

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

MARCELO TRADE BARRETO

**BASES GAUSSIANAS PRECISAS GERADAS
COM O MÉTODO COORDENADA GERADORA
HARTREE-FOCK MELHORADO**

**VITÓRIA
2005**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MARCELO TRADE BARRETO

**BASES GAUSSIANAS PRECISAS GERADAS
COM O MÉTODO COORDENADA GERADORA
HARTREE-FOCK MELHORADO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Física, na área de concentração em Física Atômica e Molecular.
Orientador: Prof. Dr. Francisco Elias Jorge

**VITÓRIA
2005**

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

B273b Barreto, Marcelo Trade, 1972-
Bases gaussianas precisas geradas com o método
coordenada geradora Hartree-Fock melhorado / Marcelo Trade
Barreto. – 2005.
95 f. : il.

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. Teoria da aproximação. I.
Jorge, Francisco Elias. II. Universidade Federal do Espírito
Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 53

A Nilseia, pelo amor, compreensão e incentivo.

A Shirley, que me deu a vida.

A Nielsen, pela amizade.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Francisco Elias Jorge, pela atenção, paciência, incentivo e dedicação para o bom andamento dos trabalhos.

Ao professor Alfredo Gonçalves Cunha, pela colaboração e empréstimos dos computadores para a realização de alguns cálculos.

Ao professor Reinaldo Centoducatte, pela colaboração e participação em alguns trabalhos aqui apresentados.

Ao professor Marcos Tadeu D'Azeredo, pelo apoio e atenção dispensada, enquanto era coordenador da pós-graduação.

Aos colegas Antonio Canal Neto e Eduardo Perini Muniz, pela colaboração e participação nos trabalhos desenvolvidos.

Aos professores do Departamento de Física e Centro de Ciências Exatas, que de alguma forma contribuíram para a minha formação acadêmica.

À UFES, pela oportunidade de cumprir mais um estágio da minha vida acadêmica.

À minha família, pelo incentivo, compreensão e carinho.

"O ser humano vivencia a si mesmo, seus pensamentos, como algo separado do resto do universo - numa espécie de ilusão de ótica de sua consciência. E essa ilusão é um tipo de prisão que nos restringe a nossos desejos pessoais, conceitos e ao afeto apenas pelas pessoas mais próximas. Nossa principal tarefa é a de nos livrarmos dessa prisão, ampliando o nosso círculo de compaixão, para que ele abranja todos os seres vivos e toda a natureza em sua beleza. Ninguém conseguirá atingir completamente este objetivo, mas lutar pela sua realização já é por si só parte de nossa liberação e o alicerce de nossa segurança interior".

Albert Einstein

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiv
1 INTRODUÇÃO	16
2 MÉTODO COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK MELHORADO	26
2.1 INTRODUÇÃO	27
2.2 MÉTODO COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK	28
2.2.1 Equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock	28
2.2.2 Discretização Integral	31
2.2.3 Troca de Rótulos	33
2.3 MÉTODO COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK MELHORADO	35
3 MÉTODO COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK MOLECULAR	
MELHORADO	37
3.1 INTRODUÇÃO	38
3.2 MÉTODO COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK MOLECULAR	
MELHORADO	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES DE SISTEMAS ATÔMICOS	43
4.1 INTRODUÇÃO	44
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.2.1 Átomos Neutros	45
4.2.2 A molécula de BeF	52

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES DAS MOLÉCULAS DE CS , CO₂ E H₂O	57
5.1 INTRODUÇÃO	58
5.2 CONJUNTOS DE BASE DE FUNÇÕES GAUSSIANAS PRIMITIVAS CENTRADAS EM ÁTOMOS.....	58
5.3 MOLÉCULA DE CS.....	59
5.4 MOLÉCULA DE CO ₂	68
5.5 MOLÉCULA DE H ₂ O	74
6 CONCLUSÕES	78
APÊNDICE A – Funções tipo Slater e Gaussianas	82
APÊNDICE B – Bases Iguamente Temperadas	86
APÊNDICE C – Bases Bem Temperadas	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

LISTA DE TABELAS

- Tabela 4.1** Energias de excitação [$E(\text{estado excitado})-E(\text{estado fundamental})$] e orbital (ϵ) (em hartree) de alguns estados dos átomos de He até Ar 48
- Tabela 4.2** Energias de excitação [$E(\text{estado excitado})-E(\text{estado fundamental})$] e orbital (ϵ) (em hartree) de alguns estados dos átomos de K até Kr 50
- Tabela 4.3** Energia (E), comprimento de ligação (r) e energia de dissociação (D_e) do estado fundamental da molécula BeF ($X^2\Sigma^+$) 56
- Tabela 5.1** Energias HF totais (E_{HF}) e energias de correlação de segunda ordem (E_2) do estado fundamental da molécula de CS. Todas as energias estão em hartree..... 65
- Tabela 5.2** Comparação das energias (em hartree) dos orbitais moleculares (MOs) ocupados da molécula de CS, calculadas com conjuntos de base de Gaussianas (GBSs) e com um método numérico HF (NHF) 66
- Tabela 5.3** Momento de dipolo elétrico (μ) e energia de dissociação (D_e) para o estado fundamental da molécula de CS. Os cálculos de correlação incluem todos os elétrons 67
- Tabela 5.4** Energias HF totais do estado fundamental (E_{HF}) e energias de correlação de segunda ordem (E_2) da molécula de CO₂. Todas as energias estão em hartree . 72
- Tabela 5.5** Comparação das energias (em hartree) dos orbitais moleculares ocupados da molécula de CO₂ calculadas com conjuntos de bases Gaussianas (GBSs) 73
- Tabela 5.6** Energias HF totais (E_{HF}) e de correlação de segunda ordem (E_2) do estado fundamental da molécula de H₂O. Todas as energias estão em hartree 77

LISTA DE ABREVIATURAS

AGBS	<i>Adapted Gaussian basis set</i>
a.u.	<i>Atomic units</i>
bc	<i>bond centered</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HFR	<i>Hartree-Fock-Roothaan</i>
ID	<i>Integral discretization</i>
GBS	<i>Gaussian basis set</i>
GCHF	<i>Generator coordinate Hartree-Fock</i>
GWHF	<i>Griffin-Wheeler-Hartree-Fock</i>
GTFs	<i>Gaussian-type functions</i>
IGCHF	<i>Improved generator coordinate Hartree-Fock</i>
MGCHF	<i>Molecular generator coordinate Hartree-Fock</i>
MIGCHF	<i>Molecular improved generator coordinate Hartree-Fock</i>
MO	<i>Molecular orbital</i>
MP2	<i>Møller-Plesset Second order perturbation theory</i>
NHF	<i>Numerical Hartree-Fock</i>
RO	<i>Restrict open-shell</i>
SCF	<i>Self-consistent-field</i>
SOGBS	<i>Single-optimized Gaussian basis set</i>
STFs	<i>Slater-type functions</i>
TOGBS	<i>Triple-optimized Gaussian basis set</i>
uc	<i>uncontracted</i>
VD	<i>Variacional discretization</i>

RESUMO

Usa-se o método coordenada geradora Hartree-Fock (HF) melhorado para gerar conjuntos de base de Gaussianas para os estados excitados mais baixos dos átomos neutros de He ($Z=2$) até Kr ($Z=36$). Então, energias de excitação e energias dos orbitais mais externos de cada simetria são calculadas e comparadas com os correspondentes valores obtidos com cálculos numéricos HF. Além disso, os conjuntos de base para Be (3P) e F (2P) são contraídos por um procedimento padrão e, então, enriquecidos com funções de polarização. A partir desses conjuntos de base, energias totais, energia de dissociação, e comprimento de ligação da molécula de BeF são calculados e comparados com resultados obtidos com outros conjuntos de base e com valores experimentais. Os conjuntos para He-Kr são úteis na construção de conjuntos de base para cálculos moleculares.

Seqüências de tamanhos crescentes de conjuntos de base centrados em átomos de funções tipo Gaussianas para o estado fundamental da molécula CS são geradas com o método coordenada geradora HF molecular melhorado. Em nível HF, energias total e orbital e momento de dipolo elétrico e a nível de teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2), energias de correlação e dissociação e momento de dipolo elétrico foram calculados e comparados com os resultados obtidos com outros conjuntos de base de Gaussianas relatados na literatura. Considerando nosso maior conjunto de base, a energia HF está em erro de 56,2 μ hartree e a energia de correlação de segunda ordem corresponde a $\sim 80\%$ de uma estimativa do valor limite. Em nível MP2, o momento de dipolo e a energia de dissociação calculados com nosso maior conjunto de base estão em boa concordância com os valores experimentais correspondentes. A molécula de CS é considerada um protótipo para sistemas contendo átomos de filas diferentes da Tabela Periódica.

Novamente, o método coordenada geradora HF molecular melhorado é usado para gerar conjuntos de base de Gaussianas centrados em átomos de tamanho crescente para as moléculas CO₂ e H₂O. Para a molécula CO₂, energias HF totais e energias de correlação de segunda ordem foram calculadas e comparadas com resultados obtidos com outras aproximações. Ainda para CO₂, considerando nosso maior conjunto de base, a energia HF está em erro de 98 μ hartree e a energia de correlação de segunda ordem corresponde a $\sim 95,6\%$ de uma estimativa do valor limite. Usando o conjunto de base O(24s14p8d5f2g1h); H(22s9p5d2f1g), as energias HF e de correlação de segunda ordem do estado fundamental da molécula de H₂O na geometria experimental são calculadas como -76,0674680 e -0,3491935 hartree, respectivamente. A energia HF está em erro de 20 μ hartree e a energia de correlação de segunda ordem corresponde a 96,5% de um valor limite estimado. A relevância dos cálculos presentes é mostrar a precisão que se pode atingir em estudos de moléculas poliatômicas pequenas com o método coordenada geradora HF molecular melhorado.

ABSTRACT

The improved generator coordinate Hartree-Fock (HF) method is used to generate Gaussian basis sets for low-lying excited states of neutral atoms from He ($Z=2$) to Kr ($Z=36$). Then, excitation energies and orbital energies of the outermost orbitals of each symmetry are calculated and compared with the corresponding values obtained with numerical HF calculations. Besides this, the basis sets for Be (3P) and F (2P) are contracted by a standard procedure and, then, enriched with polarization functions. From these basis sets, total energies, dissociation energy, and bond length for BeF are calculated and compared with results obtained with other basis sets and with experimental values. The sets for He-Kr are useful in constructing basis sets for molecular calculations.

Sequences of increasing size atom centered basis sets of Gaussian-type functions for the ground state of the CS molecule are generated with the molecular improved generator coordinate HF method. At the HF level, total and orbital energies and electric dipole moment and, at the second-order Møller-Plesset (MP2) level, correlation and dissociation energies and electric dipole moment were calculated and compared with the results obtained with other Gaussian basis sets reported in the literature. Considering our largest basis set, the HF energy is in error by 56.2 μ hartree and the second order correlation energy corresponds to $\sim 80\%$ of an estimate of the limiting value. At the MP2 level, the dipole moment and the dissociation energy computed with our largest basis set are in good agreement with the corresponding experimental values. The CS molecule is considered a prototype for systems containing atoms from different rows of the Periodic Table.

Finally, the molecular improved generator coordinate HF method is used to generate increasing size atom-centered Gaussian basis sets for the CO₂ and H₂O molecules. For CO₂, the total HF and second order correlation energies were calculated and compared with results

obtained with other approaches. Considering our largest basis set, the HF energy is in error by 98 μ hartree and the second order correlation energy corresponds to $\sim 95.6\%$ of an estimate of the limiting value. Using the O(24s14p8d5f2g1h);H(22s9p5d2f1g) basis set, the HF and second-order electron correlation energies of the H₂O ground state at the experimental geometry are computed as -76.0674680 and -0.3491935 hartree, respectively. The HF energy is in error by 20 μ hartree and the second-order correlation energy corresponds to 96.5% of an estimate of the limiting value. The relevance of the present calculations is to show the accuracy that can be achieved in studies of small polyatomic molecules with the molecular improved generator coordinate HF method.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

No início do século XX, os físicos verificaram que a Mecânica Clássica não descrevia corretamente o comportamento de partículas, isto é, sistemas microscópios como elétrons, núcleos atômicos e moléculas, por isso iniciou-se um estudo para descrever corretamente o comportamento das mesmas.

Após inúmeras e diversas idéias de muitos cientistas, dentre eles, Planck, Einstein, Rutherford, Heisenberg e Bohr, o comportamento de tais partículas foi descrito satisfatoriamente por uma nova teoria, a Teoria Quântica.

O conceito de função de onda e da equação que governa sua mudança no transcorrer do tempo foi apresentado em 1926 pelo físico austríaco Erwin Schrödinger (1887-1961). Abaixo, apresentam-se as idéias básicas que norteiam esta teoria, denominada Mecânica Quântica, para um sistema unidimensional.

O estado de um sistema quântico é descrito por uma função de estado ou função de onda Ψ , que é uma função das coordenadas espaciais das partículas do sistema e do tempo. A função de estado muda com o tempo conforme a equação de Schrödinger dependente do tempo (ou equação de onda de Schrödinger), que para uma partícula, em um sistema unidimensional, tem a seguinte forma (Levine 1991):

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t), \quad (1.1)$$

onde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h é a constante de Planck, $i = \sqrt{-1}$, m é a massa da partícula e $V(x,t)$ é a função energia potencial do sistema.

Para um sistema desse tipo, a quantidade $|\Psi(x,t)|^2 dx$ fornece a probabilidade de encontrar a partícula entre x e $x + dx$, no instante t . A função de estado é normalizada de

acordo com $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1$. Se a função energia potencial do sistema não depende de t , então o sistema pode existir em um dos inúmeros estados estacionários de energia fixa. Para um determinado estado estacionário de uma partícula, tem-se: $\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x)$ (Levine 1991), onde a função de onda independente do tempo $\psi(x)$ é solução da equação de Schrödinger independente do tempo, a saber:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x), \quad (1.2)$$

onde E é a energia do sistema. Na verdade, Schrödinger desenvolveu a equação independente do tempo antes da equação dependente do tempo (Schrödinger 1926a, b, c, d).

A partir da equação de Schrödinger, pode-se calcular propriedades físicas e químicas de átomos e moléculas. Em 1928, Douglas Hartree desenvolveu o método de campo autoconsistente (*self-consistent-field*, SCF) (Hartree 1928). O método SCF de Hartree aproxima a função de onda atômica em um produto de orbitais espaciais de um elétron e encontra-se a melhor forma possível para os orbitais através de um cálculo iterativo; assume-se que cada elétron se move no campo produzido pelo núcleo e por uma nuvem de carga hipotética devido aos outros elétrons. Apesar do método de Hartree não permitir mais do que dois elétrons em cada orbital espacial (princípio de exclusão de Pauli), para uma aproximação mais precisa da verdadeira função de onda, deve-se incluir explicitamente o spin e considerar que a função de onda total do sistema eletrônico seja anti-simétrica em relação à troca de dois elétrons quaisquer. Portanto, ao invés de orbitais espaciais, deve-se usar spin-orbitais e tomar uma combinação linear anti-simétrica de produtos de spin-orbitais. Fock (1930) e Slater (1930) foram os primeiros a realizarem cálculos SCF que usam spin-orbitais anti-simetrizados, e a esta metodologia deu-se o nome de método Hartree-Fock (HF) SCF. Dessa

forma, o método HF SCF aproxima a função de onda como um produto anti-simetrizado (determinante ou determinantes de Slater) de spin-orbitais de um elétron, e através de um processo iterativo melhora-se os spin-orbitais até não existir mais troca de uma iteração para a próxima. O conjunto final de spin-orbitais fornece a função de onda HF SCF. Pode-se mostrar que as equações diferenciais para determinar os orbitais HF têm a seguinte forma geral (Levine 1991):

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.3)$$

onde u_i é o i -ésimo spin-orbital, o operador \hat{F} chama-se operador de Fock e ε_i é o autovalor de energia do i -ésimo spin-orbital. Verifica-se ainda que a expressão para a energia atômica total obtida através do método HF envolve as integrais de Coulomb e de troca. Originalmente, realizaram-se cálculos atômicos HF usando integração numérica para resolver as equações diferenciais HF [Eq. (1.3)], e os orbitais resultantes foram tabelados para vários valores de r (Levine 1991).

Em 1951, Roothaan propôs representar os orbitais HF como combinações lineares de um conjunto completo de funções conhecidas, chamadas funções de base (Roothaan 1951). Dessa forma, os cálculos HF são realizados através da expansão de cada orbital como uma combinação linear de funções de base e resolvem-se as equações HF iterativamente. Funções tipo Slater (*Slater-type functions*, STFs) e tipo Gaussianas (*Gaussian-type functions*, GTFs) (ver Apêndice A) são frequentemente usadas como funções de base em cálculos atômicos. O procedimento de expansão de Roothaan permite encontrar a função de onda HF utilizando-se álgebra matricial. Por isso este procedimento é facilmente implementado em programas computacionais de cálculos de propriedades atômicas e moleculares e, atualmente, é o método mais utilizado para gerar funções de onda HF. Desde a formulação das equações de HF-

Rootaan (HFR), a procura de bases que descrevam precisamente as propriedades eletrônicas para um dado sistema atômico ou molecular tem sido intensa. Por causa dessa busca, surgiram diversas bases para serem empregadas em cálculos atômicos e moleculares. A seguir, descreveremos resumidamente as bases mais utilizadas em cálculos HFR.

As STFs (ver Apêndice A) foram extensivamente empregadas em cálculos de estruturas eletrônicas atômicas e moleculares. Estas funções descrevem muito bem as regiões próximas e afastadas do núcleo, produzindo excelentes resultados para as energias HF atômicas (Clementi e Roetti 1974). A terminologia comumente usada para descrever o tamanho das bases STFs são: *single zeta*, *double zeta* e estendida. A base *single zeta*, também conhecida como conjunto de base mínima, tem o número de funções igual ao número de subcamadas do átomo em questão. Na base *double zeta*, tem-se duas funções para expressar um conjunto de subcamadas atômicas, ou seja, existem duas funções para cada subcamada do átomo. O conjunto de base estendida contém um número adequado de STFs para descrever melhor a energia atômica. Considera-se qualquer conjunto de base maior que a *double zeta* como sendo um conjunto de base estendida.

O mesmo sucesso alcançado pelas STFs em cálculos atômicos não foi conseguido em cálculos moleculares, já que o cálculo das integrais multicêntricas usando STFs introduz dificuldades computacionais. Por isso, teve-se a idéia de utilizar GTFs (ver Apêndice A) em cálculos moleculares (Boys 1950), por conseguinte, parte das dificuldades computacionais encontradas foram removidas ao se utilizar GTFs. Deste modo, surgiu outra opção de funções de base e, desde então, GTFs têm sido largamente usadas em cálculos de estruturas eletrônicas atômicas e moleculares. Com o sucesso do emprego de GTFs em cálculos moleculares, surgiram na literatura (Huzinaga 1985, Hehre e colaboradores 1986), um grande número de bases Gaussianas para cálculos *ab initio* moleculares. Além disso, o interesse na utilização de GTFs cresceu ao se verificar que através da contração de funções Gaussianas

pode-se gerar funções de Slater aproximadas, orbitais atômicos HF ou outro tipo de função desejada.

Em 1973, Raffenetti e Ruedenberg (1973) propuseram o uso de bases igualmente temperadas (ver Apêndice B) em cálculos *ab initio* atômicos e moleculares. Posteriormente, propôs-se (Silver e Nieuwport 1978, Silver e colaboradores 1978) a construção de bases universais igualmente temperadas com o propósito de transferir integrais bieletrônicas de um cálculo molecular para outro. Mais tarde, Huzinaga e Klobukowski (1985) definiram a fórmula bem temperada (ver Apêndice C), que é uma generalização da fórmula igualmente temperada, e geraram funções de onda precisas para os átomos de Li até Hg.

A pesquisa por funções de onda eletrônicas precisas de moléculas poliatômicas usa principalmente o método do orbital molecular (*molecular orbital* – MO), que pode ser classificado em *ab initio* ou semi-empírico. Os métodos semi-empíricos usam um Hamiltoniano mais simples que o Hamiltoniano molecular correto e usam parâmetros cujos valores são ajustados por dados experimentais ou resultados de cálculos *ab initio*, ou seja, os parâmetros são ajustados ao invés de serem calculados teoricamente. Por outro lado, um cálculo *ab initio* usa o Hamiltoniano correto e valores de constantes físicas fundamentais, isto é, não usa dados experimentais. Vale a pena ainda mencionar que um cálculo *ab initio* não deve ser interpretado como “100% correto”, pois este usa uma função de onda aproximada como um produto anti-simetrizado de spin-orbitais, que são expandidos em termos de um conjunto de base finito, ou seja, incompleto.

Um procedimento para se aproximar de um conjunto de base completo é o aumento sistemático de um conjunto de base. Em 1979, Schmidt e Ruedenberg (1979) propuseram um esquema prático para estender conjuntos de bases de GTFs igualmente temperadas, de modo a aproximá-las do limite do conjunto de base completo. Este esquema pode ser prontamente adaptado para o desenvolvimento de conjuntos de base universais igualmente temperados e

têm sido usado extensivamente no desenvolvimento de conjuntos de base de alta precisão. Conjuntos de base universais para aplicações em cálculos moleculares altamente precisos não somente requerem o uso de máquina computacional de alto desempenho, mas também algoritmos apropriados. Em particular, os chamados métodos diretos, que evitam a necessidade de armazenar um grande número de integrais bi-eletrônicas que surgem. Moncrieff e Wilson (1996 e 1998) usaram a fórmula igualmente temperada (ver Apêndice B), onde os valores dos parâmetros da fórmula foram determinados através de fórmulas empíricas (Schmidt e Ruedenberg 1979), para gerar conjuntos de base de Gaussianas (*Gaussian basis sets* - GBSs) para alguns sistemas diatômicos (Kobus e colaboradores 1994; Moncrieff e Wilson 1998) e para as moléculas de CS (Kobus e colaboradores 1994), de CO₂ (Moncrieff e Wilson 1995) e de H₂O (Moncrieff e Wilson 1996).

Os conjuntos de base de valência polarizada de correlação-consistente [cc-pVXZ, X = D (duplo), T (triplo), Q (quádruplo), 5 (quíntuplo)] e os conjuntos de base aumentados cc-pVXZ [aug-cc-pVXZ, X = D (duplo), T (triplo), Q (quádruplo), 5 (quíntuplo)] desenvolvidos por Dunning e colaboradores (Dunning 1989, Kendall e colaboradores 1992) têm sido empregados extensivamente como conjuntos de base hierárquicos para sistematicamente reduzir o erro de truncamento de conjuntos de base. Tem-se aplicado os conjuntos de base cc-pVXZ para cálculos de energia de correlação de valência em um modo sistemático. O número e os expoentes das funções *s* e *p* são obtidos a partir de cálculos HF, enquanto que as funções de polarização são selecionadas a partir de cálculos atômicos correlacionados.

Um outro procedimento para selecionar conjuntos de base, onde funções de onda de um elétron são escritas na forma integral, surgiu com o método coordenada geradora HF (*generator coordinate* HF, GCHF) (Mohallem e colaboradores 1986), que foi inspirado no método coordenada geradora, introduzido por Griffin, Hill e Wheeler na década de cinquenta (Hill e Wheeler 1953, Griffin e Wheeler 1957) para aplicações em física nuclear. Deve-se

ressaltar que nos últimos dezenove anos, este método tem sido aplicado com sucesso na geração de conjuntos de base de GTFs e STFs, para vários sistemas atômicos e moleculares (Mohallem e Trsic 1987; da Costa e colaboradores 1987; da Silva e colaboradores 1989; Custodio e colaboradores 1992a e 1992b; Custodio e Goddard 1993; Morgan e colaboradores 1997; Jorge e colaboradores 1997a e 1997b; Pinheiro e colaboradores 1997a 1997b; Jorge e Martins 1998; Jorge e colaboradores 1998; de Castro e Jorge 1998; Jorge e Fantin 1999; Jorge e Muniz 1999; Jorge e Franco 2000; Centoducatte e colaboradores 2001a e 2001b; Jorge e Aboul Hosn 2001; Jorge e Barros 2002; Treu e colaboradores 2003).

Da Costa e colaboradores (1991) desenvolveram o método GCHF molecular (*molecular* GCHF - MGCHF) e aplicaram-no para gerar GBSs para as moléculas H_2 , HLi e Li_2 (da Costa e colaboradores 1991) e para as moléculas N_2 , BF e CO (da Costa e colaboradores 1992).

Em 1999, Jorge e de Castro (1999) apresentaram o método GCHF melhorado (*improved* GCHF - IGCHF), e as primeiras aplicações desta aproximação foram na geração de GBSs para os átomos do primeiro período (Jorge e de Castro 1999) e para átomos e íons do segundo período da Tabela Periódica (de Castro e colaboradores 1999).

Neste trabalho, utilizou-se o método IGCHF para gerar GBSs de alguns estados excitados mais baixos dos átomos neutros de He ($Z=2$) até Kr ($Z=36$) (Barreto e colaboradores 2004). As energias de excitação foram calculadas e comparadas com aquelas obtidas com um método numérico HF (*numerical* HF, NHF) (Tatewaki e Koga 1994; Tatewaki e colaboradores 1994). Além disso, as energias dos orbitais mais externos de cada simetria foram também calculadas. Para testar o desempenho dos GBSs gerados neste trabalho, os conjuntos de base do Be (3P) e do F (2P) foram contraídos e enriquecidos com funções de polarização e, então, usados para calcular energias, comprimento de ligação e energia de dissociação da molécula BeF, através das aproximações restrita de camada aberta

(*restricted open-shell*, RO) de HF e da teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2). Comparações com resultados obtidos com outras aproximações (Frisch e colaboradores 1984; Kobus e colaboradores 1999) e com valores experimentais (Huber e Herzberg 1979; Faber e Srivastava 1974) também foram feitas.

Recentemente, Jorge e colaboradores (2000) estenderam o método IGCHF para sistemas moleculares e chamaram-no de método IGCHF molecular (*molecular IGCHF - MIGCHF*). Trabalhos anteriores (Jorge e colaboradores 2000; Canal Neto e colaboradores 2002a) examinaram com que precisão as energias HF do estado fundamental de moléculas diatômicas podem ser calculadas com o método MIGCHF, usando GBSs centrados somente nos núcleos atômicos. Jorge e colaboradores (2000) verificaram que precisão de 1 μ hartree ou menos pode ser alcançada para as moléculas H₂, HLi e Li₂. Canal Neto e colaboradores (2002a) mostraram que precisão menor que 77 μ hartree pode ser atingida para sistemas diatômicos de 14 elétrons. Finalmente, Jorge e Canal Neto (2002) usaram o método MIGCHF e verificaram que as energias de correlação eletrônica de segunda ordem das moléculas N₂, BF e CO, calculadas com o método MIGCHF, representam respectivamente 95,7%, 88,4% e 96,8% dos valores exatos estimados.

Quando uma molécula contém átomos de diferentes períodos da Tabela Periódica, é muito importante usar um conjunto de base balanceado, como já foi identificado há muitos anos (Mulliken 1962). Neste trabalho, considerou-se a molécula CS (Barreto e colaboradores 2005b), que é um protótipo de sistemas contendo átomos de diferentes períodos da Tabela Periódica. Em particular, nos níveis HF e MP2, GBSs precisos centrados nos núcleos atômicos gerados com o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) foram usados para calcular energias, momento de dipolo elétrico e energia de dissociação do estado fundamental da molécula CS. Comparações com resultados obtidos com outras aproximações (Kobus e

colaboradores 1994; Dunning 1989; Kendall e colaboradores 1992) e com valores experimentais (Hellwege 1974; Coppens e colaboradores 1979) foram feitas.

Finalmente, neste trabalho, estendemos os estudos prévios de moléculas diatômicas (Jorge e colaboradores 2000; Canal Neto e colaboradores 2002a; Jorge e Canal Neto 2002) para moléculas poliatômicas, examinando como protótipos de sistemas triatômicos lineares e não lineares as moléculas de CO_2 e H_2O (Barreto e colaboradores 2005a; Centoducatte, Barreto e colaboradores 2004), respectivamente. Estes estudos foram realizados nos níveis HF e MP2.

Nos capítulos 2 e 3, apresentam-se os formalismos dos métodos IGCHF e MIGCHF, respectivamente. Nos capítulos 4 e 5, mostram-se os resultados dos sistemas atômicos e moleculares, respectivamente. Finalmente, no capítulo 6, apresentam-se as conclusões dos resultados obtidos.

CAPÍTULO 2

MÉTODO COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK MELHORADO

2.1 Introdução

As funções de onda atômicas são frequentemente usadas para cálculos de várias propriedades físicas e químicas. Felizmente, a qualidade das funções de onda HF é suficientemente precisa para muitos propósitos. Apesar de métodos padrões serem usados para obter funções de onda HF atômicas na forma numérica (Froese-Fischer 1977), é conveniente tabular e usar funções de onda expressas em alguma forma analítica. Como mencionado anteriormente, uma aproximação algébrica para gerar funções de onda HF em que as funções de onda de um elétron são escritas na forma integral é conhecida como método GCHF (Mohallem e colaboradores 1986). O método GCHF tornou-se uma técnica poderosa na geração de GTFs e STFs usadas em cálculos atômicos e moleculares (Mohallem e Trsic 1987; Custodio e colaboradores 1992a e 1992b; Custodio e Goddard 1993; Morgan e colaboradores 1997; Jorge e colaboradores 1997a e 1997b; Jorge e Martins 1998; Jorge e colaboradores 1998; de Castro e Jorge 1998; Jorge e Fantin 1999; Jorge e Muniz 1999; Jorge e Franco 2000; Centoducatte e colaboradores 2001a e 2001b; Jorge e Aboul Hosn 2001; Jorge e Barros 2002; Treu e colaboradores 2003).

Em 1999, Jorge e de Castro (1999) desenvolveram o método IGCHF e aplicaram-no com sucesso para gerar GBSs precisos para átomos (Jorge e de Castro 1999; de Castro e colaboradores 1999; Canal Neto e colaboradores 2002b; Librelon e Jorge 2003) e moléculas (Pinheiro e colaboradores 1999 e 2000).

Neste capítulo, apresentam-se os formalismos dos métodos GCHF e IGCHF.

2.2 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock

2.2.1 Equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock

Em 1986, Mohallem e colaboradores (1986) deram uma interpretação contínua para a função de onda de um elétron na teoria HF, originando o método GCHF. Nesta formulação, a função de onda de um elétron é uma transformada integral

$$\psi_i(1) = \int \phi_i(1; \alpha) f_i(\alpha) d\alpha, \quad i = 1, \dots, n, \quad (2.1)$$

para um sistema de n orbitais e onde $\phi_i(1; \alpha)$ são as funções geradoras, normalmente funções GTFs ou STF, $f_i(\alpha)$ são as funções peso e α é a coordenada geradora.

A função de onda total Ψ de um sistema de camada fechada de $2n$ elétrons é um determinante de Slater

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = |\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\psi_2(3)\dots\bar{\psi}_n(2n)|, \quad (2.2)$$

que é usada para construir o funcional da energia

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (2.3)$$

onde H é o Hamiltoniano do sistema. O funcional da energia é minimizado em relação às $f_i(\alpha)$, que são funções inicialmente desconhecidas,

$$\frac{\delta E(f_i)}{\delta f_i} = 0. \quad (2.4)$$

A partir dessa minimização, obtêm-se as equações de Griffin-Wheeler-HF (GWHF)

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad (2.5)$$

onde os ε_i são os autovalores de energia (energias orbitais), $F(\alpha, \beta)$ é o núcleo de Fock e $S(\alpha, \beta)$ é o núcleo de recobrimento. Os núcleos de Fock e de recobrimento têm, respectivamente, as seguintes formas

$$F(\alpha, \beta) = h(\alpha, \beta) + \sum_j^n [2J_j(\alpha, \beta) - K_j(\alpha, \beta)] \quad (2.6)$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \langle \phi_i(1, \alpha) | \phi_i(1, \beta) \rangle, \quad (2.7)$$

onde

$$\begin{bmatrix} h(\alpha, \beta) \\ J_j(\alpha, \beta) \\ K_j(\alpha, \beta) \end{bmatrix} = \left\langle \phi_i(1, \alpha) \left| \begin{array}{c} h(1) \\ J_j(1) \\ K_j(1) \end{array} \right| \phi_i(1, \beta) \right\rangle. \quad (2.8)$$

As expressões explícitas para os núcleos de um elétron, $h(\alpha, \beta)$, de Coulomb, $J_j(\alpha, \beta)$, e de troca, $K_j(\alpha, \beta)$, são

$$h(\alpha, \beta) = \langle \phi_i(1, \alpha) | h(1) | \phi_i(1, \beta) \rangle, \quad (2.9)$$

$$J_j(\alpha, \beta) = \iint f_j(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) d\alpha' d\beta', \quad (2.10)$$

$$K_j(\alpha, \beta) = \iint f_j(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') d\alpha' d\beta', \quad (2.11)$$

respectivamente, onde

$$h(1) = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1}, \quad (2.12)$$

$$V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) = \langle \phi_i(1, \alpha) \phi_j(2, \alpha') | r_{12}^{-1} | \phi_j(2, \beta') \phi_i(1, \beta) \rangle \quad (2.13)$$

e

$$V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') = \langle \phi_i(1, \alpha) \phi_j(2, \alpha') | r_{12}^{-1} | \phi_i(2, \beta) \phi_j(1, \beta') \rangle. \quad (2.14)$$

As soluções da Eq. (2.5) fornecem as energias orbitais ε_i e as funções peso $f_i(\alpha)$.

Essas soluções são obtidas, para cada i , por um procedimento iterativo, começando com um

conjunto de $f_i(\alpha)$ inicial [por exemplo, $f_i(\alpha) = 0$, ou a solução da Eq. (2.5) sem os termos de repulsão eletrônica] e com um critério numérico arbitrário para a convergência. Em cada iteração, as integrações são realizadas através da técnica de discretização integral, mantendo a representação contínua das equações de GWHF, ao contrário dos procedimentos de discretização usuais (de Rayleigh-Ritz), que levam formalmente às equações de Roothaan. Aqui, explora-se a representação contínua do método GC, isto é, realiza-se uma integração numérica precisa da Eq. (2.5), pois além de proporcionar um maior refinamento ao método GCHF, evita-se a otimização de parâmetros não lineares.

Nas aplicações rotineiras do método de Roothaan (1951), os expoentes de GTFs ou STFs são determinados de modo a minimizar a energia total. Este procedimento conduz a uma melhor descrição dos orbitais mais próximos do núcleo (energeticamente mais importantes) em detrimento dos orbitais mais afastados do núcleo, que contribuem menos para a energia total do sistema. Na discretização integral, os N pontos de discretização são igualmente espaçados no espaço Ω dentro do intervalo de integração, o que permite uma boa descrição de todos os orbitais, tanto os mais próximos quanto os mais afastados do núcleo. Já na discretização variacional os expoentes são obtidos em função da minimização da energia, assim os orbitais de maior importância energética são melhores descritos em detrimento dos orbitais mais afastados do núcleo.

2.2.2 Discretização Integral

Mohallem (1986) verificou que uma alternativa eficaz para a discretização das equações de GWHF é uma integração numérica cuidadosa, que preserve o caráter contínuo da integral. Este procedimento é conhecido como discretização integral (*integral discretization* –

ID) e é formalmente mais elegante que a discretização variacional (*variational discretization* – VD), em que os pontos de discretização são avaliados variacionalmente (Broeckhove e Deumens 1979; Arickx e colaboradores 1981), com o objetivo de se obter uma melhor convergência para a energia E .

Na técnica ID, o procedimento para obtenção da solução das equações de autovalores está acoplado à escolha de parâmetros lineares através da função peso $f(\alpha)$. Por outro lado, o método coordenada geradora (Hill e Wheeler 1953) com a discretização variacional, se reduziria ao método variacional de Rayleigh-Ritz, onde a escolha dos parâmetros não lineares é independente do processo de solução das equações de autovalores e os parâmetros lineares e não lineares são considerados como independentes.

Comparando a VD com a ID, nota-se que a VD tem apenas uma vantagem em relação à ID, que é a convergência mais rápida para um único estado escolhido (por exemplo, o estado fundamental). Porém, este procedimento de discretização deve ser repetido a cada novo estado desejado. A ID possui inúmeras vantagens, a saber:

- Economia de tempo computacional, já que evita a otimização de parâmetros não lineares (valores discretos da coordenada geradora).
- Representação adequada de vários estados excitados em uma única diagonalização (quando estes estados existem com a mesma simetria que a função geradora).
- Geração de uma função de onda total mais precisa, uma vez que preenche de forma adequada o intervalo de integração (a técnica ID evita a otimização de um único operador escolhido em detrimento dos demais operadores na obtenção de seus valores médios).

Uma descrição detalhada destas duas técnicas de discretização e comparação de resultados obtidos por ambas para alguns sistemas físicos com soluções exatas (oscilador harmônico e átomo de hidrogênio) são dadas no artigo de Mohallem (1986).

2.2.3 Troca de Rótulos

Quando STFs são escolhidas como funções geradoras, o procedimento de escolher pontos de discretização igualmente espaçados (técnica ID) é suficiente para que o intervalo de integração seja totalmente coberto. Porém, quando se usa GTFs, as funções peso são mais difusas, ou seja, o intervalo de integração torna-se muito largo, uma vez que $f(\alpha)$ decai de modo extremamente lento quando α cresce, impossibilitando que pontos de discretização igualmente espaçados, que correspondem ao número de funções geradoras (N funções) usado na base, de uma dada simetria atômica, cubram de forma adequada a região de integração. Com o intuito de melhorar a distribuição dos pontos de discretização, tornando o processo de discretização integral mais eficiente quando se utilizam GTFs, Mohallem (1986) acrescentou à técnica ID uma troca de rótulos para o espaço da coordenada geradora α , da forma:

$$\Omega = \frac{\ln \alpha}{A}, \quad A > 1, \quad (2.15)$$

onde A é um fator de escala determinado numericamente. Apesar do intervalo de integração ser $(-\infty, +\infty)$, as funções peso associadas à GTFs tornam-se estreitas e suaves, ou seja, podem ser adequadamente discretizadas com pontos igualmente espaçados no espaço Ω .

Com a troca de rótulos [Eq. (2.15)], tornou-se possível efetuar a discretização integral das equações de GWHF quando GTFs são utilizadas como funções geradoras e, apesar do comportamento de STFs não ser alterado pela mudança de rótulos [Eq. (2.15)], seu uso torna-se facultativo.

A técnica ID aplicada às equações de GWHF [Eq. (2.5)] gera simultaneamente um conjunto de coordenadas geradoras $\{\Omega_k\}$ e um conjunto de expoentes para as funções de

base. A geração de um conjunto $\{\Omega_k\}$ é a principal diferença entre a técnica ID e a técnica VD. Ao se aplicar a técnica ID ao método GCHF, o intervalo de integração de cada simetria atômica deve ser totalmente coberto por pontos igualmente espaçados. Portanto, constrói-se para cada simetria atômica uma malha de pontos $\{\Omega_k\}$ dada pela relação:

$$\Omega_k = \Omega_{\min} + (k-1)\Delta\Omega, \quad k = 1, \dots, N, \quad (2.16)$$

onde Ω_{\min} é o menor valor de Ω , $\Delta\Omega$ é um incremento e N é o número de pontos usados na discretização, todos previamente escolhidos. Os valores dos parâmetros de integração (Ω_{\min} , $\Delta\Omega$ e N) são determinados tendo em mente a melhor integração numérica possível das equações de GWHF, dentro de uma precisão numérica previamente estabelecida (Da Costa e colaboradores 1987; Mohallem e Trsic 1987). Pode-se notar que a ID conduz a um conjunto de valores da coordenada geradora Ω , $\{\Omega_k\}$, que corresponde a um conjunto de expoentes no espaço original α , $\{\alpha_i\}$. Uma vez que as equações de GWHF são obtidas através da minimização da energia total em relação às funções peso $f_i(\alpha)$, uma boa descrição destas funções é fundamental para se obter, por exemplo, valores satisfatórios da energia atômica total (comparáveis aos correspondentes valores obtidos por métodos numéricos HF). Assim, o objetivo principal da integração numérica, que é implementada através da técnica ID, é determinar as melhores funções peso, isto é, obter o melhor conjunto de parâmetros de integração (Ω_{\min} , $\Delta\Omega$ e N).

O método GCHF usa somente uma seqüência aritmética [Eq. (2.16)] de pontos igualmente espaçados $\{\Omega_k\}$ para gerar GBSs, que foram denominados por Jorge e de Castro (1999) de GBSs simples otimizados (*single-optimized* GBSs - SOGBSs).

2.3 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado

Jorge e de Castro (1999) introduziram uma modificação simples no método GCHF (Mohallem e colaboradores 1986), que produziu melhoramentos nas energias HF atômicas sem adicionar mais funções de base (GBSs neste trabalho). Esta metodologia foi chamada de método IGCHF (Jorge e de Castro 1999). A idéia é usar três seqüências aritméticas para cada simetria atômica. Isto permite a formação de distribuições diferentes para os expoentes pequenos, intermediários e grandes.

Nessa nova aproximação, o novo espaço da coordenada geradora Ω é discretizado para cada simetria s, p, d e f em três

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{\min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, J \\ \Omega'_{\min} + (k-1)\Delta\Omega', & k = J+1, \dots, M \\ \Omega''_{\min} + (k-1)\Delta\Omega'', & k = M+1, \dots, N \end{cases} \quad (2.17)$$

seqüências aritméticas independentes. Para um dado valor de N , o número de parâmetros a ser otimizado agora para cada simetria, quando se utiliza a Eq. (2.17), é três vezes maior que a do método GCHF original (Mohallem e colaboradores 1986). Os GBSs gerados através das Eqs. (2.15) e (2.17) foram chamados de GBSs triplamente otimizados (*triple-optimized* GBSs - TOGBSs) (Jorge e de Castro 1999).

Deve-se ressaltar que ao utilizar a Eq. (2.17) não há mais pontos igualmente espaçados $\{\Omega_k\}$, porque agora tem-se três seqüências aritméticas independentes para gerar os expoentes das funções de base de uma dada simetria atômica. Como mencionado anteriormente, esta metodologia para gerar TOGBSs foi chamada de método IGCHF (Jorge e de Castro 1999).

Neste trabalho, utilizou-se o método IGCHF para gerar GBSs para os estados excitados mais baixos dos átomos neutros de He ($Z=2$) até Kr ($Z=36$) (Barreto e colaboradores 2004). A partir dessas funções, calcularam-se as energias de excitação e as energias dos orbitais mais externos destes átomos.

CAPÍTULO 3

MÉTODO COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK MOLECULAR MELHORADO

3.1 Introdução

Da Costa e colaboradores (1991) desenvolveram o método MGCHF e aplicaram-no para construir GBSs para H_2 , HLi , e Li_2 (da Costa e colaboradores 1991) e para as moléculas de N_2 , BF e CO (da Costa e colaboradores 1992).

Em 1999, Jorge e de Castro (1999) apresentaram o método IGCHF, que foi usado com sucesso na geração de GBSs para átomos e moléculas (Jorge e de Castro 1999; de Castro e colaboradores 1999; Pinheiro e colaboradores 1997a, 1997b, 1999 e 2000; Jorge e colaboradores 2000; Canal Neto e colaboradores 2002a e 2002b; Librelon e Jorge 2003)

Recentemente, Jorge e colaboradores (2000) estenderam o método IGCHF para sistemas moleculares, o qual foi chamado de método MIGCHF. Trabalhos anteriores (Jorge e colaboradores 2000, Canal Neto e colaboradores 2002a) examinaram com que precisão as energias HF dos estados fundamentais de algumas moléculas diatômicas podem ser calculadas com o método MIGCHF, usando conjuntos de base de GTFs primitivas centrados somente nos átomos. Além disso, Jorge e Canal Neto (2002) utilizaram o método MIGCHF para calcular energias de correlação de segunda ordem do estado fundamental das moléculas de N_2 , BF e CO . Os resultados obtidos por estes autores, correspondem a 95,7%, 88,4%, e 96,8% de estimativas dos valores exatos das energias de correlação de segunda ordem, respectivamente.

Neste capítulo apresenta-se o formalismo do método MIGCHF, o qual tem se mostrado eficaz na geração de bases de GTFs primitivas.

3.2 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Molecular Melhorado

No método MGCHF (da Costa e colaboradores 1991), os MOs são transformadas integrais, ou seja,

$$\psi_i(\gamma) = \sum_q^Q \sum_p^P \int f_{iqp}(\alpha_{qp}) \phi_p(\alpha_{qp}; \vec{r}_\gamma - \vec{R}_q) d\alpha_{qp} \quad (3.1)$$

onde o índice q cobre os Q núcleos atômicos e p as várias simetrias s, p, d, \dots das funções atômicas ϕ_p ; \vec{r}_γ é o vetor posição do elétron γ e \vec{R}_q do núcleo q . Os índices para α_{qp} admitem a possibilidade de coordenadas geradoras diferentes para espécies atômicas e simetrias diferentes. Para o caso de átomos iguais ou conjunto de base universal pode-se escrever somente α_p .

A variação do valor esperado da energia total em relação às funções peso f_{iqp} leva as equações de GWHF (da Costa e colaboradores 1991) para sistemas moleculares

$$\sum_q^Q \sum_p^P \int F_{qp,q'p'}(\alpha_{qp}, \alpha_{q'p'}) - \varepsilon_i S_{qp,q'p'}(\alpha_{qp}, \alpha_{q'p'}) f_{iqp}(\alpha_{qp}) d\alpha_{qp} = 0, \quad i = 1, \dots, I, \quad (3.2)$$

onde os ε_i são as energias orbitais e as formas explícitas de $F_{qp,q'p'}$ e $S_{qp,q'p'}$ são dadas no artigo de da Costa e colaboradores (1991).

As Eqs. (3.2) são resolvidas pela técnica ID (Mohallem 1986), e neste caso a Eq. (3.1) torna-se

$$\psi_i(\gamma, T) = \sum_q \sum_p \sum_t f_{iqp}(\alpha_{qpt}) \phi_p(\alpha_{qpt}; \bar{r}_\gamma - \bar{R}_q) \Delta\alpha_{qpt} \quad (3.3)$$

onde $\Delta\alpha_{qpt}$ é o incremento e T é o número de pontos de discretização. E pode-se interpretar

$$C_{iqpt} = \Delta\alpha_{qpt} f_{iqp}(\alpha_{qpt}), \quad (3.4)$$

como um dos coeficientes da combinação linear de orbitais atômicos na formação de um MO. Para realizar uma integração numérica da Eq. (3.2) através da técnica ID, novamente faz-se uma troca de rótulos do espaço da coordenada geradora α (Mohallem 1986) da forma

$$\Omega = \frac{\ln \alpha}{A}, \quad A > 1, \quad (3.5)$$

onde A é um fator de escala determinado numericamente. Assim, o coeficiente que aparece na Eq. (3.4) torna-se

$$C_{iqpt} = A\Delta\Omega_{qpt} f_{iqp}(\Omega_{qpt}) \exp(A\Delta\Omega_{qpt}). \quad (3.6)$$

O novo espaço da coordenada geradora, Ω , é discretizada para cada simetria s, p, d, \dots de cada átomo em uma malha de pontos igualmente espaçados $\{\Omega_{qp}^k\}$, calculados através da seguinte fórmula

$$\Omega_{qp}^k = \Omega_{qp}^{\min} + (k-1)\Delta\Omega_{qp}, \quad k = 1, \dots, N_{qp}. \quad (3.7)$$

Na Eq. (3.7) N_{qp} é o número de pontos de discretização para o átomo q e simetria p , Ω_{qp}^{\min} e $\Delta\Omega_{qp}$ são respectivamente, o valor mais baixo e um incremento constante da nova coordenada geradora. Os valores de Ω_{qp}^{\min} e N_{qp} são escolhidos para cobrir adequadamente o intervalo de integração da função peso f_{iqp} . Da Eq. (3.7) observa-se que o método MGCHF original (da Costa e colaboradores 1991) usa somente uma seqüência aritmética de pontos igualmente espaçados $\{\Omega_{qp}^k\}$ para gerar conjuntos de base.

Novamente, sem adicionar funções de base, podem-se melhorar os resultados obtidos com o método MGCHF. Para tal, faz-se uma modificação análoga aquela realizada no método GCHF atômico (Mohallem e colaboradores 1986), isto é, introduzir uma transformação na Eq. (3.7) que conduza a funções de onda moleculares HF totais mais precisas. A idéia é usar, quando necessário, três seqüências aritméticas com o mesmo número quântico principal (ver Capítulo 2 – método IGCHF). Isto permite construir diferentes distribuições para os expoentes pequenos, intermediários e grandes das GTFs.

Nesta nova aproximação o espaço da coordenada geradora, Ω , é discretizado para cada simetria s, p, d, f, \dots em três seqüências aritméticas independentes

$$\Omega_{qp}^k = \begin{cases} \Omega_{qp}^{\min} + (k-1)\Delta\Omega_{qp}, & k = 1, \dots, K_{qp} \\ \Omega'_{qp}{}^{\min} + (k-1)\Delta\Omega'_{qp}, & k = K_{qp} + 1, \dots, M_{qp} \\ \Omega''_{qp}{}^{\min} + (k-1)\Delta\Omega''_{qp}, & k = M_{qp} + 1, \dots, N_{qp}. \end{cases} \quad (3.8)$$

Para um dado valor de N_{qp} , o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria de cada átomo é três vezes ao do método MGCHF original [Eq. (3.7)].

Chamamos a atenção para o fato que quando se usa a Eq. (3.8), não se tem mais pontos igualmente espaçados $\{\Omega_{qp}^k\}$ como ocorre com a Eq. (3.7), uma vez que agora são

usadas três seqüências aritméticas independentes para gerar os expoentes das GTFs de cada simetria de cada átomo. Esta metodologia para gerar expoentes de GTFs primitivas em ambiente molecular foi chamada de método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000).

A cada iteração do procedimento SCF, as integrações são implementadas numericamente. Esta aproximação conduz formalmente às equações de HFR, com a vantagem de permitir o uso de qualquer programa HFR disponível (por exemplo: GAUSSIAN, GAMESS e outros). No entanto, os pontos de discretização (expoentes) são escolhidos para preservar o caráter integral das equações moleculares de GWHF [Eq. (3.2)]. Tecnicamente, este procedimento é implementado da seguinte forma: primeiro executa-se um cálculo SCF de uma molécula em estudo com GBSs arbitrários gerados com o método IGCHF (Jorge e de Castro 1999) ou por qualquer outro método. Então, usa-se incrementos de 0,001, inicialmente, no parâmetro Ω_{qp}^{\min} da Eq. (3.8), mantendo todos os outros parâmetros fixos, até encontrar o menor valor de energia HF total. Em seguida, repete-se o procedimento para $\Delta\Omega_{qp}$, agora com o melhor valor de Ω_{qp}^{\min} e ainda mantendo os parâmetros restantes com seus valores iniciais. Realiza-se este processo até otimizar o último $\Delta\Omega_{qp}$ da última simetria atômica e, então, repete-se toda a sistemática a partir do início, sucessivamente, até que o valor da energia total seja estabilizado dentro de um limite de tolerância previamente estabelecido. Portanto, no final do processo tem-se otimizado todos os parâmetros [ver Eq. (3.8)] de cada simetria que contribuem para descrever o estado fundamental de cada átomo que forma a molécula.

Neste trabalho, o método MIGCHF foi utilizado para estudar as estruturas eletrônicas das moléculas de CS (Barreto e colaboradores 2005b), CO₂ (Barreto e colaboradores 2005a) e H₂O (Centoducatte, Barreto e colaboradores 2004).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES DE SISTEMAS ATÔMICOS

4.1 Introdução

Sabe-se que para alguns átomos (por exemplo: Li, Be, Na, etc.), faz-se necessário otimizar conjuntos de base não contraídos de alguns estados excitados para obter descrições satisfatórias de todos os orbitais de valência, já que estes orbitais têm uma importância crucial para a descrição da ligação química de sistemas moleculares.

Neste capítulo, apresentam-se GBSs (Barreto e colaboradores 2004) para alguns estados excitados mais baixos dos átomos neutros de He ($Z=2$) até Kr ($Z=36$) gerados com o método IGCHF (Jorge e de Castro 1999). Energias de excitação e energias dos orbitais mais externos de cada simetria são calculadas e comparadas com os correspondentes valores obtidos com um método NHF (Tatewaki e colaboradores 1994; Tatewaki e Koga 1994). Para testar a performance dos GBS gerados neste trabalho, os conjuntos de base do Be (3P) e do F (2P) são contraídos por um procedimento padrão e enriquecidos com funções de polarização e, a seguir, usados nos níveis ROHF e ROMP2 para calcular energias total, comprimento de ligação, e energia de dissociação da molécula BeF. Faz-se uma comparação com resultados obtidos com outras aproximações (Frisch e colaboradores 1984; Kobus e colaboradores 1999) e com valores experimentais (Huber e Herzberg 1979; Faber e Srivastava 1974).

4.2 Resultados e Discussões

4.2.1 Átomos Neutros

Utiliza-se o método IGCHF (Jorge e de Castro 1999) apresentado no Capítulo 2 para gerar TOGBSs para alguns estados excitados mais baixos dos átomos neutros de He até Kr (Barreto e colaboradores 2004). O parâmetro de escala A [ver Eq. (2.15)] utilizado em todos os cálculos é igual a 6,0. Utiliza-se uma versão modificada por nosso grupo de pesquisa do programa computacional ATOMSCF (Chakravorty e colaboradores 1989). Para todos os estados excitados estudados, repetiu-se o processo de otimização até que as energias totais estabilizassem em 10 algarismos significativos.

Neste trabalho, consideram-se todos os estados que surgem das seguintes configurações eletrônicas (Barreto e colaboradores 2004):

He:	$1s^2$ e $1s^1 2p^1$,
Li e Na:	ns^1 e np^1 ,
Be até F e Mg até Cl:	$ns^2 np^m$ e $ns^1 np^{m+1}$,
Ne:	$2s^2 2p^6$ e $2s^2 2p^5 3s^1$,
Ar:	$3s^2 3p^6$, $3s^2 3p^5 4s^1$ e $3s^2 3p^5 3d^1$,
K:	$4s^1$, $4p^1$ e $3d^1$,
Ca:	$4s^2$, $4s^1 4p^1$ e $4s^1 3d^1$,
Sc até Cu:	$4s^2 3d^m$ e $4s^1 3d^{m+1}$,
Zn:	$4s^2$, $4s^1 4p^1$ e $4s^1 4d^1$,
Ga até Br:	$4s^2 4p^m$ e $4s^1 4p^{m+1}$,
Kr:	$4s^2 4p^6$, $4s^2 4p^5 5s^1$ e $4s^2 4p^5 4d^1$.

Embora tenham sido calculados 109 estados excitados surgindo das configurações acima, apresentam-se também informações sobre os estados fundamentais (Jorge e de Castro 1999; de Castro e colaboradores 1999; Centoducatte e colaboradores 2001a). A Tabela 4.1 (He até Ar) e a Tabela 4.2 (K para Kr) mostram as energias de excitação [E (estado excitado) – E (estado fundamental)] de alguns estados e as energias dos orbitais (ϵ) mais externos de cada simetria calculadas com os métodos IGCHF (Jorge e de Castro 1999) e NHF (Tatewaki e colaboradores 1994, Tatewaki e Koga 1994). As energias HF totais dos estados fundamentais também são apresentadas. Todos os valores são dados em hartree (1 hartree = $4,3598 \times 10^{-18}$ J).

Da Tabela 4.1 verifica-se que os erros das energias totais obtidas com os TOGBSSs para os átomos de He até Ar são sempre menores que 1,3 mhartree. Colpa e colaboradores (1975) observaram que dentro da mesma configuração eletrônica, a menor distância média elétron-núcleo está associada com o estado de energia total mais baixa e multiplicidade máxima. Um exemplo particular é o caso dos estados 1P e 3P do Be $2s^1 2p^1$. Como discutido previamente por outros autores (Hartree e Hartree 1936; Froese 1968; Tatewaki 1973; Tatewaki e Tanaka 1974) o alargamento do orbital atômico $2p$ no Be 1P surge a partir de um potencial de troca repulsivo entre os elétrons $2s$ e $2p$. Em ambos os estados 1P e 3P , as energias orbitais $2s$ são mais baixas que no estado fundamental (ver Tabela 4.1). Assim, pode-se pensar que estados excitados surgindo das transições $2s \rightarrow 2p$ deveriam ter ϵ_{2s} mais baixo que no estado fundamental, mas a Tabela 4.1 mostra que essa expectativa não se verifica em muitos casos. Os níveis de energia $3p^5 3d^1$ 3D e 1D do Ar são degenerados na teoria HF restrita, desde que as duas funções de estado compartilhem a mesma expressão de energia. Em geral, no mesmo grupo da Tabela Periódica, as energias de excitação de cada átomo da primeira fila são maiores que os correspondentes valores da segunda fila. Aqui, deve-se enfatizar que para os átomos de He até Ar as energias de excitação e orbitais calculadas com

os TOGBSSs estão em boa concordância com os correspondentes resultados NHF (Tatewaki e colaboradores 1994).

Para os átomos de K até Kr (ver Tabela 4.2), as diferenças entre energias totais correspondentes computadas com os métodos IGCHF (Jorge e de Castro 1999) e NHF (Tatewaki e Koga 1994) estão no intervalo entre 0,36 e 6,50 mhartree. A energia de excitação do orbital atômico $4s$ para o $3d$ ($4s^2 3d^m \rightarrow 4s^1 3d^{m+1}$) decresce do Sc (0,0366046 hartree) até V (0,0041483 hartree). Para Cr, a configuração $4s^1 3d^5$ corresponde a do estado fundamental. Para o próximo átomo (Mn) o estado fundamental é a configuração $4s^2 3d^5$ e a transição $4s \rightarrow 3d$ requer uma energia de excitação de 0,121786 hartree. A energia de excitação novamente decresce para 0,046150 hartree para o Ni. Então, para o átomo de Cu a configuração $4s^1 3d^{10}$ é a do estado fundamental. As simetrias dos estados fundamentais obtidas com o método IGCHF (Jorge e de Castro 1999) concordam com as determinadas experimentalmente (Moore 1971). Para os átomos exibidos na Tabela 4.2, há excelente concordância entre correspondentes energias de excitação e orbitais obtidas com os métodos IGCHF (Jorge e de Castro 1999) e NHF (Tatewaki e Koga 1994).

Tabela 4.1. Energias de excitação [$E(\text{estado excitado})-E(\text{estado fundamental})$] e orbital (ϵ) (em hartree) de alguns estados dos átomos de He até Ar.

Z	Átomo	Configuração	Estado	TOGBS	Energia de excitação ^a	Energia de excitação (NHF) ^b	$-\epsilon_s^a$	$-\epsilon_p^a$	$-\epsilon_d^a$			
2	He	$1s^2$ $1s^1 2p^1$	¹ S	18s	-2,861679855 ^c	-2,86168000 ^d	0,917955 ^c	-	-			
			³ P	20s11p	0,730242910	0,73024293	1,733744	0,131560	-			
			¹ P	20s11p	0,739215734	0,73921578	1,756340	0,122480	-			
3	Li	[He] $2s^1$ [He] $2p^1$	² S	18s	-7,432723753 ^c	-7,43272693 ^d	0,196322 ^c	-	-			
			² P	18s11p	0,067654635	0,06765727	2,530726	0,128672	-			
4	Be	[He] $2s^2$ [He] $2s^1 2p^1$	¹ S	18s	-14,57301688 ^c	-14,5730232 ^d	0,309269 ^c	-	-			
			³ P	18s11p	0,06151942	0,0615213	0,394376	0,241499	-			
			¹ P	18s11p	0,17828707	0,1782878	0,395574	0,117529	-			
5	B	[He] $2s^2 2p^1$ [He] $2s^1 2p^2$	² P	20s11p	-24,52905706 ^c	-24,5290607 ^d	0,494705 ^c	0,309855 ^c	-			
			⁴ P	20s11p	0,07840300	0,0784031	0,642267	0,354554	-			
			² D	20s11p	0,21718995	0,2171918	0,573185	0,276479	-			
			² S	20s11p	0,28096816	0,2809701	0,594255	0,222960	-			
			² P	20s11p	0,35001701	0,3500175	0,427311	0,244385	-			
6	C	[He] $2s^2 2p^2$	³ P	20s11p	-37,68861213 ^c	-37,6886190 ^d	0,705623 ^c	0,433333 ^c	-			
			¹ D	20s11p	0,05728479	0,0572877	0,718673	0,381336	-			
			¹ S	20s11p	0,13900551	0,1390081	0,739674	0,310058	-			
			⁵ S	20s11p	0,08940395	0,0894044	0,941729	0,478839	-			
			³ D	20s11p	0,29424579	0,2942493	0,849815	0,402139	-			
		[He] $2s^1 2p^3$	³ P	20s11p	0,35089899	0,3509024	0,861208	0,372093	-			
			¹ D	20s11p	0,51900142	0,5190013	0,652100	0,350046	-			
			³ S	20s11p	0,54650432	0,5465048	0,528457	0,369292	-			
			¹ P	20s11p	0,57282273	0,5728292	0,669325	0,322121	-			
			7	N	[He] $2s^2 2p^3$	⁴ S	20s11p	-54,40092241 ^c	-54,4009342 ^d	0,945324 ^c	0,567601 ^c	-
² D	20s11p	0,10475801				0,1047649	0,963670	0,508653	-			
² P	20s11p	0,17282832				0,1728323	0,976336	0,471292	-			
[He] $2s^1 2p^4$	⁴ P	20s11p			0,41264171	0,4126493	1,186220	0,522351	-			
	² D	20s11p			0,61728661	0,6172932	1,071731	0,474451	-			
	² S	20s11p			0,71751848	0,7175245	1,090225	0,437799	-			
	² P	20s11p			0,81699395	0,8169933	0,814164	0,457080	-			
	8	O			[He] $2s^2 2p^4$	³ P	20s11p	-74,80937867 ^c	-74,8093985 ^d	1,244308 ^c	0,631867 ^c	-
						¹ D	20s11p	0,08012370	0,0801342	1,256466	0,600691	-
[He] $2s^1 2p^5$	¹ S	20s11p	0,19837024	0,1983778	1,275103	0,555500	-					
	³ P	20s11p	0,62548222	0,6254899	1,441623	0,601196	-					
	9	F	[He] $2s^2 2p^5$ [He] $2s^1 2p^6$	² P	20s11p	-99,40931821 ^c	-99,4093494 ^d	1,572522 ^c	0,730000 ^c	-		
² S				20s11p	0,87809382	0,8781074	1,705841	0,702711	-			
10	Ne	[He] $2s^2 2p^6$ [He] $2s^2 2p^5 3s^1$	¹ S	20s11p	-128,5470516 ^c	-128,547098 ^d	1,930366	0,850374	-			
			³ P	20s11p	0,5547903	0,554784	0,174760	1,340815	-			
11	Na	[Ne] $3s^1$ [Ne] $3p^1$	² S	18s11p	-161,8585712 ^c	-161,858912 ^d	0,182069 ^c	1,517832 ^c	-			
			² P	18s11p	0,0725270	0,072504	2,873878	0,109425	-			
12	Mg	[Ne] $3s^2$ [Ne] $3s^1 3p^1$	¹ S	18s11p	-199,6142530 ^c	-199,614636 ^d	0,252962 ^c	2,282033 ^c	-			
			³ P	18ss11p	0,0681037	0,067924	0,339288	0,179587	-			
			¹ P	18s11p	0,1440986	0,143505	0,343735	0,099296	-			
13	Al	[Ne] $3s^2 3p^1$ [Ne] $3s^1 3p^2$	² P	18s13p	-241,8762264 ^c	-241,876707 ^d	0,393245 ^c	0,209899 ^c	-			
			⁴ P	18s13p	0,0855908	0,085842	0,519166	0,259964	-			
			² D	18s13p	0,1848011	0,185020	0,472705	0,201410	-			
			² S	18s13p	0,2312471	0,231455	0,486240	0,161267	-			
			² P	18s13p	0,2703611	0,270630	0,402493	0,181807	-			
14	Si	[Ne] $3s^2 3p^2$ [Ne] $3s^2 3p^2$ [Ne] $3s^1 3p^3$	³ P	18s13p	-288,8538207 ^c	-288,854363 ^d	0,539691 ^c	0,297023 ^c	-			
			¹ D	18s13p	0,0389233	0,039155	0,547376	0,260848	-			
			¹ S	18s13p	0,0950213	0,095278	0,560002	0,210863	-			
			⁵ S	18s13p	0,0911462	0,091323	0,722543	0,347942	-			
			³ D	18s13p	0,2340995	0,234258	0,658740	0,290892	-			

Tabela 4.1. (Continuação)

Z	Átomo	Configuração	Estado	TOGBS	Energia de excitação ^a	Energia de excitação (NHF) ^b	$-\epsilon_s^a$	$-\epsilon_p^a$	$-\epsilon_d^a$	
14	Si	[Ne]3s ¹ 3p ³	³ P	18s13p	0,2737513	0,274075	0,665210	0,268507	-	
			¹ D	18s13p	0,3876545	0,387948	0,535708	0,252906	-	
			³ S	18s13p	0,4047791	0,405104	0,469228	0,266781	-	
			¹ P	18s13p	0,4249071	0,425193	0,546276	0,232592	-	
15	P	[Ne]3s ² 3p ³	⁴ S	18s13p	-340,7181628 ^c	-340,718781 ^d	0,696267 ^c	0,391597 ^c	-	
			² D	18s13p	0,0695785	0,069910	0,706297	0,350503	-	
			² P	18s13p	0,1151841	0,115477	0,713242	0,324251	-	
			⁴ P	18s13p	0,3019157	0,302263	0,874807	0,375847	-	
		[Ne]3s ¹ 3p ⁴	² D	18s13p	0,4407686	0,441136	0,798380	0,340508	-	
			² S	18s13p	0,5091603	0,509447	0,808533	0,313308	-	
			² P	18s13p	0,5754735	0,575775	0,637375	0,327909	-	
16	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	³ P	18s13p	-397,5041636 ^c	-397,504896 ^d	0,879357 ^c	0,437224 ^c	-	
			¹ D	18s13p	0,0520963	0,052542	0,885755	0,415319	-	
			¹ S	18s13p	0,1297781	0,130216	0,895491	0,383385	-	
			[Ne]3s ¹ 3p ⁵	³ P	18s13p	0,4255678	0,426027	1,026106	0,429960	-
17	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	² P	18s13p	-459,4812242 ^c	-459,482072 ^d	1,072744 ^c	0,506246 ^c	-	
		[Ne]3s ¹ 3p ⁶	² S	18s13p	0,5647792	0,565307	1,175681	0,500575	-	
18	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	¹ S	18s13p	-526,8165421 ^c	-526,817513 ^d	1,277156 ^c	0,590840 ^c	-	
		[Ne]3s ² 3p ⁵ 4s ¹	³ P	18s13p10d	0,4010250	0,400768	0,142499	0,837437	-	
		[Ne]3s ² 3p ⁵ 3d ¹	³ P	18s13p10d	0,4782389	0,478817	1,546160	0,883457	0,064376	
			³ F	18s13p10d	0,4817935	0,482443	1,568215	0,903636	0,060594	
			¹ F	18s13p10d	0,4838928	0,484550	1,583714	0,918236	0,058435	
			³ D	18s13p10d	0,4857069	0,486365	1,588866	0,923021	0,056616	
			¹ D	18s13p10d	0,4857069	0,486365	1,588866	0,923021	0,056616	
	¹ P	18s13p10d	0,4858152	0,486486	1,598151	0,932415	0,056495			

^a Energias de excitação e energias dos orbitais atômicos mais externos obtidas com os conjuntos de base de Gaussianas triplamente otimizados (TOGBSSs) [Barreto e colaboradores (2004)].

^b Energias de excitação obtidas por Tatewaki e Koga (1994) com um método NHF.

^c Energias totais e orbitais dos estados fundamentais obtidas com os TOGBSSs (Jorge e de Castro 1999; de Castro e colaboradores 1999).

^d Energias totais dos estados fundamentais obtidas com um método NHF (Tatewaki e colaboradores 1994).

Tabela 4.2. Energias de excitação [$E(\text{estado excitado})-E(\text{estado fundamental})$] e orbital (ϵ) (em hartree) de alguns estados dos átomos de K até Kr.

Z	Átomo	Configuração	Estado	TOGBS	Energia de excitação ^a	Energia de excitação (NHF) ^b	$-\epsilon_s^a$	$-\epsilon_p^a$	$-\epsilon_d^a$
19	K	[Ar]4s ¹	² S	20s13p	-599,1634498 ^c	-599,164787 ^d	0,147384 ^c	0,954188 ^c	-
		[Ar]4p ¹	² P	20s13p	0,0526451	0,051642	1,797669	0,095204	-
		[Ar]3d ¹	² D	20s13p10d	0,0881054	0,089075	1,835697	1,042793	0,058132
20	Ca	[Ar]4s ²	¹ S	21s13p	-676,7572344 ^c	-676,758186 ^d	0,195253 ^c	1,340187 ^c	-
		[Ar]4s ¹ 4p ¹	³ P	21s13p	0,0403684	0,039418	0,258735	0,152314	-
			¹ P	21s13p	0,1037421	0,101849	0,248539	0,085836	-
		[Ar]4s ¹ 3d ¹	³ D	21s13p10d	0,0807065	0,080925	0,190970	1,250020	0,125725
			¹ D	21s13p10d	0,1071115	0,10724	0,154908	1,226812	0,121705
21	Sc	[Ar]4s ² 3d ¹	² D	20s13p10d	-759,7341836 ^c	-759,735718 ^d	0,209762 ^c	1,573877 ^c	0,343045 ^c
		[Ar]4s ¹ 3d ²	⁴ F	20s13p10d	0,0366046	0,036932	0,195496	1,435307	0,214770
			² S	20s13p10d	0,1627948	0,163133	0,206372	1,513470	0,118255
22	Ti	[Ar]4s ² 3d ²	³ F	20s13p10d	-848,4042367 ^c	-848,405997 ^d	0,220367 ^c	1,794236 ^c	0,439811 ^c
			¹ D	20s13p10d	0,0471431	0,047497	0,221970	1,805045	0,393969
		[Ar]4s ¹ 3d ³	⁵ F	20s13p10d	0,0194885	0,019843	0,204891	1,636096	0,272498
23	V	[Ar]4s ² 3d ³	⁴ F	20s13p10d	-942,8823196 ^c	-942,884338 ^d	0,230087 ^c	2,018228 ^c	0,508633 ^c
			⁴ P	20s13p10d	0,0636663	0,064119	0,231473	2,028973	0,469852
		[Ar]4s ¹ 3d ⁴	⁶ D	20s13p10d	0,0041483	0,004555	0,214296	1,843357	0,319818
			² D	20s13p10d	0,2026719	0,199636	0,197583	1,892757	0,257738
24	Cr	[Ar]4s ¹ 3d ⁵	⁷ S	20s13p10d	-1043,353979 ^c	-1043,35638 ^d	0,221786 ^c	2,049434 ^c	0,372095 ^c
			⁵ S	20s13p10d	0,038716	0,03904	0,178494	2,062060	0,386446
		[Ar]4s ² 3d ⁴	⁵ D	20s13p10d	0,045956	0,04656	0,239287	2,247885	0,568227
25	Mn	[Ar]4s ² 3d ⁵	⁶ S	20s13p10d	-1149,863619 ^c	-1149,86625 ^d	0,247203 ^c	2,478070 ^c	0,637399 ^c
			⁴ G	20s13p10d	0,142236	0,14287	0,249393	2,497123	0,591433
		[Ar]4s ¹ 3d ⁶	⁶ D	20s13p10d	0,121786	0,12229	0,226920	2,297738	0,382067
26	Fe	[Ar]4s ² 3d ⁶	⁵ D	20s13p10d	-1262,440683 ^c	-1262,44367 ^d	0,257433 ^c	2,740611 ^c	0,645328 ^c
			³ H	20s13p10d	0,098685	0,09943	0,258887	2,753289	0,620611
		[Ar]4s ¹ 3d ⁷	⁵ F	20s13p10d	0,065455	0,06605	0,230078	2,544519	0,405636
27	Co	[Ar]4s ² 3d ⁷	⁴ F	20s13p10d	-1381,411190 ^c	-1381,41455 ^d	0,266697 ^c	3,004784 ^c	0,673986 ^c
			⁴ P	20s13p10d	0,083382	0,08418	0,267861	3,013963	0,656463
		[Ar]4s ¹ 3d ⁸	⁴ F	20s13p10d	0,055508	0,05617	0,233109	2,798474	0,430997
			² S	20s13p10d	0,302986	0,30361	0,230308	2,835504	0,397488
28	Ni	[Ar]4s ² 3d ⁸	³ F	20s13p10d	-1506,867924 ^c	-1506,87091 ^d	0,275436 ^c	3,275953 ^c	0,705241 ^c
			¹ D	20s13p10d	0,072342	0,07311	0,276364	3,283733	0,692756
			¹ S	20s13p10d	0,280301	0,28107	0,278524	3,304963	0,656388
		[Ar]4s ¹ 3d ⁹	³ D	20s13p10d	0,046150	0,04688	0,236059	3,060024	0,457334
	¹ D	20s13p10d	0,058907	0,05953	0,222242	3,065126	0,462280		
29	Cu	[Ar]4s ¹ 3d ¹⁰	² S	20s13p10d	-1638,959169 ^c	-1638,96374 ^d	0,238156 ^c	3,323352 ^c	0,489814 ^c
		[Ar]4s ² 3d ⁹	² D	20s13p10d	0,012164	0,01366	0,284427	3,556241	0,739586
30	Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	¹ S	20s13p10d	-1777,843481 ^c	-1777,84812 ^d	0,291879 ^c	3,838022 ^c	0,781235 ^c
		[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ 4p ¹	³ P	21s14p10d	0,097705	0,09712	0,391280	0,187974	0,843364
			¹ P	21s15p10d	0,175904	0,17586	0,396356	0,104328	0,921216
		[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ 4d ¹	³ D	21s14p11d	0,223657	0,22397	0,492853	4,061559	0,056067
	¹ D	21s14p11d	0,225637	0,22579	0,498513	4,067977	0,054252		
31	Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	² P	22s14p10d	-1923,255079 ^c	-1923,26101 ^d	0,422333 ^c	0,208003 ^c	1,190241 ^c
		[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ 4p ²	⁴ P	22s14p10d	0,111264	0,11237	0,556144	0,261915	1,235843
			² D	22s14p10d	0,212435	0,21282	0,508878	0,201682	1,268716
			² P	22s14p10d	0,297206	0,29707	0,439225	0,183180	1,311102
32	Ge	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	³ P	22s14p9d	-2075,353405 ^c	-2075,35973 ^d	0,551538 ^c	0,286310 ^c	1,632261 ^c
			¹ D	22s14p9d	0,037546	0,03838	0,558945	0,250667	1,643997
			¹ S	22s14p9d	0,093280	0,09335	0,570571	0,200914	1,661671
		[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ 4p ³	⁵ S	22s14p9d	0,113366	0,11446	0,735753	0,340372	1,669874
			¹ P	22s14p9d	0,438264	0,43826	0,565212	0,225613	1,751096

Tabela 4.2. (Continuação)

Z	Átomo	Configuração	Estado	TOGBS	Energia de excitação ^a	Energia de excitação (NHF) ^b	$-\epsilon_s^a$	$-\epsilon_p^a$	$-\epsilon_d^a$
33	As	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	⁴ S	22s14p9d	-2234,232429 ^c	-2234,23865 ^d	0,684259 ^e	0,368317 ^c	2,110323 ^c
			² D	22s14p9d	0,065976	0,06649	0,693555	0,328975	2,125442
			² P	22s14p9d	0,109497	0,10983	0,699931	0,303756	2,135635
		[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ 4p ⁴	⁴ P	22s14p9d	0,310542	0,31127	0,856942	0,356202	2,175681
			² P	22s14p9d	0,565619	0,56590	0,639617	0,311224	2,228364
34	Se	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	³ P	22s14p9d	-2399,861092 ^c	-2399,86761 ^d	0,835660 ^e	0,401411 ^c	2,647192 ^c
			¹ D	22s14p9d	0,047969	0,04865	0,843438	0,382581	2,659434
			¹ S	22s14p9d	0,120085	0,12059	0,850336	0,351102	2,673058
		[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ 4p ⁵	³ P	22s14p9d	0,415274	0,41609	0,974907	0,397801	2,716554
			² P	22s14p9d	-2572,434622 ^c	-2572,44133 ^d	0,990979 ^e	0,455575 ^c	3,217837 ^c
35	Br	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	² P	22s14p9d	-2572,434622 ^c	-2572,44133 ^d	0,990979 ^e	0,455575 ^c	3,217837 ^c
		[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ 4p ⁶	² S	22s14p9d	0,528757	0,52983	1,088384	0,453630	3,290601
36	Kr	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	¹ S	22s14p9d	-2752,048102 ^c	-2752,05498 ^d	1,151273 ^e	0,522650 ^c	3,822966 ^c
			³ P	22s14p9d	0,353050	0,35343	0,133927	0,720657	4,065124
		[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ 5s ¹	³ P	23s16p12d	0,416780	0,41963	1,348735	0,737607	0,067736
			¹ P	23s16p12d	0,429414	0,43102	1,412091	0,796403	0,055739

^a Energias de excitação e energias dos orbitais atômicos mais externos obtidas com os conjuntos de base de Gaussianas triplamente otimizados (TOGBSs) [Barreto colaboradores (2004)].

^b Energias de excitação obtidas por Tatewaki e Koga (1994) com um método NHF.

^c Energias totais e orbitais dos estados fundamentais obtidas com os TOGBSs (Centoducatte e colaboradores 2001a).

^d Energias totais dos estados fundamentais obtidas com um método NHF (Tatewaki e Koga 1994).

4.2.2 A molécula de BeF

Desenvolvem-se conjuntos de base para cálculos moleculares em três estágios, a saber: (i) geração de conjuntos de base estendidos em cálculos atômicos; (ii) construção de conjuntos de base contraídos, onde se utilizam os esquemas de contração geral ou segmentado; e (iii) adição de funções suplementares de polarização e difusas. O primeiro estágio neste trabalho (Barreto e colaboradores 2004) empregou-se o método IGCHF (Jorge e de Castro 1999). O segundo estágio utilizou-se o esquema de contração segmentada proposto por Dunning (1970), em vez do esquema de contração geral proposto por Raffinetti (1973a). Conjuntos segmentados frequentemente têm perda de energia em relação aos conjuntos não contraídos. Em contraste, em uma contração geral o problema de perda de energia SCF pode ser evitado. O esforço computacional de procedimentos HF é dominado pelo cálculo das integrais; contrações gerais requerem um código especial para este propósito. Programas designados para contração segmentada podem ser muito ineficientes neste caso. Os problemas não são diferentes para cálculos MP2, desde que o passo HF precedente necessário em moléculas de tamanho médio pode levar mais tempo computacional que um tratamento MP2 simples, portanto o cálculo HF torna-se o gargalo. O esquema de contração geral é também muito caro para ser usado em pesquisa de geometria (Davidson e Feller 1986), mas oferece vantagens em termos de interpretação de funções de onda.

Para o Be (3P) e o F (2P) nosso (18s11p) e (20s11p) TOGBSS (Barreto e colaboradores 2004) foram contraídos para [6s5p] através dos esquemas de contração 10,2,2,2,1,1/7,1,1,1,1 e 12,2,2,2,1,1/7,1,1,1,1, respectivamente. As energias totais dos estados selecionados são minimizadas com o programa ATOMSCF (Chakravorty e colaboradores 1989), modificado por nosso grupo para incluir o método IGCHF (Jorge e de Castro 1999). Este programa usa o procedimento ROHF SCF. Para o F, expoentes dos orbitais atômicos internos e de valência

foram obtidos minimizando a energia total do estado fundamental atômico e , então, os coeficientes de contração otimizados foram determinados para os esquemas apresentados acima com o programa ATOMSCF (Chakravorty e colaboradores 1989). Para o Be, realizou-se a otimização para o estado excitado 3P para obter uma descrição satisfatória de ambos orbitais de valência s e p .

Para implementar os GBSs contraídos apresentados acima em cálculos moleculares, é necessário incluir funções de polarizações aos conjuntos de base para descrever melhor a energia e outras propriedades físicas e químicas. As escolhas de funções de polarização d, f, g , e h para o Be (3P) e o F (2P) foram feitas usando o critério de energia mínima ROMP2 em cálculos atômicos. Estes cálculos foram realizados com o programa GAUSSIAN 94 (Frisch e colaboradores 1995) usando funções d, f, g , e h puras.

Aqui, faz-se necessário tecer alguns comentários no uso variacional da energia de perturbação de segunda ordem. O teorema variacional não se aplica a esta energia, a qual não é um valor esperado do Hamiltoniano. Apesar disso, cálculos computacionais práticos sugerem que a energia MP2 se aproxima do valor limite por cima quando se aumenta o tamanho do conjunto de base (Binkley e Pople 1975).

No procedimento acima, não se incluiu a correção de energia de correlação total, mas tem-se limitado aos orbitais atômicos de valência. Esta aproximação é conhecida como “caroço congelado” para a correlação eletrônica. A razão de se fazer esta aproximação é para que a energia de correlação associada com os elétrons das camadas internas varie pouco com o ambiente químico. Além disso, se esta aproximação não fosse usada na construção dos conjuntos de base, haveria uma tendência indesejável que algumas das funções se ajustassem para dar uma descrição apropriada da camada interna em detrimento da correlação dos elétrons de valência.

Finalmente, consideram-se conjuntos de base s e p para serem usados em cálculos correlacionados, isto é, reotimizam-se os expoentes não contraídos da camada de valência ao nível ROMP2.

Para obter uma avaliação preliminar do desempenho dos conjuntos de base molecular construídos neste trabalho (Barreto e colaboradores 2004), energias ROHF e ROMP2 (E), comprimento de ligação (r), e energia de dissociação (D_e) da molécula de camada aberta BeF ($X^2\Sigma^+$) (ver Tabela 4.3) foram calculadas e comparadas com resultados obtidos com outras aproximações (Frisch e colaboradores 1984; Kobus e colaboradores 1999) e com valores experimentais (Huber e Herzberg 1979; Faber e Srivastava 1974). Realizaram-se os cálculos com o programa computacional GAUSSIAN 94 (Frisch e colaboradores 1995).

Da Tabela 4.3, verifica-se que os conjuntos de base 6-311++G(3df,3pd) (Frisch e colaboradores 1984), de Kobus e colaboradores (1999) [Be(32s17p17d);F(30s15p15d)], gerado a partir do método IGCHF (Jorge e de Castro 1999) [Be(6s5p4d3f2g1h);F(6s5p4d3f2g1h)] e o de Kobus e colaboradores (1999) [Be(32s17p17d17f);F(30s15p15d15f)] têm erros associados de 15.723, 1.177, 949, e 70 μ hartree, respectivamente. Destes resultados, pode-se verificar que a energia HF total deste trabalho (Barreto e colaboradores 2004) é pior somente que o conjunto de base de GTFs primitivas centrado nos átomos muito grande de Kobus e colaboradores (1999). Deve-se ressaltar que este conjunto de base tem três vezes o número de funções de base de nosso conjunto e que o número de integrais bi-eletrônicas, que consome a maior parte do tempo necessário para cálculos de orbitais moleculares SCF, aumenta com N^4 .

Ao nível MP2, a diferença entre as energias obtidas com a função de onda correlacionada deste trabalho (Barreto e colaboradores 2004) e o conjunto de base 6-311++G(3df,3pd) (Frisch e colaboradores 1984) é 47 mhartree. Os conjuntos de base de correlação consistente derivados por Dunning (1989) são para átomos específicos e não temos

conhecimento de serem tabelados para o átomo de Be. Esta é a razão de cálculos com estes conjuntos de base não serem incluídos na Tabela 4.3.

Ao nível HF, os resultados deste trabalho para r e D_e (Barreto e colaboradores 2004), quando comparados com os correspondentes valores experimentais são respectivamente tão bons quanto e melhores que aqueles calculados com o conjunto de base 6-311++G (3df,3pd) (ver Tabela 4.3). Ao nível MP2, nossos resultados de r e D_e são mais próximos dos valores experimentais que aqueles obtidos com o conjunto de base 6-311++G (3df,3pd), e estão em boa concordância com os correspondentes valores experimentais.

Tabela 4.3. Energia (E), comprimento de ligação (r) e energia de dissociação (D_e) do estado fundamental da molécula BeF ($X^2\Sigma^+$).

Método	Conjunto de base	N^a	$-E^b$ (hartree)	r (Å)	D_e^c (kJ/mol)	Referência
Expt.	-	-	-	1,361	577±42	[d,e]
ROHF	6-311++G(3df,3pd)	78	114,1569624	1,351	496	[f]
	Be(32s17p17d);F(30s15p15d)	318	114,1715082	-	-	[g]
	Be[6s5p4d3f2g1h];F[6s5p4d3f2g1h]	182	114,1717356	1,350	500	[f]
	Be(32s17p17d17f);F(30s15p15d15f)	542	114,1726155	-	-	[g]
	Limite HF	-	114,1726850	-	-	[g]
ROMP2	6-311++G(3df,3pd)	78	114,4381301	1,373	623	[f]
	Be[6s5p4d3f2g1h];F[6s5p4d3f2g1h]	182	114,4852628	1,369	604	[f]

Nota: Em todos os cálculos ROMP2, usou-se a aproximação de “caroço congelado”.

^aNúmero de GTFs.

^bCalcularam-se as energias totais com a distância nuclear experimental (1,361 Å).

^cCalcularam-se as energias de dissociação com a distância nuclear experimental (1,361 Å).

^dHuber e Herzberg (1979).

^eFaber e Srivastava (1974).

^fBarreto e colaboradores (2004).

^gKobus e colaboradores (1999).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES DAS MOLÉCULAS DE CS, CO₂ E H₂O

5.1 Introdução

Neste Capítulo, apresenta-se a aplicação do método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) para gerar GBSs de GTFs primitivas para as moléculas de CS (Barreto e colaboradores 2005b), CO₂ (Barreto e colaboradores 2005a) e H₂O (Centoducatte, Barreto e colaboradores 2004). Empregaram-se seqüências de conjuntos de bases centradas nos átomos de tamanho crescente para explorar a precisão que se pode atingir com este método. A partir destes conjuntos de base, energias HF totais e energias de correlação de segunda ordem foram calculadas e comparadas com resultados obtidos com outras aproximações. O objetivo deste Capítulo é mostrar a precisão que se pode atingir com o método MIGCHF em estudos de moléculas contendo átomos de diferentes linhas da Tabela Periódica e de moléculas poliatômicas pequenas.

A maioria dos cálculos relatados aqui foi realizada com o programa GAUSSIAN 94 (Frisch e colaboradores 1995), e nos cálculos de correlação eletrônica incluíram-se todos os elétrons.

5.2 Conjuntos de Base de Funções Gaussianas Primitivas Centradas em Átomos

Como ponto de partida para construir conjuntos de base precisos para as moléculas de CS, CO₂ e H₂O, utilizou-se os GBSs gerados por Librelon e Jorge (2003) com o método IGCHF (Jorge e de Castro 1999), a saber: C(23s14p), S(26s18p) e O(23s14p) para as moléculas de CS e CO₂, e O(22s14p) e H(20s) para a molécula de H₂O. Para melhorar a

energia molecular HF, adicionou-se funções de simetrias s e p aos átomos de C, O, S e H e, então, reotimizou-se todos os expoentes s e p das moléculas CS, CO₂ e H₂O através da Eq. (3.8). A seguir, incluiu-se simetrias p (para o H) e d (para o C, O e S) e, então, otimizou-se estas funções no ambiente molecular usando somente uma seqüência aritmética da Eq. (3.8), uma vez que o número de expoentes das simetrias p e d é pequeno. Repetiu-se o último passo para funções de momento angular mais alto e, assim, construiu-se seqüências de conjuntos de base centrados em átomos maiores (ver Tabelas 5.1, 5.4 e 5.6). É importante dizer que somente as funções de base adicionadas à entrada anterior foram otimizadas usando o critério de energia mínima. Além disso, todas as funções foram centradas nos núcleos e utilizou-se somente as componentes esféricas das funções de polarização. Para todos os cálculos, o parâmetro de escala que aparece na Eq. (3.5) tem o mesmo valor ($A = 6,0$).

5.3 Molécula de CS

Usando o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) apresentado no Capítulo 3, foram construídos GBSs para a molécula de CS (para uma separação internuclear de 2,89964 a.u.). A maioria dos cálculos reportados neste trabalho (Barreto e colaboradores 2005b) foram feitos com o programa GAUSSIAN 94 (Frisch e colaboradores 1995). Nos cálculos de correlação eletrônica incluíram-se todos os elétrons. Sabe-se que a dependência linear computacional pode ser medida pelo menor autovalor da matriz de recobrimento. Como todos os conjuntos de base gerados neste trabalho têm a matriz de recobrimento com os menores autovalores no intervalo de $\sim 3 \times 10^{-5}$ - 8×10^{-6} , isto sugere que a diferença entre as energias totais é atribuída aos erros de truncamento do conjunto de base e não aos problemas associados com a dependência linear computacional.

A Tabela 5.1 mostra as energias HF totais do estado fundamental (em hartree) calculadas com nossos GBSs (Barreto e colaboradores 2005b), com os conjuntos de base igualmente temperados de GTFs (Kobus e colaboradores 1994) centrados não somente nos núcleos atômicos, mas também no centro de ligação (*bond centered*, bc) de C-S, com o conjunto de base aug-cc-pV5Z de Dunning (1989) e Kendall e colaboradores (1992), e com um método NHF (Kobus e colaboradores 1994). Energias de correlação de segunda ordem (E_2) foram também calculadas e comparadas com o resultado obtido com o conjunto de base aug-cc-pV5Z (Dunning 1989, Kendall e colaboradores 1992). Além disso, usou-se o programa PSI3 (Crawford e colaboradores 2003) para cálculos MP2 com termos lineares r_{12} (MP2-R12/A) (Klopper e Kutzelnigg 1987, Kutzelnigg e Klopper 1991). Para os cálculos MP2-R12/A, o conjunto de base cc-pV6Z de Wilson e colaboradores (1996) na forma totalmente não contraída, denotado neste trabalho como cc-pV6Z (*uncontracted* - uc), foi usado para estimar um valor “limite” da energia de correlação de segunda ordem de -0,925936 hartree (ver última linha da Tabela 5.1).

Da Tabela 5.1, pode-se ver que as energias HF totais calculadas com o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) diminui monotonicamente com o aumento do tamanho do conjunto de base, isto é, a energia decresce monotonicamente com a adição de funções de base de harmônicos maiores, com o maior decréscimo de ~ 69 mhartree resultando da adição de funções d centradas no átomo. Além disso, observa-se que a energia obtida com o conjunto de base de Kobus e colaboradores (1994) [C(44s22p);S(44s22p);bc(44s)] é melhor e pior que aquelas calculadas com nossos conjuntos de base menores C(25s14p);S(29s18p) e C(25s14p7d);S(29s18p7d), respectivamente. Para o conjunto de base designado como aug-cc-pV5Z (372 GTFs primitivas contraídas para 258 funções) e C(25s14p7d1f);S(29s18p7d1f) (234 GTFs) as energias HF são -435,3618841 e -435,3619846 hartree, respectivamente. Estes resultados mostram que nosso conjunto de base (Barreto e

colaboradores 2005b) dá melhor resultado a um custo computacional mais baixo que o conjunto de base de correlação consistente de Dunning (1989) e Kendall e colaboradores (1992), que é usado extensivamente. A principal diferença entre estas duas aproximações é que os conjuntos de base aug-cc-pV5Z são específicos para átomos, enquanto que os expoentes de nosso conjunto de base são otimizados no ambiente molecular com o método MIGCHF. O conjunto de base C(44s22p22d);S(44s22p22d);bc(44s22p) (Kobus e colaboradores 1994) e os menores conjuntos de base C(25s14p7d4f);S(29s18p7d4f) e C(25s14p7d4f2g);S(29s18p7d4f2g) gerados com o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) têm erros associados de 80,4, 254,6 e 69,4 μ hartree, respectivamente. Destes resultados, está claro que o GBS de Kobus e colaboradores (1994) precisa de duas vezes mais GTFs que aquele obtido neste trabalho para fornecer melhor energia. A energia HF obtida com nosso maior conjunto de base C(25s14p7d4f2g1h);S(29s18p7d4f2g1h) (Barreto e colaboradores 2005b) tem um erro de 56,2 μ hartree, enquanto que os conjuntos de base maiores C(32s16p16d16f);S(32s16p16d16f);bc(28s12p13d) e C(44s22p22d22f);S(44s22p22d22f);bc(39s18p19d17f) (Kobus e colaboradores 1994), os quais incluem funções centradas em ambos os centros atômico e de ligação, têm erros de 46,5 e 2,1 μ hartree, respectivamente. Novamente, estes dois GBSs de Kobus e colaboradores (1994) têm pelo menos duas vezes mais GTFs que nosso maior conjunto de base (Barreto e colaboradores 2005b). Kobus e colaboradores (1994) clamam obter a matriz de energia HF mais baixa (-435,3624177 hartree) relatada na literatura, cuja diferença é somente 54,1 μ hartree do melhor resultado obtido por nós (-435,3623636 hartree) a um custo computacional muito reduzido [nosso maior conjunto de base contém 334 GTFs versus os 1055 GTFs contidos no conjunto de base de Kobus e colaboradores (1994)]. Vale lembrar que o número de integrais de dois elétrons, as quais consomem a maior parte do tempo necessário em um cálculo de orbital molecular SCF, aumenta com $(N_{gp})^4$.

Os primeiros dois resultados de E_2 apresentados na Tabela 5.1 mostram claramente que a adição de funções de polarização do tipo d produz o maior decréscimo na energia de correlação. Os próximos dois resultados mostrados nesta Tabela indicam que a energia de correlação de segunda ordem calculada com o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) é $\sim 0,15$ hartree mais baixa que o resultado obtido com o conjunto de base aug-cc-pV5Z maior (Dunning 1989, Kendall e colaboradores 1992). Vale lembrar que todos os expoentes das GTFs de nosso conjunto de base C(25s14p7d1f);S(29s18p7d1f) (Barreto e colaboradores 2005b) foram otimizados ao nível HF, e que o conjunto de base aug-cc-pV5Z (que contém até funções h) é designado para cálculos de correlação de valência. Mesmo assim, é notável que o conjunto de base gerado com o método MIGCHF reproduz a energia de correlação de todos os elétrons melhor que aug-cc-pV5Z. Helgaker e colaboradores (1997), investigando a convergência de conjuntos de bases da energia de correlação na molécula de água, verificaram que os conjuntos de base de correlação consistente do caroço-valência polarizado (cc-pCVXZ) dão energias de correlação de todos os elétrons mais próximas dos resultados MP2-R12 que os valores correspondentes calculados com os conjuntos de base cc-pVXZ. Sabe-se que para cálculos de efeitos de correlação eletrônica faz-se necessário incluir funções de simetria angular mais alta no conjunto de base. O melhor valor de E_2 (-0,737929 hartree) apresentado na Tabela 5.1 é obtido com nosso conjunto de base C(25s14p7d4f2g1h);S(29s18p7d4f2g1h) centrado nos átomos, que corresponde a $\sim 80\%$ do valor limite. Os resultados das energias de correlação de segunda ordem confirmam a boa precisão que se pode alcançar com o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) na geração de funções de onda totais para moléculas diatômicas contendo átomos de períodos diferentes da Tabela Periódica.

Uma comparação das energias dos MOs ocupados calculadas com o maior conjunto de base relatado neste trabalho, com as correspondentes obtidas com o maior conjunto de base e

um método NHF de Kobus e colaboradores (1994) é feita na Tabela 5.2. Quando comparados com os resultados NHF correspondentes, as energias dos MOs obtidas com o conjunto de base desenvolvido neste trabalho são ligeiramente piores que aqueles computados com o conjunto de base maior de Kobus e colaboradores (1994).

As diferenças principais entre o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) e a aproximação algébrica usada por Kobus e colaboradores (1994) são:

(i) O método MIGCHF tem três seqüências aritméticas independentes [ver Eq. (3.8)] para descrever cada orbital atômico ocupado (s e p em nosso caso) do estado fundamental de cada átomo presente na molécula. Assim, podem-se descrever independentemente os elétrons internos, intermediários, e mais externos destes orbitais. Vale lembrar, que os elétrons destas subcamadas dão a maior contribuição para a energia HF total. Por outro lado, a fórmula igualmente temperada (Reeves 1963) tem somente uma seqüência geométrica para descrever as três diferentes regiões dos orbitais s e p . Este é um dos motivos pelo qual nossos conjuntos de base centrados em átomos menores (Barreto e colaboradores 2005b) são mais precisos que os correspondentes de Kobus e colaboradores (1994).

(ii) Para cada simetria s , p , d , f , g , e h dos átomos C e S, foram otimizados os expoentes das GTFs primitivas no ambiente molecular (molécula CS), usando o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000), enquanto que Kobus e colaboradores (1994) usaram um conjunto de base universal desenvolvido previamente para o estado fundamental de N_2 (Moncrieff e Wilson 1998). Portanto, esta é uma outra razão de nossos conjuntos de base centrados nos átomos para CS (Barreto e colaboradores 2005b) serem mais precisos que os correspondentes de Kobus e colaboradores (1994).

(iii) Como discutido acima, Kobus e colaboradores (1994) desenvolveram uma seqüência universal de GBSs que pode ser facilmente estendida para incluir mais funções de cada tipo de simetria e mais tipos de simetria, e também uma distribuição estendida de centros de

expansão. Em nosso caso, se desejar adicionar um novo conjunto de expoentes de uma determinada simetria, faz-se necessário otimizar este conjunto no ambiente molecular com o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000).

Ao nível HF, nossos resultados do momento de dipolo elétrico (μ) e da energia de dissociação (D_e) (Barreto e colaboradores 2005b), quando comparados com os correspondentes valores experimentais (Hellwege 1974, Coppens e colaboradores 1979), são respectivamente tão bons quanto e melhores que aqueles calculados com o conjunto de base aug-cc-pV5Z (ver Tabela 5.3). Como é amplamente reconhecido, a teoria HF com qualquer conjunto de base dá resultados pobres para cálculos diretos de energia de um processo de dissociação homolítico $A-B \rightarrow A+B$. A correção da energia de correlação para o elétron que forma a ligação química é uma fração significativa da energia de ligação total. Se a correlação é omitida, o erro será maior para o sistema ligado $A-B$ do que para A e B separados, e as energias de dissociação calculadas serão muito pequenas. Da Tabela 5.3, verifica-se que quando a correlação eletrônica é considerada (cálculos MP2), as energias de dissociação calculadas com ambos conjuntos de base melhoram significativamente. Além disso, neste nível de aproximação, nossos resultados de μ e D_e (Barreto e colaboradores 2005b) são mais próximos dos valores experimentais que aqueles obtidos com o conjunto de base aug-cc-pV5Z, e estão em boa concordância com os correspondentes valores experimentais.

Tabela 5.1. Energias HF totais (E_{HF}) e energias de correlação de segunda ordem (E_2)^a do estado fundamental da molécula de CS. Todas as energias estão em hartree.

Conjunto de Base	Número de GTFs	$-E_{\text{HF}}$	$-E_2$	Referência
C(25s14p);S(29s18p)	150	435,2902407	0,370830	[b]
C(44s22p);S(44s22p);bc(44s)	264	435,3192503	-	[c]
C(25s14p7d);S(29s18p7d)	220	435,3592617	0,674629	[b]
aug-cc-pV5Z	258	435,3618841	0,543462	[b]
C(25s14p7d1f);S(29s18p7d1f)	234	435,3619846	0,695092	[b]
C(25s14p7d4f);S(29s18p7d4f)	276	435,3621652	0,721751	[b]
C(44s22p22d);S(44s22p22d);bc(44s22p)	550	435,3623394	-	[c]
C(25s14p7d4f2g);S(29s18p7d4f2g)	312	435,3623504	0,734334	[b]
C(25s14p7d4f2g1h);S(29s18p7d4f2g1h)	334	435,3623636	0,737929	[b]
C(32s16p16d16f);S(32s16p16d16f);bc(28s12p13d)	673	435,3623733	-	[c]
C(44s22p22d22f);S(44s22p22d22f);bc(39s18p19d17f)	1055	435,3624177	-	[c]
limite HF	-	435,3624198	-	[c]
MP2-R12/A cc-pV6Z(uc)	339	-	0,925936	[b]

^aOs cálculos de correlação eletrônica incluem todos os elétrons.

^bBarreto e colaboradores (2005b).

^cKobus e colaboradores (1994).

Tabela 5.2. Comparação das energias (em hartree) dos orbitais moleculares (MOs) ocupados da molécula de CS, calculadas com conjuntos de base de Gaussianas (GBSs) e com um método numérico HF (NHF).

Orbital	$-\varepsilon$ (GBS) ^a	$-\varepsilon$ (GBS) ^b	$-\varepsilon$ (NHF) ^c
1 σ	92,00112	92,00114	92,00114
2 σ	11,35392	11,35391	11,35391
3 σ	9,00704	9,00705	9,00705
4 σ	6,68728	6,68732	6,68733
5 σ	1,10033	1,10032	1,10032
6 σ	0,69250	0,69252	0,69253
7 σ	0,47052	0,47052	0,47052
1 π	6,68657	6,68657	6,68657
2 π	0,46309	0,46309	0,46309

^aEnergias MO obtidas com nosso maior GBS C(25s14p7d4f2g1h);S(29s18p7d4f2g1h).

^bEnergias MO obtidas com o maior GBS de Kobus e colaboradores (1994)
C(44s22p22d22f);S(44s22p22d22f);bc(39s18p19d17f).

^cEnergias MO obtidas com o método NHF de Kobus e colaboradores (1994).

Tabela 5.3. Momento de dipolo elétrico (μ) e energia de dissociação (D_e) para o estado fundamental da molécula de CS. Os cálculos de correlação incluem todos os elétrons.

Método	Conjunto de Base	Número de GTFs	μ^a (Debye)	D_e^b (kJ/mol)	Referência
Expt.	-	-	1,958	714,1±1,2	[c]
HF	aug-cc-pV5Z	258	1,631	435,1	[d]
	C(25s14p7d4f2g1h);S(29s18p7d4f2g1h)	334	1,631	436,3	[d]
MP2	aug-cc-pV5Z	258	2,272	752,7	[d]
	C(25s14p7d4f2g1h);S(29s18p7d4f2g1h)	334	2,195	748,3	[d]

^aOs momentos de dipolo foram calculados usando a distância nuclear experimental (2,89964 a.u.).

^bAs energias de dissociação foram calculadas usando a distância nuclear experimental (2,89964 a.u.).

^cHellwege (1974) e Coppens e colaboradores (1979).

^dBarreto e colaboradores (2005b).

5.4 Molécula de CO₂

Como mencionado anteriormente, utilizou-se o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) na geração de GBSs precisos para a molécula de CO₂ (Barreto e colaboradores 2005a). A molécula é linear no seu estado eletrônico fundamental, pertencendo ao grupo de simetria pontual D_{∞h} e os comprimentos de ligação experimentais C=O são 1,160 Å (Mills 1974). A maioria dos cálculos reportados neste trabalho foram feitos com o programa GAUSSIAN 94 (Frisch e colaboradores 1995), e nos cálculos de correlação eletrônica incluíram-se todos os elétrons. Sabe-se que a dependência linear computacional pode ser medida pelo menor autovalor da matriz de recobrimento. Todos os conjuntos de base gerados neste trabalho têm a matriz de recobrimento com os menores autovalores da ordem de 10⁻⁷. Assim, não há sinais de problemas significativos associados com dependência linear computacional para quaisquer destes conjuntos de base.

A Tabela 5.4 mostra as energias HF totais (E_{HF}) do estado fundamental da molécula CO₂ calculadas com os GBSs gerados com o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000), com os conjuntos de base aug-cc-pV5Z (Kendall e colaboradores 1992) e com os GBSs igualmente temperados centrados nos átomos (Moncrieff e Wilson 1995). As energias de correlação de segunda ordem (E₂) também foram calculadas e comparadas com os resultados obtidos com os conjuntos de base aug-cc-pV5Z (Kendall e colaboradores 1992). Na Tabela 5.4, inclui-se também uma estimativa do limite HF (-187,725408 hartree) estabelecido por Moncrieff e Wilson (1995). Além disso, o programa PSI3 (Crawford e colaboradores 2003) foi usado para cálculos MP2-R12/A (Klopper e Kutzelnigg 1987, Kutzelnigg e Klopper 1991). Novamente, usa-se para os cálculos MP2-R12/A, o conjunto de base cc-pV6Z de Wilson e colaboradores (1996) na forma totalmente não contraída, denotada neste trabalho

por cc-pV6Z(uc), que foi usado para estimar um valor limite da energia de correlação de segunda ordem de -0,861806 hartree (ver a última linha da Tabela 5.4).

Da Tabela 5.4, verifica-se que as energias HF totais calculadas com o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) diminuem monotonicamente com o aumento do tamanho do conjunto de base, isto é, as energias decrescem monotonicamente com a adição de funções de base harmônicas mais altas, sendo o maior decréscimo de ~ 119 mhartree resultando da adição de funções *d* centradas nos átomos. Obtém-se energia HF mais estável com nosso conjunto de base C(24s16p8d3f);O(24s16p6d3f) (379 GTFs primitivas) (Barreto e colaboradores 2005a) que com o conjunto de base maior aug-cc-pV5Z (420 GTFs primitivas contraídas para 381 funções). Aqui, é importante ressaltar que o tempo de CPU gasto para realizar os cálculos HF usando nosso conjunto de base e os conjuntos de base de correlação consistente extensivamente usados de Kendall e colaboradores (1992) são de ~ 28 e 165 minutos, respectivamente. Como mencionado anteriormente, a diferença principal entre estas duas aproximações é que os conjuntos de base aug-cc-pV5Z são específicos para átomos, enquanto que os expoentes de nosso conjunto de base são otimizados no ambiente molecular com o método MIGCHF. Os conjuntos de base C(28s14p14d14f);O(28s14p14d14f) e C(30s15p15d15f);O(30s15p15d15f) (Moncrieff e Wilson 1995) e os conjuntos de base menores gerados com o método o MIGCHF C(24s16p8d3f2g);O(24s16p6d3f2g) e C(24s16p8d3f2g1h);O(24s16p6d3f2g1h) têm erros associados de 317, 294, 125 e 98 μ hartree, respectivamente. Dos resultados apresentados acima, é evidente que empregando somente conjuntos de base centrados em átomos de GTFs, o método MIGCHF fornece as melhores energias HF.

Nós recordamos que a matriz de energia HF mais baixa (-187,725408 hartree) reportada na literatura até agora foi obtida com um conjunto de base contendo funções centradas no átomo e na ligação, isto é: C(28s14p14d14f);O(28s14p14d14f);CO(24s10p11d)

(694 GTFs) (Moncrieff e Wilson 1995). A idéia de usar funções centradas em ligação química em cálculos de estrutura molecular não é novidade (Preuss 1964). Na verdade, vários autores têm defendido a idéia de usar funções de base localizadas no centro de ligação em cálculos SCF e em cálculos que levam em conta os efeitos de correlação (Rothenberg e Schaefer 1971, Mach e Kysel 1985). Tais funções foram introduzidas para fornecer, a um custo mais baixo, os mesmos efeitos que a adição de um conjunto de funções de polarização.

Os primeiros dois resultados de E_2 apresentados na Tabela 5.4 mostram claramente que a adição de funções de polarização do tipo d produz a maior diminuição de valor na energia de correlação. Os próximos dois estudos resumidos na Tabela 5.4 indicam que a energia de correlação de segunda ordem calculada com o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) é ~ 26 mhartree mais baixa que o resultado obtido com o conjunto de base aug-cc-pV5Z maior (Kendall e colaboradores 1992). Vale lembrar que todos os expoentes das GTFs do nosso conjunto de base C(24s16p8d3f);O(24s16p6d3f) foram otimizados a nível HF e que o conjunto de base aug-cc-pV5Z (que contém até funções h) é designado para cálculos de correlação de valência. Mesmo assim, é notável que o conjunto de base gerado com o método MIGCHF reproduza a energia de correlação eletrônica total melhor que aug-cc-pV5Z. Helgaker e colaboradores (1997), trabalhando com a molécula de água, verificaram que os conjuntos de base cc-pCVXZ (Woon e Dunning 1995) fornecem energias de correlação de todos os elétrons mais próximos dos resultados MP2-R12 que os correspondentes valores obtidos com os conjuntos de base cc-pVXZ. Sabe-se que cálculos de correlação eletrônica, faz-se necessário incluir funções de simetria angular mais alta no conjunto de base. O melhor valor de E_2 (-0,823861 hartree) apresentado na Tabela 5.4 é obtido com nosso conjunto de base centrado nos átomos C(24s16p8d3f2g1h);O(24s16p6d3f2g1h) (Barreto e colaboradores 2005a), que corresponde a 95,6% do valor limite. Os resultados das energias de correlação de segunda ordem confirmam

a boa precisão que pode ser alcançada com o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) na geração de funções de onda total para moléculas poliatômicas.

Na Tabela 5.5, comparam-se as energias dos MOs ocupados calculadas com os maiores conjuntos de base reportados por Barreto e colaboradores (2005a) e por Moncrieff e Wilson (1995). Desta Tabela, está claro que a maior diferença entre as correspondentes energias dos MOs calculadas com estes dois conjuntos de base é somente três unidades na última casa.

Uma extensiva discussão a respeito das principais diferenças entre o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) e a aproximação algébrica usada por Moncrieff e Wilson (1995) foi feita na Subseção 5.3.

Tabela 5.4. Energias HF totais do estado fundamental (E_{HF}) e energias de correlação de segunda ordem (E_2)^a da molécula de CO₂. Todas energias estão em hartree.

Conjunto de base	Número de GTFs	$-E_{\text{HF}}$	$-E_2$	Referência
C(24s16p);O(24s16p)	216	187,600283	0,527368	[b]
C(24s16p8d);O(24s16p6d)	316	187,719139	0,742880	[b]
aug-cc-pV5Z	381	187,725019	0,775220	[b]
C(24s16p8d3f);O(24s16p6d3f)	379	187,725038	0,800976	[b]
C(28s14p14d14f);O(28s14p14d14f)	476	187,725091	-	[c]
C(30s15p15d15f);O(30s15p15d15f)	510	187,725114	-	[c]
C(24s16p8d3f2g);O(24s16p6d3f2g)	433	187,725283	0,819551	[b]
C(24s16p8d3f2g1h);O(24s16p6d3f2g1h)	466	187,725310	0,823861	[b]
C(28s14p14d14f);O(28s14p14d14f);CO(24s10p11d)	694	187,725408	-	[c]
MP2-R12/A cc-pV6Z(uc)	483	-	0,861806	[b]

^aOs cálculos de correlação eletrônica incluem todos os elétrons.

^bBarreto e colaboradores (2005a).

^cMoncrieff e Wilson (1995).

Tabela 5.5. Comparação das energias (em hartree) dos orbitais moleculares ocupados da molécula de CO₂ calculadas com conjuntos de bases Gaussianas (GBSs).

Orbital	$-\varepsilon$ (GBS) ^a	$-\varepsilon$ (GBS) ^b
$1\sigma_g^2$	20,64939	20,64939
$1\sigma_u^2$	20,64934	20,64935
$2\sigma_g^2$	11,45889	11,45889
$3\sigma_g^2$	1,53106	1,53104
$4\sigma_g^2$	1,47790	1,47788
$2\sigma_u^2$	0,80078	0,80081
$3\sigma_u^2$	0,74385	0,74388
$1\pi_u^4$	0,71610	0,71610
$1\pi_g^4$	0,54504	0,54502

^aEnergias MO obtidas com nosso maior GBS C(24s16p8d3f2g1h);O(24s16p6d3f2g1h).

^bEnergias MO obtidas com o maior GBS de Moncrieff e Wilson (1995)
C(28s14p14d14f);O(28s14p14d14f);CO(24s10p11d).

5.5 Molécula de H₂O

Para testar a eficiência do método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) na geração de GBSs precisos para sistemas poliatômicos não lineares, escolhemos a molécula de H₂O. Tal molécula no estado eletrônico fundamental pertence ao grupo de simetria pontual C_{2v} , os comprimentos de ligação OH experimentais são 0,9572 Å e o ângulo de ligação HOH é 104,52°. Neste trabalho, todos os cálculos foram realizados com o programa GAUSSIAN 94 (Frisch e colaboradores 1995).

Na Tabela 5.6, comparam-se as energias E_{HF} e E_2 calculadas por Centoducatte, Barreto e colaboradores (2004) com aquelas obtidas com outros conjuntos de base designados para estudos HF ou de correlação eletrônica. Uma estimativa do limite HF (-76,0674878 hartree) foi estabelecida por Moncrieff e Wilson (1996). Klopper (1995) clama ter alcançado o valor limite da energia de correlação de segunda ordem (-0,36201 hartree) usando a aproximação MP2-R12 (Klopper e Kutzelnigg 1991).

Da Tabela 5.6, observa-se que as energias totais HF calculadas com nossos conjuntos de base O(24s14p);H(22s) e O(24s14p8d);H(22s9p) (Centoducatte, Barreto e colaboradores 2004) são mais baixas que os correspondentes valores computados com os conjuntos de bases maiores O(30s15p);H(30s) e O(30s15p15d);H(30s15p) de Moncrieff e Wilson (1996). O conjunto de base de correlação consistente aug-cc-pV5Z (Dunning 1989, Kendall e colaboradores 1992), o cálculo de Chacravorty e Davidson (1993), o conjunto de base O(24s14p8d5f);H(22s9p5d) gerado com o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000), o cálculo de Clementi e colaboradores (1990), e o conjunto de base O(30s15p15d15f);H(30s15p15d) gerado por Moncrieff e Wilson (1996) têm erros associados de 168, 88, 74, 71, e 60 μ hartree, respectivamente. Destes resultados, verifica-se que nossa energia HF total (Centoducatte, Barreto e colaboradores 2004) é ligeiramente pior que os

conjuntos de base de GTFs centrados nos átomos menor e maior de Moncrieff e Wilson (1996) e de Clementi e colaboradores (1990), respectivamente. A energia HF obtida com os conjuntos de base gerados com o método MIGCHF O(24s14p8d5f2g);H(22s9p5d2f) e O(24s14p8d5f2g1h);H(22s9p5d2f1g) estão em erros de 23 e 20 μ hartree, respectivamente, enquanto que o conjunto de base maior O(20s10p10d10f10g);H(20s10p10d10f);OH(17s7p7d7f);HH(16s6p6d6f) (Moncrieff e Wilson 1996), que inclui funções centradas em átomos e ligações (nos pontos médio da ligação O-H e da linha H-H), está em erro de 37 μ hartree. Moncrieff e Wilson (1996), usando o conjunto de base O(30s15p15d15f);H(30s15p15d);OH(26s11p12d);HH(27s11p12d), clamam ter obtido a mais baixa matriz de energia HF (-76,0674878 hartree) até agora reportada na literatura, cuja diferença é somente 20 μ hartree do melhor resultado obtido neste trabalho (-76,0674680 hartree) a um custo muito reduzido [o maior conjunto de base gerado por Centoducatte, Barreto e colaboradores (2004) contém 364 GTFs versus as 926 GTFs contidas no conjunto de base de Moncrieff e Wilson (1996)].

Os primeiros quatro resultados de E_2 apresentados na Tabela 5.6 mostram claramente que a adição de funções de polarização do tipo p (para o H) e do tipo d (para o O) produz o maior decréscimo de energia na energia de correlação. Os próximos cinco estudos resumidos nesta Tabela indicam que as energias de correlação de segunda ordem correspondentes recobrem 91%, 92,6%, 94%, 93% e 95% da estimativa da energia de correlação de segunda ordem exata dada por Klopper (1995). Portanto, a partir destes resultados, está claro que nossa energia de correlação (Centoducatte, Barreto e colaboradores 2004) só é pior que aquela calculada com o conjunto de base maior (555 GTFs) de Moncrieff e Wilson (1996). Por outro lado, o melhor valor de E_2 apresentado na Tabela 5.6 usando somente GTFs centradas nos átomos, que corresponde a 96,5% do resultado exato estimado, é obtido com o maior conjunto de base (364 GTFs) gerado com o método MIGCHF. A mais baixa energia de correlação

exibida na Tabela 5.6 foi calculada com o conjunto de base que contém 1070 GTFs centrado em ambos os centros atômico e de ligação (Moncrieff e Wilson 1996) e corresponde a 98,6% do valor limite (Klopper 1995).

Tabela 5.6. Energias HF totais (E_{HF}) e de correlação de segunda ordem (E_2)^a do estado fundamental da molécula de H₂O. Todas as energias estão em hartree.

Conjunto de base	Número de GTFs	$-E_{HF}$	$-E_2$	Referência
O(30s15p);H(30s)	135	75,0264878	0,1954759	[b]
O(24s14p);H(22s)	110	76,0265291	0,1955537	[c]
O(30s15p15d);H(30s15p)	300	76,0658714	0,3132383	[b]
O(24s14p8d);H(22s9p)	204	76,0658726	0,3105850	[c]
aug-cc-pV5Z	287	76,0673204	0,3304298	[c]
O(19s14p7d2f);H(11s7p2d)	164	76,067400	0,33520	[d]
O(24s14p8d5f);H(22s9p5d)	289	76,0674140	0,3392007	[c]
O(28s18p8d3f);H(18s8p3d)	257	76,067417	0,336623	[e]
O(30s15p15d15f);H(30s15p15d)	555	76,0674281	0,3437545	[b]
O(20s10p10d10f10g);H(20s10p10d10f);OH(17s7p7d7f);HH(16s6p6d6f)	1070	76,0674512	0,3568281	[b]
O(24s14p8d5f2g);H(22s9p5d2f)	335	76,0674649	0,3470550	[c]
O(24s14p8d5f2g1h);H(22s9p5d2f1g)	364	76,0674680	0,3491935	[c]
O(30s15p15d15f);H(30s15p15d);OH(26s11p12d);HH(27s11p12d)	926	76,0674878	0,3533335	[b]

^aOs cálculos de correlação eletrônica incluem todos os elétrons.

^bMoncrieff e Wilson (1996).

^cCentoducatte, Barreto e colaboradores (2004).

^dChacravorty e Davidson (1993).

^eClementi e colaboradores (1990).

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Utilizou-se o método IGCHF para gerar TOGBSs para estudar estados excitados mais baixos dos átomos neutros de He até Kr (Barreto e colaboradores 2004). A partir destes conjuntos de base, energias de excitação e energias dos orbitais atômicos mais externos foram calculadas e comparadas com resultados NHF (Tatewaki e colaboradores 1994, Tatewaki e Koga 1994). Para todos os estados excitados estudados neste trabalho, os erros obtidos com os TOGBSs são sempre menores que 6,88 mhartree, e nossas energias de excitação e orbitais estão em excelente concordância com os resultados NHF correspondentes. Além disso, a partir dos TOGBSs para Be (3P) e F (2P), GBSs contraídos mais funções de polarização foram construídos e, então, usados com sucesso para estudar a estrutura eletrônica da molécula de BeF.

Em resumo, a partir dos resultados apresentados por Barreto e colaboradores (2004) e daqueles de Jorge e colaboradores (1999), de Castro e colaboradores (1999) e de Centoducatte e colaboradores (2001a), acreditamos que os TOGBSs são úteis para construir conjuntos de base para moléculas contendo qualquer átomo da primeira, segunda ou terceira fila da Tabela Periódica.

Emprega-se o método MIGCHF para gerar GBSs precisos de GTFs centradas em átomos para a molécula de CS. Neste método, as equações GHWHF são integradas através da técnica ID.

Cálculos HF previamente realizados com o método MIGCHF mostraram que precisões menores que 1,1 e 77 μ hartree podem ser conseguidas para as moléculas de H₂, LiH e Li₂ (Jorge e colaboradores 2000) e para sistemas diatômicos contendo átomos da primeira fila (Canal Neto e colaboradores 2002a), respectivamente. Para a molécula de CS, que consideramos um protótipo de sistema contendo átomos de diferentes filas da Tabela Periódica, obteve-se uma estimativa da precisão dos cálculos de energia presente de 56,2

μ hartree. Além disso, dos resultados apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2, observa-se que em geral os conjuntos de base construídos por Kobus e colaboradores (1994) precisam de pelo menos duas vezes mais GTFs que aquelas construídas por Barreto e colaboradores (2005b) para fornecer energias HF totais melhores, e que as diferenças entre as energias dos MOs ocupados calculadas com os maiores GBSs reportados por Barreto e colaboradores (2005b) e por Kobus e colaboradores (1994) estão na última casa.

Ao nível MP2, a energia de correlação obtida por Barreto e colaboradores (2005b) com o conjunto de base C(25s14p7d1f);S(29s18p7d1f) é melhor que o resultado obtido com o conjunto de base aug-cc-pV5Z largamente usado (Dunning 1989, Kendall e colaboradores 1992), e a energia E_2 calculada com o maior conjunto de base de Barreto e colaboradores (2005b) (-0,737929 hartree) corresponde a $\sim 80\%$ do valor limite.

Portanto, empregando somente conjuntos de base de GTFs centrados em átomos, acreditamos que é a primeira vez que este nível de precisão foi alcançado nos níveis HF e MP2 para o estado fundamental da molécula de CS.

Ao nível MP2, o momento de dipolo elétrico e a energia de dissociação C(25s14p7d4f2g1h);S(29s18p7d4f2g1h) calculados estão em boa concordância com os dados experimentais.

Finalmente, usando o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000), que mostrou previamente ser capaz de gerar funções de onda totais precisas para os estados fundamentais de alguns sistemas diatômicos (Jorge e colaboradores 2000, Canal Neto e colaboradores 2000a, Jorge e Canal Neto 2002, Barreto e colaboradores 2005b), efetuaram-se cálculos HF e MP2 para os estados fundamentais das moléculas de dióxido de carbono e água, que são consideradas como protótipos de sistemas poliatômicos lineares e não lineares, respectivamente.

Para a molécula de CO₂, considerando somente conjuntos de base de GTFs centrados em átomos, as precisões alcançadas por Barreto e colaboradores (2005a), em nível HF são melhores que as correspondentes obtidas com os conjuntos de base gerados por Kendall e colaboradores (1992) e por Moncrieff e Wilson (1995). A energia calculada com nosso conjunto de base C(24s16p8d3f2g1h);O(24s16p6d3f2g1h) (466 GTFs) é 98 μ hartree acima de uma estimativa do limite HF (Moncrieff e Wilson 1995) obtida com o conjunto de base maior C(28s14p14d14f);O(28s14p14d14f);CO(24s10p11d) (694 GTFs).

A energia de correlação de segunda ordem calculada aqui com o conjunto de base C(24s16p8d3f);O(24s16p6d3f) é melhor que o resultado obtido com o conjunto de base maior aug-cc-pV5Z de Kendall e colaboradores (1992). A E₂ calculada com nosso maior conjunto de base (-0,823861 hartree) corresponde a ~ 95,6% do valor limite estimado.

Verifica-se que o método MIGCHF (Jorge e colaboradores 2000) pode levar a energia HF total da molécula de H₂O, 20 μ hartree acima de uma estimativa do valor limite (Moncrieff e Wilson 1996). Considerando somente conjuntos de base de GTFs centrados em átomos, acreditamos que o grau de precisão atingido neste trabalho (Centoducatte, Barreto e colaboradores 2004) está entre os melhores apresentados na literatura até o presente momento.

A mais baixa energia de correlação de segunda ordem calculada por Centoducatte, Barreto e colaboradores (2004) corresponde a 96,5% do valor limite obtido por Klopper (1995) usando a aproximação MP2-R12, e está abaixo de qualquer valor previamente relatado na literatura usando somente conjuntos de base centrados em átomos.

Portanto, a partir dos resultados apresentados nesta Tese e em trabalhos anteriores (Jorge e colaboradores 2000; Canal Neto e colaboradores 2002a; Jorge e Canal Neto 2002), tem-se uma idéia do grau de precisão que se pode atingir com o método MIGCHF em níveis HF e MP2 de moléculas diatômicas e poliatômicas pequenas.

APÊNDICE A

Funções tipo Slater e Gaussianas

A.1 Funções tipo Slater

Um dos primeiros casos de funções de base bem sucedidas, no sentido de simplificar a determinação das integrais de energia foram propostas por Slater (1930) e foram denominadas STFs. Sua representação matemática apresenta certa semelhança com as funções hidrogenóides, que são funções obtidas da solução exata da equação de Schrödinger para átomos de um elétron, a saber:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (\text{A.1})$$

onde $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ é dividido em duas funções: a parte radial $R_{nl}(r)$ e a parte esférica $Y_l^m(\theta, \phi)$, que corresponde aos harmônicos esféricos. Os índices n , l e m são números inteiros denominados de números quânticos principal, azimutal e magnético, respectivamente.

A parte radial é dada por:

$$R_n(r, \zeta) = N(n, \zeta)r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (\text{A.2})$$

sendo $N(n, \zeta)$ um fator de normalização correspondendo a (Levine 1991)

$$N(n, \zeta) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}}, \quad (\text{A.3})$$

n é o número quântico principal e ζ é um parâmetro que deverá ser ajustado e é dado em função de algum critério predeterminado. Normalmente utiliza-se o critério de mínima energia para determinar o seu valor. O parâmetro ζ é chamado de expoente orbital.

Para obter aproximações mais simples dos orbitais atômicos, Slater sugeriu que o expoente orbital, usado na Eq. (A.1) fosse dado por (Levine 1991):

$$\zeta = \frac{Z - s}{n} \quad (\text{A.4})$$

onde Z é o número atômico e s é uma constante de blindagem calculada por um conjunto de regras.

Os expoentes orbitais ζ são números positivos e determinam o tamanho do orbital. Para um expoente grande (ζ maior que 1) tem-se um orbital contraído, e para um expoente pequeno (ζ menor que 1) tem-se um orbital difuso. Os ζ são determinados variacionalmente e, em seguida, são utilizados nos métodos de cálculo. Deve-se ainda mencionar que $Z - s$, na Eq. (A.4), é considerado uma carga nuclear efetiva, de forma que s é uma medida do efeito de blindagem dos elétrons das camadas internas do átomo sobre um elétron externo a estas camadas.

Cálculos atômicos e moleculares não relativísticos que consideram o núcleo como sendo pontiforme, a função de onda atômica tem a forma de um “bico” (*cusp*) na região do núcleo, uma vez que a energia potencial torna-se infinita na origem. Como as STFs formam um “bico” na origem e como a maior contribuição para a energia total dos átomos provém dos

elétrons mais próximos ao núcleo, verifica-se que STFs dão excelentes resultados de propriedades físicas e químicas, assim, são freqüentemente usadas em cálculos atômicos SCF. Já em cálculos moleculares, o uso de STFs faz com que as integrais multicêntricas, que surgem nos cálculos, tornem-se de difícil solução numérica.

A.2 Funções tipo Gaussianas

As STFs não permitem uma resolução analítica e rápida das integrais de dois elétrons de mais de um centro ou ainda integrais de atração nuclear de três centros. Para contornar o problema da solução analítica de integrais de energia, Boys (1950) sugeriu a utilização de GTFs ao invés de STFs na expansão linear das funções de um elétron. Verifica-se ainda que o produto de duas GTFs de centros diferentes é equivalente a uma GTF centrada em um único ponto, o que reduz o problema de calcular integrais multicêntricas, a cálculos de integrais de um único centro. Verifica-se também que o número de GTFs é significativamente reduzido ao considerar-se núcleos finitos ao invés de núcleo puntiforme (Ishikawa e Quiney 1987).

As GTFs podem ser representadas pela Eq. (A.1), substituindo-se a função radial por:

$$R_n(r, \zeta) = N(n, \zeta) r^{n-1} \exp(-\zeta r^2), \quad (\text{A.5})$$

sendo $N(n, \zeta)$ um fator de normalização correspondendo a

$$N(n, \zeta) = \left[\frac{2^{2n+\frac{3}{2}}}{(2n-1)! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \zeta^{\frac{2n+1}{4}}. \quad (\text{A.6})$$

Uma GTF não tem um “bico” no núcleo e, portanto dá uma representação pobre de um orbital atômico para valores de r pequenos (regiões próximas ao núcleo). Para obter uma representação precisa de um orbital atômico, deve-se usar uma combinação linear de várias GTFs. Assim, um cálculo molecular SCF usando GTFs envolve muito mais integrais do que um usando STFs, já que o número de integrais bieletrônicas é proporcional a quarta potência ao número de funções de base. Entretanto, cálculos de integrais Gaussianas levam menos tempo computacional que cálculos de integrais de Slater. Isto ocorre, como já foi dito anteriormente, porque o produto de duas funções Gaussianas centradas em dois pontos diferentes é igual a uma única Gaussiana centrada em um terceiro ponto. Então, todas as integrais de três e quatro centros, devido à repulsão de dois elétrons, são reduzidas a integrais de dois centros.

Como pode ser observada, a diferença básica entre as funções radiais de Slater [Eqs. (A.2) e (A.3)] e Gaussiana [Eqs. (A.5) e (A.6)], além do fator de normalização, está no termo exponencial, que na função Gaussiana encontra-se elevado ao quadrado. Esta pequena diferença introduz uma importante propriedade em favor das funções Gaussianas, que pode ser enunciado como: o produto de duas ou mais funções Gaussianas será sempre uma função Gaussiana (Shavitt 1963). Desta forma, a principal razão para a utilidade de funções Gaussianas em cálculos de estrutura eletrônica está na facilidade com que produtos de integrais multidimensionais podem ser fatorados e reescritos em termos de centros alternativos, ou seja, pode-se converter uma integral tripla no produto de três integrais unidimensionais. Esta propriedade possibilita o cálculo analítico de integrais de energia necessárias para o cálculo SCF.

APÊNDICE B

Bases Igualmente Temperadas

Apesar do método numérico HF, fornecer melhores resultados para as energias atômicas, seu uso em cálculos moleculares torna-se muito difícil devido ao tempo computacional. Daí, uma saída quase que obrigatória, para cálculos de moléculas, é o uso da expansão das funções de um elétron em termos de funções de base conhecidas.

Cade e Huo (1967) mostraram que é preferível melhorar uma base pela adição de funções extras do que pela otimização de expoentes, a fim de tornar o conjunto de base mais preciso. Por isso, teve-se a idéia de desenvolver uma base igualmente temperada (Ruedenberg e colaboradores 1973), que possibilitou a determinação de funções SCF de átomos pesados com um tempo computacional relativamente pequeno.

Para realizar cálculos precisos com as bases igualmente temperadas (*even-tempered*), faz-se necessário utilizar um número relativamente grande de funções de base. Com as bases igualmente temperadas, pôde-se trabalhar com bases maiores do que as geradas até aquele momento, e permitiu também a geração de bases universais.

Uma base igualmente temperada consiste de uma função exponencial ou de uma função Gaussiana multiplicada por uma função harmônica esférica sólida, que é um harmônico esférico $Y_l^m(\theta, \phi)$ multiplicado por r^l . Um conjunto de funções de base igualmente temperadas é definido como

$$\psi_{lm}(r, \theta, \phi) = N_l(\zeta_k) e^{(-\zeta_k r^p)} r^l Y_l^m(\theta, \phi), \quad k = 1, 2, \dots, N; \quad (\text{B.1})$$

onde N_1 é um fator de normalização e $p = 1$ para STFs e $p = 2$ para GTFs. Como os orbitais atômicos igualmente temperados para um harmônico esférico $Y_l^m(\theta, \phi)$ não diferem na potência de r , então $Y_l^m(\theta, \phi)$ pode ser fatorado através de uma combinação linear de funções primitivas. Os expoentes orbitais ζ_k são escolhidos como uma série geométrica

$$\zeta_k = ab^{k-1}; \quad a, b > 0, \quad b \neq 1, \quad k = 1, 2, \dots, N; \quad (\text{B.2})$$

onde a e b são parâmetros ajustáveis (diferentes parâmetros para diferentes simetrias) e N é o número de funções de base de cada simetria. O uso desta série geométrica se deve ao fato de que em cálculos SCF, que minimizam a energia, a otimização independente de cada expoente produz um gráfico quase linear de $\ln(\zeta_k) \times k$.

O emprego de expoentes orbitais, que formam uma progressão geométrica, foi originalmente proposto por Reeves (1963), porém a idéia foi ratificada e empregada extensivamente por Ruedenberg e seus colaboradores (Ruedenberg e colaboradores 1973; Raffenetti e Ruedenberg 1973; Raffenetti 1973a e 1973b; Bardo e Ruedenberg 1973 e 1974).

Entre as vantagens de se usar as bases igualmente temperadas (Diercksen e Wilson 1983), destaca-se:

- Apenas dois parâmetros, a e b têm que ser determinados para cada grupo de funções atômicas de mesma simetria;
- O conjunto de base se aproxima de um conjunto completo no limite $a \rightarrow 0$, $b \rightarrow 1$ e $k_{\max} = N \rightarrow \infty$;
- O conjunto de base dificilmente se torna linearmente dependente se $b > 1$.

Mais tarde, propôs-se a construção de bases universais igualmente temperadas com o objetivo de transferir as integrais de um cálculo molecular para outro (Silver e Nieuwpoort

1978; Silver e colaboradores 1978). Além disso, utilizando bases igualmente temperadas, verificou-se a possibilidade de trabalhar com bases mais extensas, como dito anteriormente.

APÊNDICE C

Bases Bem Temperadas

A fim de obter uma boa precisão com um conjunto de base menor que um igualmente temperado, Huzinaga e Klobukowski (1985) propuseram uma fórmula generalizada a fórmula igualmente temperada, que utiliza mais parâmetros não lineares que a Eq. (B.2). Geram-se os expoentes das funções de base bem temperada (*well-tempered*) através da relação:

$$\zeta_k = ab^{k-1}[1 + \gamma(k/N)^\delta]; \quad a, b, \gamma, \delta > 0, \quad b > 1, \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (\text{C.1})$$

onde os dois parâmetros adicionais γ e δ controlam os desvios dos ζ_k da série geométrica (principalmente para os termos maiores da série). Usa-se a Eq. (C.1) para a geração de expoentes que são divididos entre as funções radiais com diferentes l . Aqui, a , b , γ e δ são quatro parâmetros a serem otimizados através de cálculo de energia de um átomo individual, ou seja, a energia total é função dos quatro parâmetros, $E(a, b, \gamma, \delta)$, que são avaliados por otimização com a restrição de serem compartilhados pelos orbitais s , p , d e f . Esse conjunto passou a se chamar de base bem temperada.

Geraram-se bases de funções Gaussianas bem temperadas com o intuito de se obter bases de alta qualidade, que são capazes de produzir energias atômicas próximas ao limite HF. Inicialmente, obtiveram-se bases Gaussianas bem temperadas para os átomos de Li até Ar e para algumas moléculas (Huzinaga e colaboradores 1985), cujos resultados de energia total diferiam em menos de 1,6 mhartree dos respectivos valores NHF. Posteriormente, Huzinaga e Klobukowski (1985) estenderam os cálculos para os átomos de K até Kr, com erros entre 1,6 e 4,8 mhartree, e para átomos de Rb até Xe com erros entre 3,2 e 6,4 mhartree.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arickx F, Broeckhove J, Deumens E e Van Leuven P 1981 *J. Comp. Phys.* **39** 272
- Barreto M T, Canal Neto A e Jorge F E 2004 *Can. J. Chem.* **82** 1
- Barreto M T, Muniz E P, Jorge F E e Cunha A G 2005a *Theor. Chem. Acc.* **113** 69
- Barreto M T, Muniz E P, Jorge F E e Centoducatte R 2005b *Braz. J. Phys.* **35** 965
- Bardo R D e Ruedenberg K 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 5956
- Bardo R D e Ruedenberg K 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 918
- Binkley J S e Pople J A 1975 *Int. J. Quantum Chem.* **9** 229
- Boys S F 1950 *Proc. R. Soc. A* **200** 542
- Broeckhove J e Deumens E 1979 *Z. Phys. A* **292** 243
- Canal Neto A, Jorge F E e Centoducatte R 2002a *Int. J. Quantum Chem.* **90** 244
- Canal Neto A, Jorge F E e de Castro M 2002b *Int. J. Quantum Chem.* **88** 252
- Cade P E e Huo W M 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 614
- Centoducatte R, de Castro E V R e Jorge 2001a *Can. J. Chem.* **79** 121
- Centoducatte R, Jorge F E e Peixoto L T 2001b *J. Mol. Structure (Theochem)* **539** 35
- Centoducatte R, Jorge F E e de Castro E V R 2001c *Int. J. Quant. Chem.* **82** 126
- Centoducatte R, Muniz E P, Jorge F E e Barreto M T 2004 *J. Mol. Structure (Theochem)* **680** 143
- Chakravorty S J, Corongiu G, Flores J R, Sonnad V, Clementi E, Carravetta V e Cacelli I 1989 *MOTECC - Modern Techniques in Computational Chemistry*. Edited by E. Clementi. ESCOM, Leiden.
- Chacravorty S J e Davidson E R 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 6374
- Clementi E, Corongiu G e Stradella O G 1990 *Modern Techniques in Computational*

Chemistr- MOTECC, ESCOM, Leiden

- Clementi E e Roetti C 1974 *At. Data Nucl. Data Tables* **14** 177
- Colpa J P, Thakkar A J, Smith Jr V H e Randle P 1975 *Mol. Phys.* **29** 1861
- Coppens P, Reynaert J C e Drowart J 1979 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **75** 292
- Crawford T D, Sherrill C D, Valeev E F, Fermann J T, King R A, Leininger M L, Brown S, Janssen C L, Seidl E T, Kenny J P e Allen W D 2003 *psi 3.2*, PSITECH, Inc.,
Watkinsville, GA 30677
- Custodio R, Giordan M, Morgon N H e Goddard J D 1992a *Int. J. Quant. Chem.* **42** 411
- Custodio R, Goddard J D, Giordan M e Morgon N H 1992b *Can. J. Chem.* **70** 580
- Custodio R e Goddard J D 1993 *J. Mol. Structure (Theochem)* **100** 75
- Da Costa H F M, da Silva A B F, Mohallem J R, Simas A M e Trsic M 1991 *Chem. Phys.* **154** 379
- Da Costa H F M, Simas A M, Smith Jr V H e Trsic M 1992 *Chem. Phys. Lett.* **192** 195
- Da Costa H F M, Trsic M e Mohallem J R 1987 *Mol. Phys.* **62** 91
- Da Silva A B F, da Costa H F M e Trsic M 1989 *Mol. Phys.* **68** 433
- Davidson, E R e Feller, D 1986 *Chem. Rev.* **86** 681
- De Castro E V R e Jorge F E 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 5225
- De Castro E V R, Jorge F E e Pinheiro J C 1999 *Chem. Phys.* **243** 1
- Diercksen G H F e Wilson S 1983 *Methods in Computational Molecular Physics* (D. Reidel Publishing Company)
- Dunning Jr T H 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 2823
- Dunning Jr T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- Faber M e Srivastava R D 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Tran. I* **70** 1581
- Fock V 1930 *Z. Physik* **61** 126
- Frisch M J, Pople J A e Binkley J S 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 3265

- Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Gill P M W, Johnson B G, Robb M A, Cheeseman J R, Keith T A, Peterson G A, Montgomery J A, Raghavachari K, Al-Laham M A, Zakrzewski V G, Ortiz J V; Foresman J B, Cioslowski J, Stefanov B B, Nanayakkara A, Challacombe M, Peng C Y, Ayala P Y, Chen W, Wong M W, Andres J L, Replogle E S, Gomperts R, Martin R L, Fox D J, Binkley J S, Defrees D J, Baker J, Stewart J P, Head-Gordon M, Gonzalez C e Pople J A 1995 *Gaussian 94*. Revision A.I. [computer program]. Gaussian Inc., Pittsburgh, Penn
- Froese C 1968 *J. Chem. Phys.* **47** 4010
- Froese-Fischer C 1977 *The Hartree-Fock Method for Atoms* (New York: Wiley)
- Griffin J J e Wheeler J A 1957 *Phys. Rev.* **108** 311
- Hartree D R 1928 *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24** 89
- Hartree D R e Hartree W 1936 *Proc. R. Soc. London Ser. A* **154** 588
- Hehre W J, Radom L, Schleyer P V R e Pople J A 1986 *Ab initio Molecular Orbital Theory* (New York: John Wiley & Sons)
- Helgaker T, Klopper W, Koch H e Noga J 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 9639
- Hellwege K H 1974 *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* Edited by Landolt-Bornstein, Group II, Vol. 6, Molecular Constants, Springer-Verlag, Heidelberg.
- Hill D L e Wheeler J A 1953 *Phys. Rev.* **89** 1102
- Huber K P e Herzberg G 1979 *In Molecular spectra and molecular structure. Vol VI.* (Princeton: Van Nostrand)
- Huzinaga S 1985 *Comput. Phys. Rep.* **2** 279
- Huzinaga S e Klobukowski M 1985 *Chem. Phys. Lett.* **120** 509
- Huzinaga S, Klobukowski M e Tatewaki H 1985 *Can. J. Chem.* **63** 1812
- Ishikawa Y e Quiney H M 1987 *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **21** 523

- Jorge F E e Aboul Hosn H M 2001 *Chem. Phys.* **264** 255
- Jorge F E e Barros C L 2002 *Comput. Chem.* **26** 387
- Jorge F E e Canal Neto A 2002 *J. Mol. Structure (Theochem)* **589-590** 359
- Jorge F E, Centoducatte R e de Castro E V R 2000 *Theor. Chem. Acc.* **103** 477
- Jorge F E e de Castro E V R 1999 *Chem. Phys. Lett.* **302** 454
- Jorge F E, de Castro E V R e da Silva A B F 1997a *Chem. Phys.* **216** 317
- Jorge F E, de Castro E V R e da Silva A B F 1997b *J. Comput Chem.* **18** 1565
- Jorge F E e Fantin P A 1999 *Chem. Phys.* **249** 105
- Jorge F E e Franco M L 2000 *Chem. Phys.* **253** 21
- Jorge F E, Librelon P R e Canal Neto A 1998 *J. Comput Chem.* **19** 858
- Jorge F E e Martins R F 1998 *Chem. Phys.* **233** 1
- Jorge F E e Muniz E P 1999 *Int. J. Quantum Chem.* **71** 307
- Kendall R A, Dunning Jr T H e Harrison R J 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 6796
- Klopper W 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 6168
- Klopper W e Kutzelnigg W 1987 *Chem. Phys. Lett.* **134** 17
- Klopper W e Kutzelnigg W 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 2020
- Kobus J, Moncrieff D e Wilson S 1994 *J. Phys. B* **27** 2867
- Kobus J, Moncrieff D e Wilson S 1999 *Molec. Phys.* **96** 1559
- Kutzelnigg W e Klopper W 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 1985
- Levine I N 1991 *Quantum Chemistry* fourth edition (New Jersey: Prentice-Hall)
- Librelon P R e Jorge F E 2003 *Int. J. Quantum Chem.* **95** 190
- Mach P e Kysel O 1985 *J. Comput. Chem.* **6** 312
- Mills I M 1974 *Theor. Chem. (Specialist Periodical Reports 1)* **1** 110
- Mohallem J R 1986 *Z. Phys. D* **3** 339
- Mohallem J R, Dreizler R M e Trsic M 1986 *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **20** 45

- Mohallem J R e Trsic M 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 5043
- Moncrieff D e Wilson S 1995 *J. Phys. B* **28** 4007
- Moncrieff D e Wilson S 1996 *J. Phys. B* **29** 6009
- Moncrieff D e Wilson S 1998 *J. Phys. B* **31** 3819
- Moore C E 1971 *Atomic energy levels*, NSRDS-NBS Circular No. 35, Vols. 1, 2, US GPO, Washington D.C.
- Morgan N H, Custodio R e Mohallem J R 1997 *J. Mol. Structure (Theochem)* **394** 95
- Mulliken R S 1962 *J. Chem. Phys.* **36** 3428
- Pinheiro J C, da Silva A B F e Trsic M 1997a *J. Mol. Structure (Theochem)* **394** 107
- Pinheiro J C, da Silva A B F e Trsic M 1997b *Int. J. Quantum Chem.* **63** 927
- Pinheiro J C, Jorge F E e de Castro E V R 1999 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **491** 81
- Pinheiro J C, Jorge F E e de Castro E V R 2000 *Int. J. Quantum Chem.* **78** 15
- Preuss H 1964 *Z. Naturf. A* **19** 1335
- Raffenetti R C 1973a *J. Chem. Phys.* **58** 4452
- Raffenetti R C 1973b *J. Chem. Phys.* **59** 5936
- Raffenetti R C e Ruedenberg K 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 5978
- Reeves C M 1963 *J. Chem. Phys.* **39** 1
- Roothaan C C J 1951 *Rev. Mod. Phys.* **23** 69
- Rothenberg S e Schaefer HF III 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 2765
- Ruedenberg K, Raffenetti R C e Bardo R D 1973 *Energy, Structure, and Reactivity*
Proceedings of the 1972 Boulder Seminar Research Conference on Theoretical Chemistry
(New York: Wiley)
- Schmidt M W e Ruedenberg K 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 3951
- Schrödinger E 1926a *Ann. Physik* **79** 361
- Schrödinger E 1926b *Ann. Physik* **79** 489

- Schrödinger E 1926c *Ann. Physik* **80** 437
- Schrödinger E 1926d *Ann. Physik* **81** 109
- Shavitt I 1963 *Meth. Comp. Phys.* **2** 1
- Silver D M e Nieuwpoort W C 1978 *Chem. Phys. Lett.* **57** 421
- Silver D M, Wilson S e Nieuwpoort W C 1978 *Int. J. Quant. Chem.* **14** 635
- Slater J C 1930 *Phys. Rev.* **36** 57
- Tatewaki H 1973 *Int. J. Quantum Chem.* **7** 97
- Tatewaki H e Koga T 1994 *Chem. Phys. Lett.* **228** 562.
- Tatewaki H, Koga T, Sakai Y e Thakkar A J 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 4945
- Tatewaki H e Tanaka K 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 601
- Treu O, Pinheiro J C, Kondo R T, Marques R F C, Paiva-Santos C O, Davolos M R e Jafelicci M 2003 *J. Mol. Structure (Theochem)* **629** 21
- Wilson A K, Van Mourik T e Dunning Jr. T H 1996 *J. Mol. Structure (Theochem)* **388** 339
- Woon D E e Dunning Jr T H 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 4572

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](#)