckenbach (1999) e por nós. Blindagens NMR em geral e a blindagem ^{57}Fe no ferroceno em particular são extremamente sensíveis a pequenas trocas na geometria. Por exemplo, cálculos testes realizados por Schreckenbach (1999) deram um aumento de cerca de 150 ppm na blindagem isotrópica ^{57}Fe no ferroceno após decréscimo do comprimento de ligação de Fe–C por somente 0,005 Å.

Para os compostos de ferro exibidos na Tabela 4.4, aumento do conjunto de bases de DZP para 6-311+G(2d,p) pode ser estimado comparando os valores $\sigma(^{57}Fe)$ correspondentes, isto é, o último resultado é cerca de 100 ppm menor. Conseqüentemente, para o ferroceno, os deslocamentos químicos obtidos com ambos conjuntos são iguais (1795 ppm).

O deslocamento químico experimental entre $Fe(C_5H_5)_2$ e $Fe(CO)_5$ foi medido a 1532 ppm (Biihl 1997). Esse número é melhor reproduzido pelos cálculos B3LYP de Biihl, que foram realizados a partir da geometria BP86. No entanto, os outros cálculos híbridos deram concordância satisfatória com o experimento - em particular, dada a forte dependência com a geometria do deslocamento químico do ^{57}Fe.

Para o ferroceno, nota-se que o comprimento de ligação Fe-C igual a 2,073 Å foi obtido a partir do processo de otimização de geometria B3LYP/DZP, o qual está em boa concordância com o valor experimental (Haaland 1979).

A abundância natural de ^{77}Se (spin ½) é suficiente para torná-lo facilmente observável com técnicas NMR modernas (Duddeck 1995). Por isso, e por causa da importância de

compostos de Se em química orgânica, dados de $\delta(^{77}Se)$ teóricos (Biihl e colaboradores 1995) e experimentais (Duddeck 1995) são conhecidos.

Tabela 4.4: Cálculos de blindagem isotrópica (σ, em ppm) e deslocamento químico (δ, em ppm) NMR do ^{57}Fe e ^{77}Se.

Molécula[a]		GIAO-B3LYP			GIAO-MP2	Expt.
		DZP[b]	6-311+G(2d,p)[c]	IIf[d]	962+(d)[e]	
$Fe(CO)_5$	$\sigma(^{57}Fe)$	-2850	-2949	-3012	-	-
$Fe(C_5H_5)_2$	$\sigma(^{57}Fe)$	-4645	-4744	-4537	-	-
	$\delta(^{57}Fe)$[f]	1795	1795	1525	-	1532[g]
$(CH_3)_2Se$	$\sigma(^{77}Se)$	1724	-	-	1874	-
H_2Se	$\sigma(^{77}Se)$	2086	-	-	2236	-
	$\delta(^{77}Se)$[h]	-362	-	-	-362	-345(g)[i]
Se=C=Se	$\sigma(^{77}Se)$	1482	-	-	1753	-
	$\delta(^{77}Se)$[h]	242	-	-	121	243(g)[i]

[a]Para $Fe(CO)_5$ e $Fe(C_5H_5)_2$, geometrias experimentais (Lide 1994; Haaland 1979) foram usadas nos cálculos NMR. Para os compostos de selênio, geometrias otimizadas B3LYP/DZP e MP2/962(d) foram, respectivamente, usadas por nós e Biihl e colaboradores (1995) nos cálculos NMR.
[b]Conjuntos de bases gerados por Canal Neto e colaboradores (2005) e por Camiletti e colaboradores (2008).
[c]Schreckenbach (1999).
[d]Biihl (1997). Os CGBSs usados nestes cálculos foram reportados no texto.
[e]Biihl e colaboradores (1995). Os CGBSs usados nestes cálculos foram reportados no texto.
[f]Deslocamento químico, relativo a $Fe(CO)_5$.
[g]Valor experimental de Biihl (1997).
[h]Deslocamento químico, relativo a $(CH_3)_2Se$.
[i]Valores experimentais (g é para fase gasosa) de Duddeck (1995).

Blindagem química empregando o método GIAO-MP2 para alguns compostos de selênio foram reportados por Biihl e colaboradores (1995). As seguintes bases contraídas foram usadas:

962(d)

- Se: conjunto primitivo (14sllp5d) de Dunning (1977) contraído para [9s6p2d];
- C e O: TZP, isto é, bases [5s3p] de Dunning (1970) aumentadas com um conjunto de funções de polarização (α_d = 0,654 e 0,85 para C e O, respectivamente).
- H: TZP, isto é, Huzinaga (5s) contraída para [3s] (Dunning 1970) e aumentada com um conjunto de funções de polarização p (α_p = 0,7).

962+(d)

- Igual a 962(d), aumentada com um conjunto de funções s e p difusas em Se ($\alpha_s = \alpha_p = 0{,}022$) (Binning e Curtiss 1990).

Blindagens NMR do ^{77}Se para $(CH_3)_2Se$, H_2Se e CSe_2 calculadas com as aproximações GIAO-B3LYP e -MP2 são dadas na Tabela 4.4. Deslocamentos em fase gasosa experimentais estão disponíveis para H_2Se e CSe_2 (Duddeck 1995). Dados em fase gasosa são desejáveis desde que tais medidas são as mais adequadas para comparação com o modelo teórico: molécula isolada sem interações externas. Notamos da Tabela 4.4 que o modelo GIAO-B3LYP/DZP prevê deslocamento químico ^{77}Se em CSe_2 com maior precisão que o esquema GIAO-MP2/962+(d) (erros de 1 e 122 ppm, respectivamente). O desempenho inferior com MP2 é devido à sua falha em descrever sistemas altamente correlacionados (como o CSe_2). Por outro lado, MP2 é tão preciso quanto DFT para H_2Se. Schreckenbach e Ziegler (1998) realizando cálculos de deslocamentos químicos não relativístico também notaram que a DFT apresentou melhor desempenho que HF e MP2 principalmente para moléculas altamente correlacionadas. Esses autores obtiveram $\delta(^{77}Se) = -425$ e 222 ppm para H_2Se e CSe_2, respectivamente.

Recordamos que as geometrias dos compostos de selênio usadas por nós e por Biihl e colaboradores (1995) nos cálculos de blindagens NMR foram, respectivamente, otimizadas aos níveis de teoria B3LYP/DZP e MP2/962(d), e que o conjunto de bases 962+(d) é ligeiramente maior que DZP.

No Capítulo 5, apresentam-se os conjuntos de bases ADZP e ATZP (Camiletti e colaboradores 2009) para os átomos de K a Zn gerados neste trabalho . Além disso, resultados de propriedades elétricas moleculares calculadas a partir desses conjuntos são comparadas com valores teóricos e experimentais relatados na literatura.

Capítulo 5

CONJUNTOS DE BASES GAUSSIANAS AUMENTADOS DE QUALIDADES DUPLA E TRIPLA ZETA DE VALÊNCIA PARA OS ÁTOMOS DE K E DE Sc ATÉ Zn: APLICAÇÕES EM CÁLCULOS HF, MP2 E DFT DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS MOLECULARES

5.1 - INTRODUÇÃO

Um dos objetivos deste trabalho é estender a seqüência hierárquica de conjuntos de bases AXZP (Canal Neto e colaboradores 2005; Fantin e colaboradores 2007; de Oliveira e Jorge 2008-b) para os átomos da terceira fila, ou seja, gerar conjuntos de bases ADZP e ATZP para K e Sc-Kr (Camiletti e colaboradores 2009). Para avaliar a qualidade desses conjuntos, realizaram-se cálculos HF, MP2 e DFT de momento de dipolo elétrico (μ_α) e polarizabilidade de dipolo ($\alpha_{\alpha\beta}$) estáticos para ScF, $TiCl_4$ e Cu_2. Comparação com dados experimentais disponíveis na literatura e com valores teóricos obtidos com métodos altamente precisos foi feita. Efeitos relativísticos não foram considerados, porque estão além do escopo da presente investigação.

5.2 - FUNÇÕES DIFUSAS PARA OS ÁTOMOS DE K E Sc-Zn

Neste trabalho, uma metodologia similar àquela apresentada por Canal Neto e colaboradores (2005) foi usada, a saber: funções de simetrias s e p (para K) e s, p e d (para Sc-Zn) foram adicionadas aos conjuntos de bases DZP (Camiletti e colaboradores 2008) e TZP (Machado e colaboradores 2009) gerados para os átomos neutros e, então, otimizadas para a energia HF do estado fundamental do ânion. Em seguida, uma função de polarização foi adicionada a cada conjunto de polarização d, f e g presente no conjunto de bases do átomo neutro, e esses expoentes foram otimizados para a energia MP2 de camada aberta restrita do ânion no estado fundamental. Nossos cálculos foram realizados usando o caroço congelado para a aproximação de correlação eletrônica e o programa Gaussian 03 (Frisch e colaboradores 2003). Através de todos cálculos, empregaram-se GTF harmônicas esféricas.

Este procedimento leva aos conjuntos de bases designados como (Camiletti e colaboradores 2009):

i - ADZP: (16s13p2d)/[9s7p2d] para K e (16s13p6d2f)/[9s7p3d2f] para Sc-Zn.

ii - ATZP: (17s14p3d2f)/[10s7p3d2f] para K e (17s14p7d3f2g)/[10s7p4d3f2g] para Sc-Zn.

5.3 - DETALHES COMPUTACIONAIS

O programa Gaussian 03 (Frisch e colaboradores 2003) foi empregado em cálculos HF e MP2 restritos de camadas fechadas e DFT de funções de onda moleculares. Novamente, nos cálculos MP2, não foi incluída a correção de energia de correlação total, mas limitou-se aos orbitais atômicos de valência. Essa aproximação é conhecida como caroço congelado para correlação eletrônica. Nos cálculos DFT, empregaram-se o método híbrido de três parâmetros de Becke (1993) em conjunção com o funcional de correlação LYP (Lee e colaboradores 1988) (B3LYP), e o funcional de troca de Becke (1988) combinado com o funcional de correlação de Perdew (1986) (BP86). Aos níveis de teoria HF, MP2 e DFT, as polarizabilidades de dipolo estáticas foram calculadas analiticamente.

Os cálculos foram realizados para três moléculas ScF ($R_{Sc\text{-}F}$=1,787 Å), $TiCl_4$ ($R_{Ti\text{-}Cl}$=2,170 Å e θ_{ClTiCl} é T_d) e Cu_2 ($R_{Cu\text{-}Cu}$=2,2197 Å). As geometrias de equilíbrio experimentais foram pegas do trabalho de Lide (1994) e de Huber e Herzberg (1979).

Os valores das componentes individuais do momento de dipolo elétrico e tensor polarizabilidade dependem da escolha das coordenadas. As orientações moleculares foram escolhidas de modo que os eixos cartesianos são os eixos principais de $\vec{\alpha}$. Mais especificamente, todas moléculas foram orientadas com seus momentos de dipolo permanentes no eixo z e apontando na direção positiva de z.

Devido à alta simetria dessas moléculas, existem relativamente poucas componentes independentes dos tensores propriedades resposta. Portanto, pode-se verificar que, com as orientações especificadas acima, o tensor polarizabilidade $\vec{\alpha}$ é de fato diagonal para cada

uma das moléculas, que $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ para todas as moléculas e que para $TiCl_4$ todos os autovalores de $\vec{\alpha}$ são degenerados.

O valor médio e anisotropia para a polarizabilidade de dipolo ($\alpha_{\alpha\beta}$) são definidos como

$$\bar{\alpha} = (\alpha_{zz} + 2\alpha_{xx})/3,$$
$$\Delta\alpha = \alpha_{zz} - \alpha_{xx}, \tag{5.1}$$

respectivamente.

5.4 - Resultados e Discussão

Uma seleção de valores teóricos (estáticos) e experimentais (Hohm e Maroulis 2006; Simard e colaboradores 1991) de μ, $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ para ScF, $TiCl_4$ e Cu_2 está exibida na Tabela 5.1. Entre os poucos trabalhos teóricos sobre momento de dipolo elétrico e polarizabilidade de dipolo dessas moléculas relatados na literatura, somente alguns esforços teóricos (Hohm e Maroulis 2006; Chrissanthopoulos e Maroulis 2001; Maroulis 2003) que incluem HF e correlação eletrônica foram mostrados.

Uma breve olhada na Tabela 5.1 (Camiletti e colaboradores 2009) oferece algumas tendências gerais. Exceto para Cu_2 (nível MP2), a qualquer nível de teoria, a polarizabilidade de dipolo média aumenta e a concordância com o experimento melhora indo de ADZP para ATZP. Para moléculas contendo H e/ou átomos da primeira e segunda linhas, sabe-se que cálculos HF e B3LYP tendem a subestimar e sobrestimar (ligeiramente) $\bar{\alpha}$ estático, respectivamente, como pode ser visto, por exemplo, em de Oliveira e Jorge (2008-b) e Van Caillie e Amos (1998). Por outro lado, os resultados B3LYP na Tabela 5.1 mostram que o oposto ocorre para moléculas contendo pelo menos um elemento de terceira linha.

Para qualquer molécula estudada, uma comparação das propriedades elétricas calculadas com os dois conjuntos de bases apresentados na Tabela 5.1 mostra que a diferença entre resultados ADZP e ATZP correspondentes é, na maioria dos casos, maior que 2% (Camiletti e colaboradores 2009), então, nesses casos consideramos que a convergência não

foi alcançada, e para que isso ocorra é necessário aumentar o tamanho dos conjuntos de bases para AQZP, A5ZP, etc. É também evidente da Tabela 5.1 que, em geral, a melhor concordância com o experimento e/ou com resultados obtidos com um método altamente preciso CC é obtida com ATZP. Portanto, de agora em diante, os resultados ATZP serão usados para comparar com os valores experimentais e teóricos reportados na literatura. É importante ressaltar que para $TiCl_4$, cálculos MP2/ATZP não foram realizados porque o computador usado por nós não dispunha de memória suficiente. Nesse caso, os resultados ADZP serão usados para comparação.

Tabela 5.1. Comparação de valores teórico (estático) e experimental para μ, $\overline{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ (em a.u.) de ScF, $TiCl_4$ e Cu_2.

Molécula	Método	μ		$\overline{\alpha}$		$\Delta\alpha$	
		ADZP[a]	ATZP[b]	ADZP[a]	ATZP[b]	ADZP[a]	ATZP[b]
ScF	HF	0,7669	0,7048	87,99	94,77	-14,31	-16,27
	B3LYP	0,8963	0,8587	84,02	89,95	-9,52	-11,55
	BP86	0,7639	0,7284	87,54	93,66	-9,21	-11,23
	MP2	0,6125	0,5204	85,83	94,34	-9,28	-13,13
	HF[c]	0,683		106,46		-25,50	
	MP2[c]	0,682		95,02		-15,22	
	CCSD(T)[c]	0,590		102,02		-21,47	
	Experimental[d]	0,677±0,008		-		-	
$TiCl_4$	HF	0,0	0,0	83,40	84,50	0,0	0,0
	B3LYP	0,0	0,0	94,73	96,09	0,0	0,0
	BP86	0,0	0,0	97,73	99,17	0,0	0,0
	MP2	0,0	0,0	98,39	#	0,0	0,0
	HF[e]	0,0		84,73		0,0	
	MP2[e]	0,0		100,8±2,0		0,0	
	Experimental[f]	0,0		101,4		0,0	
Cu_2	HF	0,0	0,0	95,25	101,18	48,25	42,12
	B3LYP	0,0	0,0	74,26	75,74	47,07	45,27
	BP86	0,0	0,0	74,61	74,86	46,03	44,43
	MP2	0,0	0,0	71,80	68,28	52,54	54,99
	HF[g]	0,0		102,54		41,89	
	B3LYP[g]	0,0		77,62		44,73	
	CCSD(T)[g]	0,0		93,82		67,09	

[a]Conjuntos de bases gerados por Canal e colaboradores (2005) e por Camiletti e colaboradores (2009).
[b]Conjuntos de bases gerados por Fantin e colaboradores (2007) e por Camiletti e colaboradores (2009).
[c]Chrissanthopoulos e Maroulis (2001), conjunto de bases [7s5p5d3f/6s4p4d2f]. O comprimento de ligação usado nos cálculos foi 1,787 Å.
[d]Simard e colaboradores (1991).
[e]Hohm e Maroulis (2006), conjunto de bases [7s5p4d1f/6s4p3d1f]. O comprimento de ligação usado nos cálculos foi 2,17 Å.
[f]Valor experimental estático relatado por Hohm e Maroulis (2006).
[g]Maroulis (2003), conjunto de bases (23s16p12d6f), [8s7p7d5f] e [7s6p6d2f] para cálculos HF, B3LYP e CCSD(T), respectivamente. O comprimento de ligação usado nos cálculos foi 2,2197 Å.
[#]Os cálculos não foram realizados devido a insuficiência de memória.

Valores HF e correlacionados de propriedades elétricas de ScF são mostrados na Tabela 5.1. Correlação eletrônica reduz as magnitudes de $\overline{\alpha}$ e $\Delta\alpha$, enquanto que a magnitude do

momento de dipolo aumenta ao nível DFT. Exceto para $\bar{\alpha}$ ao nível MP2, a concordância entre os resultados HF e MP2 obtidos neste trabalho e por Chrissanthopoulos e Maroulis (2001) não é boa. Parte desta discrepância pode ser atribuída às funções g que ATZP contém. As melhores concordâncias com os valores de μ experimental (Simard e colaboradores 1991) e CCSD (Chrissanthopoulos e Maroulis 2001) foram obtidas com os procedimentos HF e MP2/ATZP, respectivamente. Nosso resultado HF de 0,7048 a.u. é somente 4,1% maior que o valor experimental, mas correlação eletrônica troca drasticamente esse resultado. Claramente, a determinação do momento de dipolo elétrico de ScF é um problema não trivial e merece atenção no futuro. Entre nossos resultados correlacionados de μ e $\bar{\alpha}$, os MP2/ATZP dão as melhores concordâncias com os valores CCSD(T)/[7s5p5d3f/6s4p4d2f] correspondentes, enquanto que $\Delta\alpha$ tem uma concordância pobre. ScF é também caracterizada por uma anisotropia negativa grande, enquanto que esta quantidade é positiva para ambas moléculas diatômicas de 30 elétrons AlCl e SiS (Arruda e colaboradores 2009).

Para o $TiCl_4$, valores teóricos e estimativa experimental são exibidos na Tabela 5.1. A partir dessa Tabela, pode-se observar que a concordância entre os dois valores HF é excelente. Para qualquer conjunto de bases, o efeito da correlação eletrônica aumenta a magnitude da polarizabilidade de dipolo média. Considerando as barras de incerteza do valor $\bar{\alpha}$ MP2/[7s5p4d1f/6s4p3d1f] (Hohm e Maroulis 2006), o resultado MP2/ADZP de $\bar{\alpha}$=98,39 a.u. está em excelente concordância com ele. Quando comparado com o último valor, os resultados B3LYP e BP86/ATZP são cerca de 2,0% menor e 1,0% maior, respectivamente. O único valor experimental disponível reportado anteriormente é aquele da polarizabilidade de dipolo a partir do qual um valor estático de $\bar{\alpha}$=101,4 a.u. para $TiCl_4$ pode ser deduzido (Hohm e Maroulis 2006). Nosso resultado BP86/ATZP está muito próximo.

Apresentamos na Tabela 5.1, resultados recentes de polarizabilidade de dipolo de Cu_2 e os de Camiletti e colaboradores (2009). Os métodos DFT e MP2 prevêem uma polarizabilidade de dipolo média significativamente menor que as HF e CCSD(T). Nossos

valores $\overline{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ HF/ATZP concordam muito bem com aqueles obtidos por Maroulis (2003), que usa um conjunto de bases muito grande. Para um dado conjunto de bases, é bastante notável que a anisotropia DFT está muito próxima da predição HF. Deve-se também notar que todas previsões DFT de $\overline{\alpha}$ e $\Delta\alpha$, incluindo os valores presentes, estão em boa concordância.

Ressaltamos que os procedimentos usados para gerar os conjuntos ATZP e de Maroulis e colaboradores são diferentes, particularmente para as funções difusas, as quais para o último conjunto foram escolhidas de modo a maximizar a polarizabilidade de dipolo média. Portanto, esses conjuntos são específicos para cálculos de propriedades elétricas, enquanto que ATZP pode ser empregado para calcular qualquer propriedade que dependa de uma boa descrição da função de onda distante do núcleo, como por exemplo: Afinidade eletrônica, propriedades elétricas, rotações óticas e ligações de hidrogênio.

No Capítulo 6, os conjuntos de bases XZP-DKH (X=D, T e Q) para os átomos de H, Li, Be, Na e Mg e DZP- e TZP-DKH para K-Zn são apresentados. Ao nível CCSD(T), o efeito relativístico escalar na energia de ionização de alguns átomos e nas energia de dissociação e parâmetros geométricos de um conjunto de moléculas é estimado.

Capítulo 6

CONJUNTOS DE BASES GAUSSIANAS CONTRAÍDOS PARA CÁLCULOS DOUGLAS-KROLL-HESS: ESTIMATIVA DE EFEITOS RELATIVÍSTICOS ESCALARES DE ALGUMAS PROPRIEDADES ATÔMICAS E MOLECULARES.

6.1 - INTRODUÇÃO

Para incorporar sistematicamente os efeitos relativísticos escalares a partir do Hamiltoniano DKH, nós recontraímos os conjuntos de bases XZP (X = D, T e Q) (Canal Neto e colaboradores 2005; Barbieri e colaboradores 2006) para H, Li, Be, Na e Mg e DZP (Camiletti e colaboradores 2008) e TZP (Machado e colaboradores 2009) para os elementos de K até Zn. A partir dos conjuntos de bases recontraídos, efeitos relativísticos escalares de segunda ordem DKH (DKH2) (Jansen e Hess 1989) ao nível de teoria CCSD(T) (Raghavachari e colaboradores 1989; Purvis e Bartlett 1982; Watts e colaboradores 1993) de energia de ionização de alguns átomos e energia de dissociação e comprimento de ligação de algumas moléculas foram calculados e comparados com dados teóricos e experimentais reportados na literatura.

6.2 - DETERMINAÇÃO DOS CONJUNTOS DE BASES

Para reotimizar os coeficientes de contração dos conjuntos de bases XZP (Canal Neto e colaboradores 2005; Barbieri e colaboradores 2006; Camiletti e colaboradores 2008; Machado e colaboradores 2009), desenvolvemos uma subrotina para otimizar coeficientes de contração e, então, esta foi acoplada ao programa Gaussian 03 (Frisch e colaboradores 2003). Nesses cálculos DKH2, uma velocidade da luz igual a 2.99792458 x 10^{10} cm-sec^{-1} e um modelo nuclear Gaussiano (Visscher e Dyall 1997) foram usados. Através de todos os cálculos, empregamos GTFs harmônicas esféricas.

As funções de onda obtidas usando o Hamiltoniano DKH, em qualquer Hamiltoniano relativístico (correto) para este problema, terão um comportamento radial diferente comparadas as funções de onda obtidas a partir do Hamiltoniano de Schrödinger (Hess 1985; Pitzer 1979). Essa diferença pode ter um efeito profundo no resultado calculado quando conjuntos de bases contraídos não relativísticos são usados. Como conjuntos contraídos não têm flexibilidade suficiente na região do caroço para acomodar trocas radiais significativas na função de onda, cálculos DKH que introduzem trocas radiais consideráveis (comparados aos

não relativísticos) usando conjuntos de bases contraídos não relativísticas são esperados produzirem resultados pobres.

Com isso em mente, desenvolvemos conjuntos de bases XZP (X = D, T e Q) e DZP e TZP contraídos DKH para os átomos de H, Li, Be, Na e Mg e de K até Zn, respectivamente, que incorporam as trocas radiais na função de onda devido à contração e expansão relativística dos orbitais do caroço e de valência. Os expoentes foram pegos dos conjuntos de bases não relativísticas XZP (Canal Neto e colaboradores 2005; Barbieri e colaboradores 2006; Camiletti e colaboradores 2008; Machado e colaboradores 2009). Usamos os mesmos esquemas de contração como nos conjuntos de bases contraídos originais, isto é, somente os valores dos coeficientes de contração foram reotimizados usando o critério de energia do estado fundamental DKH2 mínimo para os átomos citados acima. Estes conjuntos foram denotados como XZP-DKH. Um procedimento similar foi pela primeira vez usado por de Jong e colaboradores (2001) para construir os conjuntos de bases cc-pVXZ-DKH (X = D, T, Q e 5). É interessante notar que os conjuntos de bases cc-pVXZ-DKH foram gerados para H, He, B a Ne, Al a Ar e Ga a Kr, enquanto que os conjuntos XZP-DKH são para todos os elementos de H até Kr. Portanto, o número de moléculas que podem ser manuseadas com a última seqüência hierárquica de conjuntos de bases é maior.

Em resumo, para os elementos estudados neste trabalho, os espaços das funções primitivas e contraídas para os conjuntos correlacionadas são apresentados na Tabela abaixo (Jorge e colaboradores 2009).

Átomo	Conjunto	Conjunto de Primitivas	Conjunto Contraído
H	DZP-DKH	(4s1p)	[2s1p]
	TZP-DKH	(5s2p1d)	[3s2p1d]
	QZP-DKH	(6s3p2d1f)	[4s3p2d1f]
Li, Be	DZP-DKH	(9s5p1d)	[4s2p1d]
	TZP-DKH	(10s6p2d1f)	[5s3p2d1f]
	QZP-DKH	(11s7p3d2f1g)	[6s4p3d2f1g]
Na, Mg	DZP-DKH	(12s9p1d)	[7s4p1d]
	TZP-DKH	(13s10p2d1f)	[8s5p2d1f]
	QZP-DKH	(14s11p3d2f1g)	[9s6p3d2f1g]
K, Ca	DZP-DKH	(15s12p1d)	[8s6p1d]
	TZP-DKH	(16s13p2d1f)	[9s6p2d1f]
Sc-Zn	DZP-DKH	(15s12p5d1f)	[8s6p2d1f]
	TZP-DKH	(16s13p6d2f1g)	[9s6p3d2f1g]

Recordamos que o programa Gaussian 03 – Revisão A_1 (Frisch e colaboradores 2003) não está apto a manusear orbitais h em cálculos DKH; conseqüentemente, não foi possível gerar o conjunto de bases 5ZP-DKH porque o conjunto não relativístico correspondente contém esse tipo de orbital.

6.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos cálculos atômicos e moleculares foram realizados com o programa Gaussian 03 (Frisch e colaboradores 2003). Ambos Hamiltonianos não relativístico e DKH2 como implementados no código Gaussian 03 foram usados.

Duas famílias de conjuntos de bases correlacionados foram usadas em combinação com CCSD(T). A primeira seqüência hierárquica de conjuntos (XZP) (Canal Neto e colaboradores 2005; Barbieri e colaboradores 2006; Camiletti e colaboradores 2008; Machado e colaboradores 2009), que foi desenvolvida para ser usada explicitamente com Hamiltoniano não relativístico, contém os coeficientes de contração publicados originalmente. A segunda família inclui os conjuntos de bases contraídos XZP-DKH (Jorge e colaboradores 2009), que foi desenvolvida para ser usada com o Hamiltoniano DKH2 relativístico.

Nos cálculos CCSD(T), não incluímos a correção de energia de correlação total, mas limitamos esta aos orbitais atômicos de valência. Esta aproximação é conhecida como caroço congelado para correlação eletrônica.

Inicialmente, cada modelo [CCSD(T)/conjunto de bases] foi usado para determinar a geometria de equilíbrio de uma dada molécula e, então, a partir desse parâmetro geométrico, energia de dissociação de equilíbrio foi calculada.

6.3.1 - Energia de Ionização

Na Tabela 6.1, energias de ionização CCSD(T) relativísticas de alguns átomos da primeira, segunda e terceira linhas da tabela periódica são reportadas e, adicionalmente, os

sinais e as magnitudes dos efeitos relativísticos escalares são fornecidos (Jorge e colaboradores 2009). Uma breve olhada na Tabela 6.1 mostra algumas tendências gerais. Para uma dada seqüência hierárquica de conjuntos de bases, com poucas exceções, pode-se observar que a energia de ionização aumenta com o aumento do conjunto de bases, e que a correção relativística escalar é positiva quando um elétron s é ionizado, como é o caso das ionizações em alcalinos, alcalino-terrosos e metais de transição. Embora, não temos mostrado as energias relativísticas de átomos neutros e cátions, o valor absoluto da correção relativística escalar para cátions decresce quando comparada com aquela para neutros, levando a uma correção relativística positiva para a energia de ionização nesses átomos. Para os átomos com números atômicos $Z \leq 54$, correções relativísticas para energias de ionização foram examinadas por Koga e colaboradores (1997) através de teoria de perturbação de primeira ordem com uma forma de Schrödinger aproximada do Hamiltoniano Dirac-Coulomb-Breit. Uma função de onda HF gerada a partir do método HF numérico foi usada como a função não perturbada. Os sinais da correção *LS-nonsplitting* (Koga e colaboradores 1997) são os mesmos que aqueles citados acima e, usualmente, suas magnitudes estão em boa concordância com as correções relativísticas escalares obtidas neste trabalho com os conjuntos de bases maiores. Com exceção do Ni, as energias de ionização exibidas na Tabela 6.1 são subestimadas tanto para os cálculos não relativísticos como para os relativísticos, embora a melhor concordância com os valores experimentais (Moore 1949) seja obtida com os conjuntos relativísticos. Isso ocorre pois as correções DKH2 não levam em consideração a interação spin-órbita.

As correções relativísticas escalares da energia de ionização para Be e Mg são, de modo geral, bem pequenas quando comparadas às correções para átomos da terceira linha. Um aumento na magnitude da correção relativística escalar das espécies da primeira e segunda linhas para a terceira linha era esperado, mas encontramos um aumento abrupto para V e Ni (0,257 e 0,626 eV, respectivamente). Resultados similares para V e Ni foram obtidos

por Koga e colaboradores (1997). Eles verificaram que a ionização dos elétrons 4s nesses átomos induz a desexcitação do elétron 4s remanescente para o orbital 3d, que conduz a uma redução adicional na correção relativística escalar para o cátion resultante e um aumento na energia de ionização relativística.

Considerando os átomos Be e Mg os resultados obtidos a partir dos conjuntos de bases XZP e XZP-DKH são quase indistinguíveis quando comparam-se os erros a cada nível zeta do conjunto de bases. No todo, somente um desvio absoluto médio (*Meam Absolute Deviation*, MAD) levemente menor foi obtido com o conjunto de bases XZP, conforme é mostrado na parte inferior da Tabela 6.1. Para uma dada seqüência hierárquica de conjunto de bases, existe um decréscimo mais substancial no MAD com o aumento do tamanho do conjunto de bases para a energia de ionização. Os menores desvios foram obtidos com os conjuntos não-relativísticos. Por outro lado, desconsiderando o átomo de Ni, os MAD mudam substancialmente conforme pode ser verificado na última linha da Tabela 6.1 e, nesse caso, o menor desvio é obtido com o conjunto TZP-DKH.

Tabela 6.1. Energia de ionização (em eV) usando CCSD(T) em combinação com os conjuntos de bases XZP e XZP-DKH. Os efeitos relativísticos escalares são dados entre parênteses.

	DZP[a]	TZP[b]	QZP[b]	DZP-DKH[c]	TZP-DKH[c]	QZP-DKH[c]	Expt.[d]
Be (^{1}S) → Be$^+$ (^{2}S)	9,267	9,279	9,293	9,268 (0,001)	9,279 (0,000)	9,294 (0,001)	9,327
Mg (^{1}S) → Mg$^+$ (^{2}S)	7,491	7,524	7,528	7,501 (0,010)	7,532 (0,008)	7,536 (0,008)	7,649
K (^{2}S) → K$^+$ (^{1}S)	3,985	4,010	-	3,992 (0,007)	4,022 (0,012)	-	4,342
Ti (^{3}F) → Ti$^+$ (^{4}F)	6,476	6,561	-	6,530 (0,054)	6,598 (0,037)	-	6,820
V (^{4}F) → V$^+$ (^{5}D)	5,807	5,956	-	6,041 (0,234)	6,213 (0,257)	-	6,737
Mn (^{6}S) → Mn$^+$ (^{7}S)	6,956	6,878	-	7,020 (0,064)	6,964 (0,086)	-	7,435
Ni (^{3}F) → Ni$^+$ (^{2}D)	7,738	7,676	-	8,306 (0,568)	8,302 (0,626)	-	7,639
Cu (^{2}S) → Cu$^+$ (^{1}S)	6,783	7,147	-	6,957 (0,174)	7,342 (0,195)	-	7,727
MAD[e] (Com Ni)	0,421	0,340	-	0,424	0,344	-	
MAD[e] (Sem Ni)	0,467	0,383	-	0,390	0,298		

[a]Investigação presente, conjunto de bases gerado por Canal Neto e colaboradores (2005)
[b]Investigação presente, conjunto de bases gerado por Barbieri e colaboradores (2007) e Machado e colaboradores (2009)
[c]Investigação presente, conjunto de bases gerado por Jorge e colaboradores (2009).
[d]Moore (1971)
[e]Desvio absoluto médio em relação ao experimental.

6.3.2 - Energia de Dissociação

Energias de dissociação dos estados fundamentais vibracionais (D_0) calculadas e experimentais (Lide 1994; Feller e Dixon 2001; Ruscic e colaboradores 1990; Berkowitz 1988; Gibson e colaboradores 1986; Gurvich e colaboradores 1989) para 6 moléculas contendo H e/ou elementos da primeira, segunda e terceira linhas são apresentadas na Tabela 6.2 (Jorge e colaboradores 2009). D_0 difere da energia de dissociação de equilíbrio pela adição da energia vibracional de ponto-zero.

Tabela 6.2: Parâmetro geométrico (r_e em Å) e energia de dissociação (D_0 em kJ/mol) CCSDT/conjunto de bases e experimental para os estados fundamentais de algumas moléculas. Para D_0, os efeitos relativísticos escalares são dados entre parênteses.

		DZP[a]	TZP[b]	DZP-DKH[c]	TZP-DKH[c]	Expt.[d]
KF ($^1\Sigma^+$)	D_0	411,5	445,3	396,7 (-14,8)	443,3 (-2,0)	497,5±2,5
	r_e	2,3114	2,2725	2,3129	2,2706	2,1716
CuF ($^1\Sigma^+$)	D_0	353,4	384,7	355,3 (1,9)	385,1 (0,4)	413,4±13
	r_e	1,7830	1,7626	1,7612	1,7385	1,7449
CuCl ($^1\Sigma^+$)	D_0	331,9	349,5	332,6 (0,7)	349,0 (-0,5)	377,8±7,5
	r_e	2,1059	2,0892	2,0834	2,0640	2,0512
Cu_2 ($^1\Sigma^+_g$)	D_0	142,94	166,35	155,26 (12,32)	177,93 (11,58)	176,52±2,38
	r_e	2,27	2,28	2,24	2,24	2,22
CuBr ($^1\Sigma^+$)	D_0	273	302	273 (0)	300 (-2)	331±25
	r_e	2,2096	2,2190	2,1841	2,1952	2,1734
ZnH ($^2\Sigma^+$)	D_0	81,5	90,2	76,6 (-4,9)	85,4 (-4,8)	85,8±2,1
	r_e	1,6061	1,5876	1,5949	1,5709	1,5949
MAD[e]	D_0	47,96	25,46	48,76	24,02	
	r_e	0,0550	0,0449	0,0368	0,0307	

[a]Investigação presente, conjunto de bases gerado por Canal Neto e colaboradores (2005).
[b]Investigação presente, conjunto de bases gerado por Barbieri e colaboradores (2007).
[c]Investigação presente, conjunto de bases gerado por Jorge e colaboradores (2009).
[d]Lide (1994).
[e]Desvio absoluto médio em relação ao experimental.

Para determinar a magnitude da correção relativística escalar, as diferenças nas energias de dissociação não relativística e relativística foram feitas. Geralmente, a correção relativística escalar abaixa a energia de dissociação relativa à energia obtida a partir de cálculos não relativísticos, embora exista um número de exceções.

O maior efeito relativístico escalar CCSD(T)/TZP-DKH ocorre para Cu_2 (11,58 kJ/mol), embora, mostrou-se que a magnitude das correções relativísticas escalares pode ser

significativa, mesmo para moléculas da primeira linha, particularmente para espécies que contêm múltiplos átomos de halogênio (Feller e Peterson 1999; de Jong e colaboradores 2001; Jorge e colaboradores 2009). Para sistemas da segunda linha, efeitos relativísticos escalares tornam-se mais pronunciados. O efeito escalar pode ser importante para espécies não halogenadas, tais como o SO_2 (Feller e Peterson 1999; Jorge e colaboradores 2009).

Para ambas seqüências hierárquicas relativística e não relativística de conjuntos de bases, pode-se observar que em geral a concordância entre energias de dissociação teórica e experimental melhora com o aumento do tamanho do conjunto de bases. No todo, os MADs com respeito ao experimento para D_0 são mostrados na parte inferior da Tabela 6.2, aproximadamente equivalentes aos valores correspondentes obtidos por Yockel e Wilson (1999) usando os conjuntos de bases consistentemente correlacionadas em uma coleção de moléculas de tamanhos similares àquelas estudadas neste trabalho.

Como notado em estudos prévios (Feller e Peterson 1999; Yockel e Wilson 1999) as correções relativísticas escalares não resultam em uma grande troca no MAD das energias de dissociação em relação ao experimental. Para os conjuntos DZP-DKH e TZP-DKH, as correções relativísticas escalares resultam em um aumento (0,80 kJ/mol) e decréscimo (1,44 kJ/mol) nos MADs em relação ao experimental, respectivamente. Estudos prévios (Yockel e Wilson 1999) indicaram aumentos nos desvios com a adição de correções relativísticas escalares.

6.3.3 – Comprimento de Ligação

Comprimentos de ligações DKH ao nível CCSD(T) para algumas moléculas são mostrados na Tabela 6.2 (Jorge e colaboradores 2009). A maioria dos comprimentos de ligações decrescem com a inclusão do efeito relativístico escalar. As trocas mais notáveis na redução de comprimentos de ligações resultam em um decréscimo de 0.01-0.04 Å no comprimento de ligação quando comparado com os valores não relativísticos.

Em geral, os comprimentos de ligações teóricos são superestimados e este resultado foi previamente obtido estudando estruturas eletrônicas de hidretos diatômicos da segunda linha (Jorge e colaboradores 2006-b) ao nível MP2 de teoria. A razão para tal pode simplesmente ser pensada como a participação de configurações de estados excitados, que são muitas vezes significativamente antiligantes.

No todo, os MADs entre os resultados obtidos com os modelos CCSD(T)/DZP, TZP, DZP-DKH e TZP-DKH a partir de comprimentos de ligação experimentais são 0,0550, 0,0449, 0,0368 e 0,0307 Å, respectivamente. Como discutido anteriormente e como indicado pelos desvios, o impacto da correção relativística escalar sobre a geometria não é grande, mas, as correções relativísticas sempre melhoram a concordância com o experimento e na média o melhor resultado foi obtido com o modelo CCSD(T)/TZP-DKH. A concordância entre os comprimentos de ligações CCSD(T)/TZP-DKH e experimental é boa.

No Capítulo 7, apresentam-se as conclusões das pesquisas realizadas ao longo deste trabalho de tese.

Capítulo 7

CONCLUSÕES

Nesse trabalho, o conjunto de bases correlacionadas de qualidade dupla zeta de valência para H, He e átomos da primeira e segunda linhas foi estendido para incluir os elementos do K até o Kr (Camiletti e colaboradores 2008). O conjunto de bases de contração segmentada desenvolvido neste trabalho oferece a vantagem de boa precisão e flexibilidade com poucas primitivas. A escolha de funções de polarização (d e f) foi feita a partir de cálculos atômicos correlacionados.

Funções de onda DFT foram usadas para descrever energia de dissociação, comprimento de ligação, freqüência harmônica, momento de dipolo elétrico e constantes de blindagens NMR de algumas moléculas contendo pelo menos um átomo da terceira linha.

As seguintes conclusões podem ser tiradas a partir de comparações entre dados teórico e experimental:

- Para qualquer conjunto de bases, o funcional híbrido mostrou ser em geral o mais apropriado para calcular as propriedades estudadas neste trabalho.
- Para D_0, r_e, ω_e e μ_e, o conjunto de bases DZP deu resultados mais precisos que o conjunto de bases 6-31G** em cálculos B3LYP e BP86.
- Para as moléculas diatômicas e poliatômicas contendo átomos do grupo principal, os melhores resultados de energia de dissociação, parâmetros geométricos e freqüências harmônicas foram obtidos com o modelo B3LYP/DZP.
- Exceto para r_e e ω_e de diatômicas (nível B3LYP), o conjunto DZP mostrou ser em média mais preciso que DZP-SHA.
- Com poucas exceções, a melhor concordância entre os momentos de dipolo teórico e experimental foi obtida com o conjunto de bases DZP.

Para qualquer propriedade estudada aqui, quando o erro do método é eliminado dos cálculos, os resultados DZP deram a melhor concordância com os dados de referência (valores QZVP).

Comparando com resultados obtidos a partir da utilização de conjuntos de bases maiores, verificou-se que a blindagem isotrópica NMR do ^{57}Fe em $Fe(C_5H_5)_2$ e $Fe(CO)_5$ bem como o deslocamento químico relativo entre os dois compostos foram bem descritos com o conjunto de bases DZP. Para os compostos de selênio, nossos resultados confirmam a verificação feita previamente por Schreckenbach e Ziegler (1998), de que o desempenho DFT é melhor que MP2 em cálculos $\delta(^{77}Se)$ de moléculas altamente correlacionadas. Testes futuros podem ser estendidos para outros núcleos de metais de transição da terceira linha.

Finalmente, recordamos que os conjuntos de bases 6-31G* (Rassolov e colaboradores 1998) e cc-pVDZ (Wilson e colaboradores 1999) foram, respectivamente, construídos para os átomos de K até Zn e Ga até Kr, enquanto que o conjunto DZP é para todos os elementos da terceira linha. Portanto, o número de moléculas que podem ser manuseadas com o último conjunto é maior.

Neste trabalho, foram também gerados os conjuntos de bases ADZP e ATZP para os átomos de K e de Sc até Zn. Combinado com átomos mais leves usando o mesmo conjunto de bases, aumenta o número de compostos químicos inorgânicos e organometálicos que podem ser manuseados eficientemente por métodos de química quântica moderna. Os conjuntos ADZP e ATZP foram desenvolvidos, respectivamente, a partir de DZP (Camiletti e colaboradores 2008) e TZP (Machado e colaboradores 2009) através da adição de uma função difusa para cada simetria atômica (s, p, ..., g), que foram otimizadas ao nível HF ou MP2 de teoria. A partir desses conjuntos, cálculos *ab initio* e DFT não relativísticos de momentos de dipolo elétrico e polarizabilidades de dipolo estáticos de um conjunto de moléculas foram realizados.

Para todas as moléculas estudadas, os resultados de propriedades elétricas estáticas mostram, em geral, uma forte dependência do conjunto de bases e da correlação eletrônica. Como esperado, o aumento do tamanho do conjunto de bases e/ou inclusão de correlação

eletrônica em nossos cálculos geralmente melhora a concordância com dados experimentais e/ou com valores obtidos com níveis mais altos de teoria.

Pode-se verificar que para o Cu_2, o conjunto ATZP pode atingir precisão comparável a conjuntos específicos (Maroulis 2003) gerados para realizar cálculos de propriedades elétricas. Ao nível HF, resultado semelhante foi recentemente encontrado por Campos e Jorge (2009) estudando estruturas eletrônicas do benzeno, piridina, as cinco bases de ácidos nucléicos comuns e três bases relacionadas.

Quando se comparam nossos resultados de propriedades elétricas HF com outros relatados na literatura, é evidente que a inclusão de funções de simetria g nos cálculos não é tão importante para $TiCl_4$, que têm simetria tetraédrica, mas, elas parecem ser necessárias para ScF.

Finalmente, para $TiCl_4$, as polarizabilidades de dipolo médias BP86/ATZP estáticas dão excelentes concordâncias com dados experimentais, e são mais precisas que as obtidas com cálculos MP2 usando conjuntos de bases menores (Hohm e Maroulis 2006).

Como mencionado anteriormente, de Jong e colaboradores (2001) notaram que o uso de conjuntos de bases contraídos não relativísticos pode resultar em erros significativos em cálculos de efeitos relativísticos escalares. Eles encontraram que conjuntos de bases não relativísticos precisam ser recontraídos para serem usados com o Hamiltoniano DKH de um elétron. Com isso em mente, para H, Li, Be, Na e Mg e K-Zn, as seqüências hierárquicas de conjuntos de bases XZP (X = D, T e Q) (Canal Neto e colaboradores 2005; Barbieri e colaboradores 2006) e (X = D e T) (Camiletti e colaboradores 2008; Machado e colaboradores 2009) foram recontraídas usando o Hamiltoniano DKH, incorporando os efeitos relativísticos nos coeficientes de contração.

Calculamos o efeito relativístico escalar DKH ao nível CCSD(T) na energia de ionização, comprimento de ligação e energia de dissociação (D_0) para um conjunto de átomos e moléculas. As correções relativísticas escalares dessas propriedades foram comparadas com

resultados teóricos previamente publicados na literatura. Encontrou-se que os sinais e magnitudes dos resultados publicados anteriormente são similares àqueles obtidos neste trabalho.

Comparando os conjuntos de bases diferentes usados neste trabalho, o conjunto TZP-DKH normalmente previu propriedades mais próximas aos valores experimentais. No que segue, os resultados TZP-DKH serão utilizados na análise. Em média, as correções relativísticas escalares tem uma magnitude de 0,153 eV para energias de ionização e 3,55 kJ/mol para energias de dissociação. As maiores correções relativísticas escalares foram, respectivamente, 0,626 e 0,257 eV para as energias de ionização do Ni e V. Correção relativística significativa foi também encontrada para Cu_2 (11,58 kJ/mol).

No endereço eletrônico **http://www.cce.ufes.br/qcgv/pub/** , encontram-se os conjuntos de bases gerados pelo Grupo de Química Quântica de Vitória, inclusive aqueles construídos nesta tese.

Capítulo 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

– ALMÖF J., TAYLOR P. R. (1991) *Adv. Quantum Chem.* 22, 301.

– ALPARONE A., MILLEFIORI A., MILLEFIORI S. (2005) *Chem. Phys. Lett*. 409, 288.

– ARRUDA P. M., CANAL NETO A., JORGE F. E. (2009) *Int. J. Quantum Chem.* 109, 1189.

– BARBIERI P. L., FANTIN P. A., JORGE F. E. (2006) *Mol. Phys*. 104, 2945.

– BARTLETT R. J. (1981) *Ann. Rev. Phys. Chem*. 32, 359.

– BAUSCHLICHER C.W., WALCH S.P., PARTRIDGE H. (1982) *J. Chem. Phys.* 76, 1033.

– BECKE A. D. (1993) *J. Chem. Phys*. 98, 5648.

– BECKE A. D. (1988) *Phys. Rev. A* 38, 3098.

– BERKOWITZ J. (1988) *J. Chem. Phys*. 89, 7065.

– BIIHL M., KAUPP M., MALKINA O. L., MALKIN V.G. (1999) *J. Comp. Chem.* 20, 91.

– BIIHL M. (1997) *Chem. Phys. Lett*, 267, 251.

– BIIHL M., THIEL W., FLEISCHER U., KUTZELNIGG W. (1995) *J. Phys. Chem*. 99, 4000.

– BINKLEY J. S., POPLE J. A., HEHRE W. J. (1980) *J. Am. Chem. Soc.* 102, 939.

– BINKLEY J. S., POPLE J. A. (1975) *Int. J. Quantum Chem*. 9, 229.

– BINNING R. C., CURTISS L. A. (1990) *J. Comp. Chem.* 11, 1206.

– BORMAN S. (1990), *Chem. Eng. News* 22, 91.

– BOYS S. F. (1950) *Proc. R. Soc. A* 200, 542.

– BRIDGE N.J., BUCKINGHAM A.D. (1966) *Proc. R. Soc. London Ser. A* 295, 334.

– BUCKINGHAM A. D. (1978) *Intermolecular Interactions: From Diatomic to Biopolymers*. B. Pullman (Ed.). (Wiley, Chichester).

– CADE P. E., HUO W. M. (1967) *J. Chem. Phys*. 47, 614.

– CAMILETTI G. G., CANAL NETO A., JORGE F. E., MACHADO S. F. (2009) *J. Mol. Structure (Theochem)* 910, 122-125.

– CAMILETTI G. G., MACHADO S. F., JORGE F. E. (2008) *J. Comput. Chem*. 29, 2434.

– CAMPOS C. T., JORGE F. E. (2009) *Int. J. Quantum Chem*. 109, 285.

– CANAL NETO A., MUNIZ E. P., CENTODUCATTE R., JORGE F. E. (2005) *J. Mol. Structure (Theochem)* 718, 291.

– CANAL NETO A., JORGE F. E., de CASTRO M (2002) *Int. J. Quantum Chem*. 82, 126.

– CARSKY P., URBAN M. (1980) *Ab initio calculations: methods and aplications in chemistry, Lectures Notes in chemistry* (Springer-Verlag, New York).

– CENTODUCATTE R., JORGE F. E., dE CASTRO E. V. R. (2001) *Int. J. Quantum Chem.* 82, 126.

– CHAKRAVORTY S. J., CORINGIU G., Flores J. R., SONNAD V., CLEMENTI E., CARRAVETTA V., CACELLI I. (1989) *Modern Techniques in Computational Chemistry MOTECC-89.* (ESCOM, Leiden).

– CHRISSANTHOPOULOS A. e MAROULIS G. (2001) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 34, 121.

– ČÍŽEK, J. (1966) *J. Chem. Phys*. 45, 4256.

– ČÍŽEK J. (1969) *Adv. Chem. Phys.* 14, 35.

– ČÍŽEK J. e PALDUS J. (1971) *Int. J. Quantum Chem*. 5, 359.

– CLEMENTTI E. e ROETTI C. (1974) *At. Data Nucl.* 14, 177.

– COESTER F. e H. KÜMMEL H., (1960) *Nucl. Phys*. 17, 477.

– COESTER F. (1958) *Nucl. Phys*. 7, 421.

– COLLINS C., DYALL K. G., SCHÄFER I. H. F. (1995) *J. Chem. Phys.* 102, 2024.

– DA SILVA A. B. F., TRSIC M. (1996) *Can. J. Chem*. 74, 1526-1534.

– DAVIDSON E. R., FELLER D. (1986) *Chem. Rev.* 86, 681.

– DE CASTRO E. V. R., JORGE F.E., PINHEIRO J. C. (1999) *Chem. Phys.* 243, 1.

– DE CASTRO E. V. R., JORGE F. E. (1998) *J. Chem. Phys.* 108, 5225.

– DE JONG W. A., HARRISON R. J., DIXON D. A. (2001) *J. Chem. Phys.* 114, 48.

– DE OLIVEIRA P. J. P., JORGE F. E. (2008-a) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*. 41, 145101.

– DE OLIVEIRA P. J. P., JORGE F. E. (2008-b) *Chem. Phys. Lett.* 463, 235.

– DIERCKSEN G. H. F., WILSON S. (1983) *Methods in Computacional Molecular Physics* (Reidel Publishing Company).

– DIRAC P. A. M. (1929) *Proc. Roy. Soc. London A.* 117, 610.

– DIRAC P. A. M. (1928) *Proc. Roy. Soc. London A.* 126, 360.

– DOUGLAS M., KROLL N. M. (1974) *Ann. Phys. (N.Y.)* 82, 89.

– DUDDECK H. (1995) *Prog. Nucl. Magn. Rson. Spectrosc.* 27, 1.

– DUNNING JR. T. H. (1989) *J. Chem. Phys.* 90, 1007.

– DUNNING JR. T. H. (1977) *J. Chem. Phys*. 66, 1382.

– DUNNING JR. T. H. (1970) *J. Chem. Phys*. 53, 2823.

– EISBERG R. M. e RESNICK R. (1994) *Física Quântica.* (Editora Campus, Rio de Janeiro).

– FANTIN P. A., BARBIERI P. L., CANAL NETO A., JORGE F. E. (2007) *J. Mol. Structure (Theochem)* 810, 103.

– FELLER D., DIXON D. A. (2001) *J. Chem. Phys.* 115, 3484.

– FELLER D., PETERSON K. A. (1999) *J. Chem. Phys*. 110, 8384.

– FERMI E. (1927) *Accad. Naz. Linei.* 6, 602.

– FERNÁNDEZ B., CORIANI S., RIZZO A. (1998) *Chem. Phys. Lett*. 288, 677.

– FOCK V. (1930) *Z. Physik* 61, 126.

– FRISCH M. J., POPLE J. A., BINKLEY J. S. (1984) *J. Chem. Phys.* 80, 3265.

– FRISCH M. J., TRUCKS G. W., SCHLEGEL H. B., SCUSERIA G. E., ROBB M. A., CHEESEMAN J. R., MONTGOMERY Jr. J. A., VREVEN T., KUDIN K. N., BURANT J. C., MILLAM J. M,, IYENGAR S. S., TOMASI J., BARONE V., MENNUCCI B., COSSI M., SCALMANI G., REGA N., PETERSSON G. A., NAKATSUJI H., HADA M., EHARA M., TOYOTA K., FUKUDA R., HASEGAWA J., ISHIDA M.; NAKAJIMA T., HONDA Y., KITAO O., NAKAI H., KLENE M., LI X., KNOX J. E., HRATCHIAN H. P., CROSS J. B., ADAMO C., JARAMILLO J., GOMPERTS R., STRATMANN R. E., YAZYEV O., AUSTIN A. J., CAMMI R., POMELLI C., OCHTERSKI J. W., AYALA P. Y., MOROKUMA K., VOTH G. A., SALVADOR P., DANNENBERG J. J.,

ZAKRZEWSKI V. G., DAPPRICH S., DANIELS A. D., STRAIN M. C., FARKAS O., MALICK D. K., RABUCK A. D., RAGHAVACHARI RAGHAVACHARI K., FORESMAN J. B., ORTIZ J. V., CUI Q., BABOUL A. G., CLIFFORD S., CIOSLOWSKI J., STEFANOV B. B., LIU G.,LIASHENKO A., PISKORZ P., KOMAROMI I., MARTIN R. L., FOX D. J., KEITH T., AL-LAHAM M. A., PENG C. Y., NANAYAKKARA A., CHALLACOMBE M., GILL P. M. W., JOHNSON B., CHEN W., WONG M. W., GONZALEZ C., POPLE J. A. (2003) *Gaussian 03, Revision A.1* (Gaussian Inc., Pittsburgh).

- GAUSS J. (1993) *J Chem Phys*, 99, 3629.
- GIBSON S. T., GREENE J. P., BERKOWITZ J. (1986) *J. Chem. Phys*. 85, 4815.
- GURVICH L. V., VEYTS I. V., ALCOCK C. B. (Eds.) (1989) *Thermodynamic properties of individual substances, Vol. 1* (CRC Press, Boca Raton, FL.).
- HAALAND A. (1979) *ACC Chem Res*. 12, 415.
- HELGKER T., HALKIER A., JORGENSON P., KLOPPER W., OLSEN J. (1999) *Chem. Phys. Lett.* 302 437.
- HARTREE D. R. (1928) *Proc. Cambridge Phil. Soc*. 24, 89.
- HAY P. J. (1977) *J. Chem. Phys.* 66, 4377.
- HEHRE W.H., RADOM L., SCHLEYER P.V.R., POPLE J.A. (1986) *Ab initio molecular orbital theory* (Wiley, New York).
- HEHRE W. J., DITCHFIELD R., POPLE J. A. (1972) *J. Chem. Phys*. 56, 2257.
- HEISENBERG W. (1927) The physical content of quantum kinematics and mechanics, traduzido por J.A. Wheeler e W.H. Zurek, in: J.A. Wheeler and W.H. Zurek (eds), *Quantum Theory and Measurement* (Princeton University Press, Princeton, 1983), p. 62-84 (originalmente publicado em Zeitschrift für Physik 43, 172.
- HELGAKER T., JASZUNSKI M., RUUD K. (1999) Chem Rev, 99, 293.
- HESS B. A. (1986) *Phys. Rev. A* 33, 3742.
- HESS B. A. (1985) *Phys. Rev. A* 32, 756.
- HILL D. L., WHEELER J. A. (1953) *Phys. Rev.* 89, 1102.
- HOHENBERG P., KOHN W. (1964) *Phys. Rev. B* 136, 864.
- HOHM U., MAROULIS G. (2006) *J. Chem. Phys*. 124, 124312.

– HOHM U., GOEBEL D., KARAMANIS P., MAROULIS G. (1998) *J. Phys. Chem. A* 102, 1237.

– HUBER K.P., HERZBERG G. (1979) *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand-Reinhold, New York).

– HUZINAGA S., KLOBUKOWSKI M. (1985) *Chem. Phys. Lett*. 120, 159.

– HUZINAGA S., KLOBUKOWSKI M, TATEWAKI H. (1985) *Can. J. Chem*. 63, 1812.

– HUZINAGA S. (1971) *Approximate Atomic Functions* (University of Alberta, Edmonton).

– JENSEN F. (2002) *J. Chem. Phys.* 116, 7372.

– JENSEN F. (2001) *J. Chem. Phys*. 115, 9113.

– JANSEN G., HESS B. A. (1989) *Phys. Rev. A* 39, 6016.

– JORGE F. E., CANAL NETO A., CAMILETTI G. G., MACHADO S. F. (2009) *J. Chem. Phys.* 130, 064108.

– JORGE F. E., BERNADO L. M., MUNIZ E. P. (2006-a) *J. Theo. Comp. Chem.* 5, 223.

– JORGE F.E., SAGRILLO P.S., OLIVEIRA A.R. (2006-b) *Chem. Phys. Lett.* 432, 558.

– JORGE F. E., ABOUL HOSN H. M. (2001) *Chem. Phys. Lett.* 255, 265.

– JORGE F. E., CENTODUCATTE R., DE CASTRO E. V. R. (2000) *Theor. Chem. Acc*. 103, 477.

– JORGE F. E., FRANCO M. L. (2000) *Chem. Phys*. 253, 21.

– JORGE F. E., DE CASTRO E. V. R. (1999) *Chem. Phys. Lett.* 302, 454.

– JORGE F. E., FANTIN P. A. (1999) *Chem. Phys*. 249, 105.

– JORGE F. E., MUNIZ E. P. (1999) *Int. J. Quantum Chem.* 71, 307.

– JORGE F. E., MARTINS R. F. (1998) *Chem. Phys*. 233, 1.

– KAUPP M., MALKINA O. L., MALKIN V.G. (1997) *J. Chem. Phys*. 106, 9201.

– KELLÖ V., SADLEJ A. J., HESS B. A. (1996) *J. Chem. Phys*. 105, 1995.

– KELLOG B. C. (1996) *An Introduction to Relativistic Electronic Structure Theory in Quantum Chemistry* (University of Georgia, Athens). Disponível em <http://www.ccqc.uga.edu/lec_top/rltvt/rltvt.html>. Acesso em nov2009.

– KOBUS J., MONCRIEFF D., WILSON S. (1994) *J. Phys. B* 27, 2867.

– KOGA T., AOKI H., GARCIA DE LA VEGA J. M., TATEWAKI H. (1997) *Theor. Chem. Acc.* 96, 248.

– KOGA T., TAKKAR A. J. (1993) *Theor. Chim. Acta* 85, 391.

– KUTZELNIGG W., FLEISCHER U., SCHLINDLER M. (1990) *NMR-Basic Principles and Progress* (Springer: Heidelberg, Vol. 23, p. 165).

– LEE C., YANG W., PARR R. G. (1988) *Phys. Rev. B* 37, 785.

– LEVINE I. N. (2009) *Quantum Chemistry* (Person Prentice Hall, New Yok).

– LIBRELON P. R., JORGE F. E. (2003) *Int. J. Quantum Chem*. 95, 190.

– LIDE D.R. (Editor-in-chief) (1994) *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, London).

– LOWE J. P. (1993) *Quantum Chemistry* (2ªEd. Academic Press, Pennsylvania).

– MACHADO S. F., CAMILETTI G. G., CANAL NETO A., JORGE F. E., JORGE RAQUEL S. (2009) *Mol. Phys.* 107, 1713.

– MAROULIS G. (2003) *J. Phys. Chem. A* 107, 6495.

– MAROULIS G., KARAMANIS P. (2001) *Chem. Phys*. 269, 137.

– MAROULIS G., POUCHAN C. (1997) *Chem. Phys.* 215, 67.

– MOHALLEM J. R., DREIZLER R. M., TRSIC M. (1986) *Int. J. Quant. Chem. Symp*. 20, 45.

– MØLLER C., PLESSET M. S. (1934) *Phys. Rev.* 46, 618.

– MOORE C. E. (1971) *Atomic Energy Levels* (Natl. Bur. Stand. NSRDS-NBS 35, Washington, D.C.).

– MUNIZ E. P., JORGE F. E. (2006) *Int. J. Quantum Chem*. 106, 943.

– OLNEY T.N., BRION C.E., IBUKI T. (1995) *Chem. Phys*. 201, 505.

– PARR R. G., YANG W. (1989) *Density-function theory of atoms and molecules* (Oxford University).

– PARTRIDGE H. (1989) *J. Chem. Phys.* 90, 1043.

– PARTRIDGE H. J. (1987) *J. Chem. Phys*. 87, 6643.

– PLANCK M. (1900) *Verh. d. Deutseh. Phys. Ges.* 2(2), 202.

– PERDEW J. P. (1986) *Phys. Rev. B* 33, 8822.

– PERDEW J. P., WANG Y. (1986) *Phys. Rev. B* 33, 8800.

– PINHEIRO J. C., JORGE F. E., DE CASTRO E. V. R. (2000) *Int. J. Quantum Chem.* 78, 15.

– PINHEIRO J. C., JORGE F. E., DE CASTRO E. V. R. (1999) *J. Mol. Structure (Theochem)* 491, 81.

– PIRES J. M., JORGE F. E. (2003) *Int. J. Quantum Chem.* 95, 144.

– PITZER K. S. (1979) *ACC. Chem. Res*. 12, 271.

– PRASAD R. K. (1992) *Quantum Chemistry* (1ª Ed. John Wiley & Sons).

– PURVIS G. D. I., BARTLETT R. J. (1982) *J. Chem. Phys*. 76, 1910.

– PYYKKÖ P. (1988a) *Chem. Rev*. 88, 563.

– PYYKKÖ P. (1988b) *Methods in Computational Chemistry Vol. 2* (Ed. S. Wilson, Plenum Press, London, pp. 137-226).

– RAFENETTI R. C. (1973) *J. Chem. Phys*. 58, 4452.

– RAFFENETTI R. C., RUEDENBERG K. (1973) *J. Chem. Phys.* 59, 5978.

– RAGHAVACHARI K., TRUCKS G. W., POPLE J. A., HEAD-GORDON M. (1989) *Chem. Phys. Lett*. 157, 479.

– RASSOLOV V. A., POPLE J. A., RATNER M. A., WINDUS T. L. (1998) *J. Chem. Phys.* 109, 1223.

– REEVES R. C. (1963) *J. Chem. Phys.* 39, 1.

– ROOTHAAN C. C. J. (1951) *Rev. Mod. Phys.* 23, 69.

– RUEDENBERG K., RAFANETTI R. C., BARDO R. D. (1973) *Energy Structure and Reactivity*. *Proceedings of the 1972 Bouler Summer Research Confence on Theoretical Chemistry*, Smith D. E. (Editor) (Wiley, New York).

– RUSCIC B., SCHWARZ M., BERKOWITZ J. (1990) *J. Chem. Phys.* 92, 1865.

– SAGRILLO P. S., JORGE F. E., BARBIERI P. L., FANTIN P. A. (2007) *J. Braz. Chem. Soc.* 18, 1448.

– SCHAEFER H. F. (1997) *Applications of Eletronic Struture Theory of Modern Theoretical Chemistry Vol 4.* W. Miller et al. eds. (New York, Plenun).

– SCHÄFER A., HUBER C., AHLRICHS R. (1994) *J. Chem. Phys.* 100, 5829.

– SCHÄFER A., HORN H., AHLRICHS R. (1992) *J. Chem. Phys*. 97, 2571.

– SCHRECKENBACH G. (1999) *J. Chem. Phys.* 110, 11936.

– SCHRECKENBACH G., ZIEGLER T. (1998) *Theor. Chem. Acc*. 99, 71.

– SCHRÖDINGER E. (1926) *Phys. Rev.* 28, 1049.

– SILVER D. M., WILSON S. E., NIEUWPOORT W.C. (1978). *Int. J. Quant. Chem*. 14, 635.

– SIMARD B., VASSEUR M., HACKETT P.A. (1991) *Chem. Phys. Lett.* 176, 303.

– SLATER J. C. (1950) *Phys. Rev*. 78, 748.

– SLATER J. C. (1930) *Phys. Rev.* 36, 57.

– SZABO A., OSTLUND N. S. (1996) *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (McGraw-Hill, New York).

– THOMAS L. H. (1927) *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, 542.

– VAN CAILLIE C., AMOS R.D. (1998) *Chem. Phys. Lett.* 291, 71.

– VISSCHER L., DYALL K. G. (1997) *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* 67, 207.

– VOSKO S. H., WILK L., NUSAIR M. (1980) *Can. J. Phys.* 58, 1200.

– WACHTERS A. J. H. (1970) *J. Chem. Phys*. 52, 1033.

– WATTS J. D., GAUSS J., BARTLETT R. J. (1993) *J. Chem. Phys*. 98, 8718.

– WEIGEND F., FURCHE F., AHLRICHS R. (2003) *J. Chem. Phys*. 119, 12753.

– WILSON A. K., WOON D. E., PETERSON K. A., DUNNING JR. T. H. (1999) *J. Chem. Phys.* 110, 7667.

– WILSON A. K., VAN MOURIK T., DUNNING JR. T. H. (1996) *J. Mol. Structure (Theochem)* 388, 339.

– WILSON S. (1994) *Basis sets for electronic structure calculations. Methods in computational chemistry* (New York, Plenum).

– WOON D.E., DUNNING JR. T.H. (1993) *J. Chem. Phys*. 98, 1358.

– XENIDES D., MAROULIS G. (2006) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*. 39, 3629.

– YOCKEL S., WILSON A. K. (1999) *J. Chem. Phys*. 110, 8384.

– ZIEGLER T. (1990) *Chem. Rev*. 91, 651.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo