

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

GEOVANE DE ARAUJO CEOLIN

**CONJUNTOS DE BASES GAUSSIANAS DE
QUALIDADE QUÁDRUPLA ZETA DE VALÊNCIA
PARA OS ÁTOMOS DE Rb ATÉ Xe**

VITÓRIA

2013

GEOVANE DE ARAUJO CEOLIN

**CONJUNTOS DE BASES GAUSSIANAS DE
QUALIDADE QUÁDRUPLA ZETA DE VALÊNCIA
PARA OS ÁTOMOS DE Rb ATÉ Xe**

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

2013

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha esposa e a meus filhos.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por mostrar o caminho da salvação em Jesus Cristo. Agradeço à minha esposa Yáskara e meus filhos, Daniel e Natália, pela paciência, compreensão e contribuição neste trabalho. Agradeço aos meus pais pela educação e incentivo para terminar este trabalho. Agradeço aos colegas da pós-graduação em Física da Ufes pela convivência acadêmica. Agradeço ao meu orientador pela proposta deste trabalho.

*“O conhecimento de todas as ciências não passa
de fumaça quando separado da ciência celestial”
João Calvino (1509 - 1564)*

Sumário

Lista de Tabelas	viii
Lista de Abreviaturas	ix
Resumo	xi
<i>Abstract</i>	xii
1 Introdução	13
2 Métodos Teóricos	21
2.1 Introdução	21
2.2 Campo Auto-Consistente	21
2.3 Método Hartree-Fock	22
2.4 A Aproximação Hartree-Fock	23
2.5 Cálculos Hartree-Fock Restrito e Não-Restrito	27
2.6 Equações de Roothaan	29
2.7 Correlação Eletrônica	34
2.8 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset	34
2.9 Método <i>Coupled-Cluster</i>	37
2.10 Teoria do Funcional da Densidade	44
2.11 A Transformação de Douglas-Kroll	50
3 Funções de Base e Bases	55
3.1 Introdução	55
3.2 Funções tipo Slater	55
3.3 Funções tipo Gaussianas	56
3.4 Gaussianas Contraídas	57
3.5 Base Mínima	58
3.6 Bases Dupla Zeta e Estendida	59
3.7 Bases de Valência Separada	59
3.8 Funções de Polarização	60
3.9 Funções Difusas	62
3.10 Bases Igualmente Temperadas	62
3.11 Bases Bem Temperadas	64
3.12 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado	64

4 Conjuntos de Bases Gaussianas de Qualidade Quádrupla Zeta de Valência para os Átomos Rb-Xe: Aplicações em Cálculos CCSD(T) de Propriedades Atômica e Molecular	66
4.1 Introdução	66
4.2 Construção dos Conjuntos de Bases	66
4.2.1 Conjunto de Bases Quádrupla Zeta de Valência para Rb-Xe	66
4.2.2 Funções de Polarização para Rb-Xe	68
4.2.3 Conjunto de Bases Douglas-Kroll-Hess	69
4.3 Resultados e discussão	70
4.3.1 Energia de Ionização Atômica	71
4.3.2 Constantes Espectroscópicas	72
5 Conjunto de Bases Gaussianas Aumentado para os Átomos Rb e Y-Xe: Aplicações em Cálculos HF, MP2 e DFT de Propriedades Elétricas Moleculares	77
5.1 Introdução	77
5.2 Funções Difusas para Rb e Y-Xe	77
5.3 Detalhes Computacionais	78
5.4 Resultados e Discussão	79
6 Conclusões	86
Referências Bibliográficas	89

Lista de Tabelas

Tabela 4.1. Energia de ionização (em eV) usando CCSD(T) em combinação com os conjuntos de base XZP-DKH.	71
Tabela 4.2. Comprimento de ligação de equilíbrio (r_e em Å), frequência vibracional harmônica (ω_e em cm^{-1}) e energia de dissociação (D_0 em kJ/mol) CCSD(T) para os estados fundamentais de algumas moléculas.	73
Tabela 4.3. Comprimento de ligação de equilíbrio (r_e em Å), frequência vibracional harmônica (ω_e em cm^{-1}) e energia de dissociação (D_0 em kJ/mol) teórico CCSD(T) e experimental para os estados fundamentais de algumas moléculas diatômicas. A separação spin-órbita foi removida a partir das energias de dissociação experimentais.....	76
Tabela 5.1. Comparação de valores teórico (estático) e experimental para μ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ (em a.u.) de Rb_2 , ZrCl_4 , ICN, I_2 e HXeI.	81
Tabela 5.2. Comparação de valores teóricos (estáticos) para μ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ (em a.u.) de aglomerados Ag_n ($n \leq 4$).	84

Lista de Abreviaturas

ANO	<i>Atomic Natural Orbital</i>
a.u.	<i>Atomic Unit</i>
AXZP, X= D, T, and Q	<i>Augmented Basis Set of X Zeta Valence Quality plus Polarization Functions</i>
cc-pVXZ , X = D, T, and Q	<i>Correlation Consistent Polarized Valence Basis Set of X Zeta Quality</i>
CBS	<i>Complete Basis Set</i>
CC	<i>Coupled-Cluster</i>
CCD	<i>CC with Double Excitations</i>
CCSD	<i>CC with Single and Double Excitations</i>
CCSDT	<i>CC with Single, Double, and Triple Excitations</i>
CCSD(T)	<i>CC with Single, Double, and Perturbative Triple Excitations</i>
CGBS	<i>Contracted Gaussian Basis Set</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
CSF	<i>Configuration State Function</i>
CV	<i>Core-Valence</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DKH	<i>Douglas-Kroll-Hess</i>
DKH2	<i>Second Order Douglas-Kroll-Hess</i>
ECP	<i>Effective Core Potential</i>
GC	<i>Generator Coordinate</i>
GCHF	<i>Generator Coordinate Hartree-Fock</i>
GBS	<i>Gaussian Basis Set</i>

GGA	<i>Generalized-Gradient Approximation</i>
GTF	<i>Gaussian-Type Function</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HFR	<i>HF-Roothan</i>
IGCHF	<i>Improved GCHF</i>
KS	<i>Kohn-Sham</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LDA-NL	<i>LDA non Local</i>
LSDA	<i>Local-Spin-Density Approximation</i>
MAD	<i>Mean Absolute Desviation</i>
MBPT	<i>Many-Body Perturbation Theory</i>
MP2	<i>Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory</i>
MP4	<i>Fourth-Order Møller-Plesset Perturbation Theory</i>
MO	<i>Molecular Orbital</i>
ROHF	<i>Restricted Open-Shell HF</i>
ROMP2	<i>Restricted Open-Shell Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory</i>
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
STF	<i>Slater-Type Function</i>
SV	<i>Split-Valence</i>
UHF	<i>Unrestricted Open-Shell Hartree-Fock</i>
XZP, X= D, T and Q	<i>Basis Set of X Zeta Valence Quality plus Polarization Functions</i>
ZPVE	<i>Zero-Point Vibrational Energy</i>

Resumo

Conjuntos de bases para todos elétrons de contração segmentada de qualidade quádrupla zeta de valência mais funções de polarização (QZP) para os elementos Rb-Xe foram construídos para serem usados em conjunção com os Hamiltonianos não relativístico e Douglas-Kroll-Hess (DKH). O conjunto QZP-DKH foi obtido a partir do conjunto de bases original QZP, isto é, os valores dos coeficientes de contração foram reotimizados utilizando o Hamiltoniano relativístico DKH. Isto estende trabalhos anteriores de conjunto de bases de contração segmentada QZ para os átomos H-Kr. Ao nível de teoria *Coupled Cluster*, a convergência de energia de ionização atômica bem como de constantes espectroscópicas moleculares em função do tamanho do conjunto de bases foi examinada. Uma melhora adicional nas constantes espectroscópicas foi obtida aplicando correções devido à correlação caroço-valência e efeito spin-órbita. Isso conduz a estimativas de constantes espectroscópicas de várias moléculas diatômicas em fase gasosa. Verifica-se que os resultados para os comprimentos de ligação, energias de dissociação e frequências vibracionais harmônicas experimentais e teóricos de referência podem ser bem reproduzidos com o conjunto QZP-DKH.

Conjunto de bases Gaussianas aumentado de qualidade quádrupla zeta de valência mais funções de polarização para os átomos de Rb e de Y até Xe foi apresentado. Ele foi construído a partir do conjunto não aumentado para todos os elétrons pela adição de funções difusas (de simetrias s , p , d , f , g e h), que foram otimizadas para os estados fundamentais dos ânions. A partir desse conjunto, momento de dipolo elétrico e polarizabilidades Hartree-Fock, teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem e teoria do funcional da densidade para uma amostra de moléculas tão bem como para o aglomerado Ag_n ($n \leq 4$) foram calculados e comparados com valores teórico e experimental disponíveis na literatura.

Abstract

All-electron segmented contracted quadruple zeta valence plus polarization function (QZP) basis sets for the elements Rb-Xe were constructed to be used in conjunction with the non-relativistic and Douglas-Kroll-Hess (DKH) Hamiltonians. The QZP-DKH set is obtained from the original QZP basis set, i.e., the values of the contraction coefficients were re-optimized using the relativistic DKH Hamiltonian. This extends earlier works on segmented contracted QZ basis set for atoms H-Kr. At the Coupled Cluster level of theory, the convergence of atomic ionization energy as well as molecular spectroscopic constants as a function of basis set size is examined. Additional improvements on spectroscopic constants were achieved by applying corrections due to core-valence correlation and spin-orbit effects. This leads to estimates for the spectroscopic constants of various diatomics in gaseous phase. One verifies that the experimental and benchmark theoretical bond lengths, dissociation energies, and harmonic vibrational frequencies can be reproduced well with the QZP-DKH set.

Augmented Gaussian basis set of quadruple zeta valence quality plus polarization functions for the atoms Rb and from Y to Xe is presented. It was constructed from the all-electron unaugmented set by addition of diffuse functions (s, p, d, f, g, and h symmetries) that were optimized for the anion ground states. From this set, Hartree-Fock, second-order Møller-Plesset perturbation theory, and density functional theory electric dipole moment and polarizabilities for a sample of molecules as well as for Ag_n ($n \leq 4$) clusters were calculated and compared with theoretical and experimental values available in the literature.

1 Introdução

A mudança revolucionária no entendimento de fenômenos microscópicos, que surgiu nos primeiros 30 anos do século XX, não somente fez com que enxergássemos as limitações da física clássica, como também nos mostrou uma teoria alternativa que ampliou nosso entendimento a respeito do mundo microscópico. Essa teoria ficou conhecida como Mecânica Quântica. O desenvolvimento da Mecânica Quântica iniciou-se em 1900 com o estudo de Planck sobre a luz emitida por sólidos aquecidos (radiação térmica). Portanto, o passo inicial no desenvolvimento dessa teoria foi o estudo da natureza da luz.

Em 1927, juntamente com o surgimento do princípio da incerteza de Heisenberg, o conceito de estado físico da Mecânica Clássica, que é definido pelo valor da posição e velocidade de cada partícula que constitui o sistema em um determinado instante, seria substituído por uma função de onda introduzida por Schrödinger no primeiro de quatro artigos monumentais escritos na primeira metade de 1926 [1]. Essa era a função de onda ou função de estado Φ . A função Φ por si só não possui significado físico, mas pode fornecer o resultado teórico mais provável para qualquer observável físico. A partir da formulação de Schrödinger, foram desenvolvidos vários métodos para resolver a equação de Schrödinger. Dentre eles, destacam-se o método variacional e a teoria de perturbação.

Em 1928, Douglas Rayner Hartree introduziu o método de campo auto-consistente (*Self-Consistent Field*, SCF) para a solução de sistemas atômicos com repulsão eletrônica [2–5]. Esse método determina a função de onda total de um sistema eletrônico por meio de um procedimento iterativo. A partir de uma função de onda inicial, pode-se obter uma função melhorada a cada nova iteração até que as funções de onda de duas iterações consecutivas sejam idênticas.

Em 1930, Fock e Slater corrigiram algumas deficiências do método de Hartree, considerando que a função de onda de um sistema eletrônico fosse anti-simétrica com respeito à troca de dois elétrons quaisquer e introduziram o spin do elétron explicitamente nessa função [6,7]. Então, os orbitais de Hartree foram substituídos por spin-orbitais. Esse método ficou conhecido como Hartree-Fock (HF) SCF.

Por questões práticas Roothaan [8] simplificou o método de HF, escrevendo a parte radial do spin-orbital como uma combinação linear de funções conhecidas, denominadas funções de base. Dessa forma a solução das equações íntegro-diferenciais acopladas de HF reduziram a um problema de álgebra matricial. Este método ficou conhecido como método HF-Roothaan (HFR). A partir de então, uma busca incessante por conjuntos de bases que descrevam precisamente as propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos e moléculares tornou-se intensa. Funções tipo Slater (*Slater-Type Function*, STF) descrevem bem o comportamento eletrônico nas regiões próximas e mais afastadas do núcleo, e foram extensivamente utilizadas em cálculos atômicos. Porém, para cálculos moleculares, STF não são apropriadas, uma vez que integrais multicêntricas envolvendo esse tipo de função apresentam dificuldades computacionais. Por outro lado, integrais multicêntricas envolvendo funções tipo Gaussianas (*Gaussian-Type Function*, GTF) são mais fáceis de serem avaliadas. Assim, GTF passaram a ser largamente utilizadas em cálculos moleculares [9]. Conseqüentemente, surgiu na literatura um grande número de conjuntos de bases Gaussianas (*Gaussian Basis Set*, GBS), que foram utilizados em cálculos *ab initio* atômico e molecular [10–18].

Na década de 50, um procedimento denominado método coordenada geradora (*Generator Coordinate*, GC) surgiu com o propósito de estudar alguns problemas de Física Nuclear [19]. Inspirados nos métodos GC e HF, Mohallem e colaboradores [12] desenvolveram o método GCHF com o propósito de gerar conjuntos de bases apropriados

para realizar cálculos atômicos e moleculares. Nesse método, as funções de onda de um elétron são escritas na forma integral.

Jorge e de Castro [20] apresentaram o método GCHF melhorado (*Improved* GCHF, IGCHF), que tem sido usado com sucesso para gerar GBS precisos para sistemas atômicos [20–24] e moleculares [25–27]. Jorge e colaboradores [28] estenderam o método IGCHF para moléculas.

O uso de GFT em cálculos de estruturas eletrônicas moleculares requer uma contração, visto que esta aumenta a eficiência computacional e implica numa perda controlada da precisão [29]. As contrações podem ser segmentadas, isto é, as primitivas são divididas em conjuntos disjuntos ou quase disjuntos, ou gerais, onde cada primitiva pode aparecer em todas as contrações. Neste trabalho, usamos o esquema de contração segmentado para construir GBSs contraídos (*Contracted* GBS, CGBS) para os elementos Rb-Xe, por considerarmos este esquema compacto e eficiente. Uma variedade de CGBS completamente otimizados para os átomos de H até Kr foram relatados na literatura [18,30].

Um CGBS claramente tem de ser estendido por funções de polarização em cálculos moleculares. Funções de momentos angulares mais altos são adicionadas para descrever polarização de carga ao nível HF, e correlação eletrônica aos níveis correlacionados. Em cálculos correlacionados elas descrevem ambos os efeitos, sendo que normalmente domina o efeito de correlação. Como a energia HF atômica não depende de funções de polarização, os expoentes de funções de polarização devem ser determinados ou a partir de cálculos HF moleculares ou a partir de cálculos correlacionados em átomos. Em um trabalho antigo, apenas um único expoente era otimizado para um dado tipo de função de polarização, e múltiplas funções de polarização eram geradas pela separação simétrica ao redor do único valor otimizado [31]. Trabalhos mais recentes têm usado expoentes explicitamente otimizados [32,33].

Ao selecionar um conjunto de bases para ser utilizado na solução da equação de Schrödinger para átomos e moléculas, os dois critérios principais a serem considerados são tamanho e precisão do conjunto. Assim, é importante manter o conjunto de bases tão compacto quanto possível para um dado nível de precisão e, além dessa qualidade, é também desejável que o conjunto de bases seja um membro de uma sequência hierárquica de conjuntos que sistematicamente se aproximam do limite do conjunto de bases completo (*Complete Basis Set - CBS*).

Ahlrichs e colaboradores [18,30,34] construíram vários CGBS para átomos até o Kr. Almlöf e Taylor [35] descobriram que conjuntos de bases de orbitais naturais, derivados de cálculos atômicos correlacionados, produzem uma excelente descrição de efeitos moleculares. Dunning e colaboradores geraram conjuntos de bases de valência polarizada de correlação consistente de qualidade X zeta (*Correlation Consistent Polarized Valence Basis Set of X Zeta Quality - cc-pVXZ, X=D, T, and Q*) para a primeira e segunda linhas e para os elementos Ga-Kr [32,33,36]. Alguns conjuntos de bases para a primeira linha dos metais de transição estão disponíveis, tanto grandes quanto pequenos [37–47]. Ross e colaboradores [48,49] também publicaram conjuntos de bases para K, Ca e Ga-Kr. Jensen [17,50,51] usou a hierarquia de conjuntos de bases de polarização consistente para os átomos da primeira e segunda linhas para extrapolar para os limites de conjuntos de bases HF e teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory - DFT*).

Jorge e colaboradores apresentaram conjuntos de bases Gaussianas para todos os elétrons de contração segmentada de qualidades dupla [52], tripla e quádrupla [53] zeta de valência mais funções de polarização (*Basis Set of X Zeta Valence Quality plus Polarization Functions - XZP, X= D, T, and Q*) para os átomos de H até Ar. Então, os conjuntos DZP [54,55] e TZP [56,57] foram gerados para os elementos K-Xe. Aos níveis de teoria HF, DFT, Møller-Plesset de segunda ordem (*Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory –*

MP2) e *Coupled-Cluster* (CC) com excitações simples, dupla e tripla perturbativa [*CC whit Single, Double, and Perturbative Triple Excitations - CCSD(T)*], esses conjuntos foram aplicados com sucesso em cálculos diversos de propriedades atômicas e moleculares [54–58]. Para os átomos de H até Xe, os conjuntos DZP e TZP foram aumentados com funções para descrever mais precisamente o comportamento a longa distância das funções de onda. As funções adicionais são críticas para uma descrição precisa de eletroafinidade, propriedades elétricas, rotação óptica e ligação de hidrogênio. Esses conjuntos foram chamados de conjuntos de bases XZP aumentados (*Augmented Basis Set of X Zeta Valence Quality plus Polarization Functions – AXZP, X= D, T, and Q*) [52,59–61]

Alguns efeitos importantes não são incluídos em cálculos tradicionais de estrutura eletrônica molecular. Dentre eles figuram os efeitos relativísticos, os quais incluem a interação spin-órbita e efeitos escalares. Demonstra-se que a magnitude das correções relativísticas escalares podem ser significativas mesmo para moléculas contendo átomos da primeira linha, particularmente para espécies que contêm múltiplos átomos halógenos (ver [62] e referências lá citadas).

Existem muitas maneiras pelas quais os efeitos relativísticos escalares podem ser obtidos. Entre elas chamamos a atenção para a aproximação Douglas-Kroll-Hess (DKH) [63–65], a qual é conhecida por considerar a maior parte dos efeitos relativísticos escalares [66].

De Jong e colaboradores [66] mostraram que coeficientes de contração gerados com o Hamiltoniano não relativístico podem resultar em erros consideráveis se usados em cálculos relativísticos, especialmente para elementos além da primeira linha. Portanto, para incorporar sistematicamente os efeitos relativísticos escalares do Hamiltoniano DKH, Jorge e colaboradores recontraíram os conjuntos de bases DZP (para H-Xe) [52,54,55], TZP (para H-

Xe) [53,56,57] e QZP (para H-Ar) [53]. Estes conjuntos foram denominados XZP-DKH (X = D, T e Q) [55,57,67].

Deve-se mencionar aqui que GBS para elementos da quarta-fila são escassos. Conjuntos de bases para todos os elétrons relativísticos [38,49] do tipo orbital natural atômico (*Atomic Natural Orbital* - ANO) foram desenvolvidos para os átomos K-La e Hf-Rn. Efeitos relativísticos escalares foram incluídos através do uso de um Hamiltoniano DKH. Uma série de conjuntos de bases de correlação consistente foram desenvolvidos para os elementos Y-Pd [68,69] e In-Xe [70,71] juntamente com pseudopotenciais relativísticos de caroço pequeno de energia consistente. A fim de avaliar os erros devido à aproximação pseudopotential, para os elementos *4d* e de alguns elementos do grupo principal, os conjuntos de bases cc-pVTZ-DK e cc-pV5Z-DK foram também relatados por Peterson e colaboradores, respectivamente.

Em diversas investigações e aplicações práticas, ficou estabelecido que potenciais de caroço efetivo (*Effective Core Potential* – ECP) proporcionam aproximações confiáveis para cálculos relativísticos escalares com todos os elétrons no que se refere a geometrias e energias relativas [72]. Em contrapartida, limitações óbvias surgem quando propriedades das camadas internas são testadas, tais como ressonância paramagnética eletrônica, espectros de absorção Mössbauer e de raio X e análise topológica de densidades eletrônicas. Em tais casos são necessários, no mínimo, conjuntos de bases que permitam cálculos relativísticos escalares a custos realistas, sendo adaptados às formulações populares de operadores Hamiltonianos relativísticos escalares, tais como a aproximação DKH [63–65].

Propriedades elétricas são importantes em muitas situações. Elas explicam a interação à longa distância entre moléculas, a atração ou repulsão eletrostática da distribuição de carga molecular. A universalidade das aplicações tem motivado esforços experimental e teórico

sistemáticos a fim de obter valores confiáveis da polarizabilidade de dipolo, uma vez que esta é uma quantidade importante no campo da química e física [73,74].

Em geral, é um fato bem estabelecido que um conjunto de bases grande é necessário para cálculo preciso da polarizabilidade e o efeito de funções de polarização e difusa adicionais é bastante considerável [75]. A maior parte dos cálculos envolvendo metais de transição até agora descritos na literatura têm usado o conjunto de bases de Sadlej, o qual é conhecido por ser um conjunto de bases aceitável, particularmente para cálculos de propriedade resposta molecular, ou conjuntos de bases ECP. No entanto, para compostos contendo elementos da terceira e quarta linhas, não existem estudos sistemáticos a respeito da dependência da polarizabilidade com o uso de métodos diferentes (por exemplo: HF, MP2 e DFT) em conjunção com uma sequência hierárquica de conjuntos de bases.

O principal propósito do Capítulo 4 é estender os conjuntos de bases para todos elétrons QZP [53] e QZP-DKH [67] para os elementos da quarta linha, pois eles podem sistematicamente serem usados para reduzir o erro de truncamento de conjuntos de bases. Neste trabalho, calculamos especialmente constantes espectroscópicas, usando o nível mais alto de teoria do método *ab initio* aplicável rotineiramente em moléculas pequenas com conjuntos de bases estendidos. Ao nível de teoria CCSD(T), estuda-se a convergência de algumas propriedades atômicas e moleculares em função do tamanho do conjunto de bases usado [76]. Após as correções devido à correlação caroço-valência (*Core-Valence* - CV), efeito spin-órbita e energia vibracional de ponto zero (*Zero-Point Vibrational Energy* - ZPVE), os valores de comprimento de ligação de equilíbrio (r_e), frequência vibracional harmônica (ω_e) e energia de atomização (D_0) QZP-DKH [76] de algumas moléculas foram comparados com dados experimental e teórico relatados previamente na literatura.

No Capítulo 5, estendemos a sequência hierárquica de conjuntos de bases AXZP não relativística [52,59–61] para os elementos da quarta linha, isto é, geramos o conjunto de

bases AQZP (para Rb e Y-Xe) [77]. A fim de avaliar a qualidade desse novo conjunto, cálculos de propriedades elétricas HF, MP2 e DFT para uma amostra de moléculas bem como para aglomerados Ag_n ($n \leq 4$) foram realizados. A convergência do momento de dipolo elétrico (μ), polarizabilidade de dipolo média ($\bar{\alpha}$) e anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$) estáticos com respeito ao aumento do tamanho do conjunto de bases e correções de correlação eletrônica foram examinadas. Comparação com dados teórico e experimental reportados anteriormente na literatura foi feita. Com este estudo, espera-se aprofundar o entendimento de propriedades elétricas de aglomerados metálicos, enunciar o melhor procedimento de cálculo a esses níveis de teoria e fornecer resultados teóricos de referência para calibrar cálculos futuros em polarizabilidades de dipolo.

No Capítulo 2, apresentam-se os formalismos de alguns métodos *ab initio* e DFT. No Capítulo 3, os conjuntos de bases e bases mais utilizados na literatura são discutidos. No Capítulo 4, apresentam-se os conjuntos de bases QZP e QZP-DKH para os elementos Rb-Xe e avalia-se o desempenho do conjunto relativístico em cálculos moleculares ao nível de teoria CCSD(T) para um conjunto de moléculas. No Capítulo 5, apresenta-se o conjunto de bases AQZP para os elementos Rb e Y-Xe e aos níveis de teoria HF, MP2 e DFT propriedades elétricas de vários compostos bem como de aglomerados de prata são calculados. Finalmente, no Capítulo 6, as conclusões de nossos resultados são exibidas.

2 Métodos Teóricos

2.1 Introdução

A melhor maneira de encontrar orbitais atômicos é solucionar a equação de Schrödinger numericamente. O procedimento original é conhecido como método SCF e foi introduzido por D. R. Hartree. Com o objetivo de melhorar o procedimento, Fock e Slater incluíram os efeitos de troca eletrônica e assim obtiveram novos orbitais conhecidos como orbitais HF. Neste Capítulo, iremos abordar os principais métodos para determinação desses orbitais.

2.2 Campo Auto-Consistente

A suposição atrás da técnica é que qualquer elétron move-se num potencial que é uma média esférica do potencial devido a todos os outros elétrons e o núcleo, e que pode ser expresso como uma única carga centrada no núcleo (essa é a aproximação de campo central; mas essa não assume que a carga tem um valor fixo). Então, a equação de Schrödinger é integrada numericamente para aquele elétron e aquele potencial médio esférico, considerando o fato que a carga total dentro da esfera definida pela posição do elétron varia quando a distância do elétron ao núcleo varia. Esta aproximação supõe que as funções de onda de todos os outros elétrons já são conhecidas de forma que o potencial médio esférico possa ser calculado. Isso, em geral não é verdadeiro, então o cálculo inicia-se a partir de alguma forma aproximada das funções de onda, tal como aproximá-las por STF. A equação de Schrödinger para o elétron é então resolvida, e o procedimento é repetido para todos os elétrons no átomo. Ao final dessa primeira rodada de cálculos, tem-se um conjunto de funções de onda melhoradas para todos os elétrons. Essas funções de onda melhoradas são então usadas para

calcular o potencial médio esférico, e o ciclo computacional é repetido até o conjunto melhorado de funções de onda não diferirem significativamente das funções de onda do ciclo precedente. As funções de onda são então auto-consistentes, e são aceitas como aproximações boas para a função de onda verdadeira de muitos elétrons.

2.3 Método Hartree-Fock

A complicação crucial em todos os cálculos de estruturas eletrônicas surge devido à presença da energia potencial entre dois elétrons, a qual depende da separação r_{ij} entre eles. Num primeiro passo, supõe-se que a função de onda eletrônica verdadeira, Φ , possui forma similar a função de onda Φ^0 , que seria obtida se esse aspecto complicador fosse negligenciado. Isto é, Φ^0 é uma solução de

$$H^0 \Phi^0 = E^0 \Phi^0; \quad H^0 = \sum_{i=1}^{N_e} h_i \quad (2.1)$$

onde h_i é o Hamiltoniano do caroço para o elétron i . Esta equação de N_e elétrons pode ser separada em N_e equações de um elétron, possibilitando escrever imediatamente Φ^0 como um produto de funções de onda de um elétron (orbitais) da forma $\psi_a^0(\mathbf{r}_i; \mathbf{R})$. Para simplificar a notação, denota-se o orbital ocupado pelo elétron i (de coordenada \mathbf{r}_i) e parametricamente dependendo do arranjo nuclear \mathbf{R} como $\psi_a^0(i)$. Essa função é solução de

$$h_i \psi_a^0(i) = E_a^0 \psi_a^0(i), \quad (2.2)$$

onde E_a^0 é a energia de um elétron no orbital a neste modelo de elétron independente. A função de onda total Φ^0 é o produto de funções de um elétron:

$$\Phi^0 = \psi_a^0(1)\psi_b^0(2)\dots\psi_z^0(N_e). \quad (2.3)$$

A função Φ^0 depende de todas as coordenadas eletrônicas e, parametricamente, das posições nucleares.

Até agora, não se considerou nem o spin do elétron e nem o fato que a função de onda eletrônica deve obedecer ao princípio de exclusão de Pauli. Para fazer isto, introduz-se o conceito de spin-orbital, $\phi_a(i)$. Um spin-orbital é o produto de uma função de onda orbital pela função de spin. Numa notação mais elaborada, será denotado por $\phi_a(\mathbf{x}_i; \mathbf{R})$, onde \mathbf{x}_i representa a união das coordenadas espaciais e de spin do elétron i . A função de onda total é então escrita como um determinante de Slater:

$$\Phi^0(\mathbf{x}; \mathbf{R}) = (N_e!)^{-1/2} \det|\phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_z(N_e)|, \quad (2.4)$$

onde ϕ_u , com $u = a, b, \dots, z$, são funções ortonormais e o rótulo u agora incorpora tanto o estado de spin como o estado espacial.

2.4 A Aproximação Hartree-Fock

As repulsões eletrônicas são significativas e devem ser incluídas em qualquer tratamento preciso. No método HF, procura-se por uma função de onda da forma da Eq. (2.4), com as repulsões elétron-elétron tratadas como uma média. Considera-se cada elétron estar movendo no campo dos núcleos e no campo médio dos outros $N_e - 1$ elétrons. Os spin-orbitais que dão a ‘melhor’ função de onda determinantal para N_e elétrons são encontrados através da teoria variacional, a qual envolve a minimização da seguinte equação

$$\varepsilon = \frac{\int \Phi^*(\mathbf{x}; \mathbf{R}) H \Phi(\mathbf{x}; \mathbf{R}) d\mathbf{x}}{\int \Phi^*(\mathbf{x}; \mathbf{R}) \Phi(\mathbf{x}; \mathbf{R}) d\mathbf{x}}, \quad (2.5)$$

sujeita a restrição dos spin-orbitais serem ortonormais. O mínimo valor de ε é identificado como a energia eletrônica para a configuração nuclear selecionada.

A aproximação de Born-Oppenheimer é central para a mecânica quântica. Nossa breve discussão desta aproximação é qualitativa. Desde que os núcleos são mais pesados que os elétrons, eles se movem mais lentamente. Então dentro de uma boa aproximação, pode-se considerar os elétrons numa molécula movendo-se num campo de núcleos fixos. Nessa aproximação a energia cinética do núcleo pode ser negligenciada e a repulsão entre os núcleos pode ser considerada como sendo constante. Qualquer constante adicionada a um operador apenas adiciona autovalores ao operador e não possui efeito nas autofunções do operador. Desta forma, o Hamiltoniano que descreve o movimento de N_e elétrons num campo de N_n núcleos é

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (2.6)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, o segundo termo é a energia eletrostática devido a interação Coulombiana de atração entre os núcleos e os elétrons, e o último termo é a repulsão entre elétrons.

A aplicação deste procedimento leva as equações HF para os spin-orbitais individuais. A equação HF para o spin-orbital $\phi_a(1)$, onde tem-se arbitrariamente atribuído elétron 1 ao spin-orbital ϕ_a , é

$$f_1 \phi_a(1) = \varepsilon_a \phi_a(1), \quad (2.7)$$

onde ε_a é a energia orbital do spin-orbital e f_1 é o operador de Fock:

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{J_u(1) - K_u(1)\}. \quad (2.8)$$

Nessa expressão, h_1 é o hamiltoniano do caroço para o elétron 1, a soma é sobre todos os spin-orbitais $u = a, b, \dots, z$, J_u é o operador de Coulomb e K_u é o operador de troca, que são definidos como:

$$J_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \phi_u(2) d\mathbf{x}_2 \right\} \phi_a(1) \quad (2.9)$$

$$K_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \phi_a(2) d\mathbf{x}_2 \right\} \phi_u(1). \quad (2.10)$$

Os operadores de Coulomb e de troca são definidos em termos de spin-orbitais ao invés de termos de funções de onda espaciais, tendo os seguintes significados: o operador de Coulomb considera a repulsão Coulombiana entre elétrons, e o operador de troca representa a modificação desta energia que pode ser atribuída aos efeitos de correlação de spin. Segue que a soma na Eq. (2.8) representa a energia potencial média do elétron 1 devido a presença dos outros $N_e - 1$ elétrons. Note que por causa de

$$J_a(1)\phi_a(1) = K_a(1)\phi_a(1),$$

a somatória em (2.8) inclui contribuições de todos spin-orbitais ϕ_u , exceto de ϕ_a .

A energia orbital de um elétron em termos de orbitais espaciais é

$$\varepsilon_s = \int \psi_s^*(1) h_1 \psi_s(1) d\tau_1 + \sum_r (2J_{sr} - K_{sr}),$$

onde

$$\begin{aligned} J_{sr} &= \int \psi_s^*(1) J_r \psi_s(1) d\tau_1 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_s^*(1) \psi_r(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_r^*(2) \psi_s(1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

é a integral de Coulomb. Similarmente,

$$\begin{aligned} K_{sr} &= \int \psi_s^*(1) K_r \psi_s(1) d\tau_1 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_s^*(1) \psi_r(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_s^*(2) \psi_r(1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

é a integral de troca.

A soma das energias orbitais não é a energia total do átomo, uma vez que a soma conta todas as interações elétron-elétron duas vezes. Então, para obter a energia total faz-se necessário eliminar os efeitos da contagem dobrada [78]:

$$E = 2 \sum_s \epsilon_s - \sum_{r,s} (2J_{rs} - K_{rs}),$$

onde a soma é sobre todos os orbitais ocupados (cada dos quais é duplamente ocupado numa espécie de camada fechada).

Deve-se obter cada spin-orbital resolvendo uma equação da forma da Eq. (2.7) com o correspondente operador de Fock f_i . Entretanto, como f_i depende dos spin-orbitais de todos os outros $N_e - 1$ elétrons, parece que para resolver as equações HF, deve-se conhecer previamente as soluções. Este dilema é comum em cálculos de estruturas eletrônicas, e é resolvido utilizando um procedimento iterativo, que é interrompido quando as novas soluções são auto-consistentes, daí o nome SCF para esta aproximação. Em um procedimento SCF, um conjunto de prova de spin-orbitais é formulado e usado para construir o operador de Fock,

então, as equações HF são resolvidas para obter um novo conjunto de spin-orbitais, que são usados para construir um operador de Fock revisado, e assim por diante. O ciclo de cálculo e reformulação é repetido até um critério de convergência ser satisfeito.

O operador de Fock definido na Eq. (2.8) depende de N_e spin-orbitais ocupados. Contudo, uma vez que esses spin-orbitais foram determinados, o operador de Fock pode ser tratado como um operador hermitiano bem definido. Como para outros operadores hermitianos (por exemplo, o operador Hamiltoniano), existe um número infinito de autofunções do operador de Fock. Em outras palavras, existe um número infinito de spin-orbitais ϕ_u , cada um com energia ε_u . Na prática, resolve-se o problema para um número finito N_{SO} de spin-orbitais $N_{SO} \geq N_e$.

Os N_{SO} spin-orbitais otimizados obtidos no término do procedimento HF SCF são arranjados em ordem de energia orbital crescente, e os N_e spin-orbitais de energia mais baixa são chamados de orbitais ocupados. Os $N_{SO} - N_e$ spin-orbitais não ocupados restantes são chamados de orbitais virtuais. O determinante de Slater [da forma apresentada na Eq. (2.4)] composto de spin-orbitais ocupados é a função de onda HF do estado fundamental para a molécula; denotada por Φ_0 . Ao se ordenar as energias orbitais e analisando os padrões nodais radiais e angulares das partes espaciais dos spin-orbitais, um spin-orbital pode ser identificado como um orbital $1s$, um $2s$ e assim por diante.

2.5 Cálculos Hartree-Fock Restrito e Não-Restrito

É comum em cálculos SCF em estados de camada fechada de átomos (para o qual o número de elétrons, N_e , é sempre par) supor que as componentes espaciais dos spin-orbitais

sejam idênticas para cada membro de um par de elétrons [79]. Existem então $\frac{N_e}{2}$ orbitais espaciais da forma $\psi_a(\mathbf{r}_1)$ e a função de onda HF é

$$\Phi_0 = (N_e!)^{1/2} \det|\psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2)\psi_b^\alpha(3)\dots\psi_z^\beta(N_e)|, \quad (2.11)$$

tal função é chamada de função de onda HF restrita (*restricted HF*, RHF).

Dois procedimentos são comumente usados para estados de camada aberta de átomos. No formalismo de camada aberta restrito (*restricted open-shell HF*, ROHF), todos os elétrons exceto aqueles ocupando orbitais de camada aberta são forçados a ocuparem orbitais espaciais duplamente ocupados. Por exemplo, a função de onda de camada aberta restrita para o átomo de lítio seria da forma

$$\Phi_0 = (6)^{1/2} \det|\psi_{1s}^\alpha(1)\psi_{1s}^\beta(2)\psi_{2s}^\alpha(3)|,$$

na qual os dois primeiros spin-orbitais no determinante de Slater (identificados como spin-orbitais $1s$) têm a mesma função de onda espacial. Contudo, a função de onda restrita impõe uma restrição severa à solução, uma vez que o elétron $1s\alpha$ tem uma interação de troca com o elétron $2s\alpha$ e o elétron $1s\beta$ não tem. No formalismo HF de camada aberta não restrito (*unrestrict open-shell HF*, UHF), os dois elétrons $1s$ não são restritos a mesma função de onda espacial. Por exemplo, a função de onda UHF para o lítio seria da forma

$$\Phi_0 = (6)^{1/2} \det|\psi_a^\alpha(1)\psi_b^\beta(2)\psi_c^\alpha(3)|,$$

na qual todos os três orbitais espaciais são diferentes. Relaxando a restrição de ocupação dos orbitais em pares, o formalismo UHF de camada aberta dá uma energia variacional mais baixa que o formalismo ROHF. Uma desvantagem da aproximação UHF é que enquanto a função

de onda ROHF é uma autofunção de S^2 , a função UHF não é; isto é, o momento angular de spin total não é uma quantidade bem definida para uma função de onda UHF. Na prática, o valor esperado de S^2 para a função de onda não restrita é computado e comparado com o valor verdadeiro de $S(S+1)\hbar^2$ para o estado fundamental. Se a discrepância não for significativa, o método UHF deu uma função de onda molecular razoável. A função de onda UHF é frequentemente usada como uma primeira aproximação para a função de onda verdadeira mesmo se a discrepância for significativa.

2.6 Equações de Roothaan

O procedimento HF é relativamente simples de se implementar para átomos, pois sua simetria esférica permite que as equações HF sejam resolvidas numericamente para os spin-orbitais. Entretanto, tal solução numérica não é ainda computacionalmente possível para moléculas, e uma modificação da técnica deve ser usada. Em 1951, C. C. J. Roothaan [8] e G. G. Hall [80] independentemente sugeriram usar um conjunto conhecido de funções de base para expandir a parte espacial dos spin-orbitais. Nesta Seção, a qual limita-se a uma discussão do formalismo HF de camada fechada restrita, será mostrado como esta sugestão transforma as equações HF acopladas num problema matricial, que pode ser resolvido usando manipulações matriciais.

Escreve-se a função espacial $\psi_a(1)$ ocupada pelo elétron 1 como

$$f_1\psi_a(1) = \varepsilon_a\psi_a(1), \quad (2.12)$$

onde f_1 é o operador de Fock expresso em termos de funções de onda espaciais:

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{2J_u(1) - K_u(1)\}, \quad (2.13)$$

com os operadores de Coulomb e de troca definidos nas Eqs (2.9) e (2.10), somente em termos de coordenadas espaciais.

Considere um conjunto de N_b funções de base, θ_j (usualmente consideradas reais), e expressa cada função de onda espacial ψ_i como uma combinação linear dessas funções:

$$\psi_i = \sum_{j=1}^{N_b} c_{ji} \theta_j, \quad (2.14)$$

onde c_{ji} são coeficientes desconhecidos. A partir de um conjunto de N_b funções de base, pode-se obter N_b funções de onda espaciais linearmente independentes, e o problema de calcular funções de onda, transformou-se em um de calcular os coeficientes c_{ij} .

Quando a expansão (2.14) é substituída na Eq. (2.12), obtém-se

$$f_1 \sum_{j=1}^{N_b} c_{ja} \theta_j(1) = \varepsilon_a \sum_{j=1}^{N_b} c_{ja} \theta_j(1). \quad (2.15)$$

Multiplicando ambos os lados desta equação pela função de base $\theta_i^*(1)$ e integrando sobre $d\mathbf{r}_1$, tem-se

$$\sum_{j=1}^{N_b} c_{ja} \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 = \varepsilon_a \sum_{j=1}^{N_b} c_{ja} \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1. \quad (2.16)$$

Como de costume em química quântica, a estrutura de um conjunto de equações torna-se clara se uma notação mais compacta for introduzida. Neste caso, é sensato introduzir a matriz de recobrimento, \mathbf{S} , com elementos

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1, \quad (2.17)$$

(essa matriz não é em geral a matriz unidade porque as funções de base não são necessariamente ortogonais) e a matriz de Fock, \mathbf{F} , com elementos

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 . \quad (2.18)$$

Então, a Eq. (2.16) torna-se

$$\sum_{j=1}^{N_b} F_{ij} c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^{N_b} S_{ij} c_{ja} . \quad (2.19)$$

Essa expressão é uma em um conjunto de N_b equações simultâneas (uma para cada valor de i) que são conhecidas como equações de Roothaan. Pode-se escrever o conjunto inteiro de equações como uma única equação matricial [78]

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\boldsymbol{\varepsilon} , \quad (2.20)$$

onde \mathbf{c} é uma matriz $N_b \times N_b$ composta de elementos c_{ja} e $\boldsymbol{\varepsilon}$ é uma matriz diagonal $N_b \times N_b$ de energias orbitais ε_a .

As equações de Roothaan tem uma solução não trivial somente se a seguinte equação secular for satisfeita

$$\det|\mathbf{F} - \varepsilon_a \mathbf{S}| = 0 . \quad (2.21)$$

Esta equação não pode ser resolvida diretamente, porque os elementos de matriz F_{ij} envolvem integrais de Coulomb e de troca que dependem das funções de onda espaciais. Portanto, como antes, deve-se adotar uma aproximação SCF, obtendo com cada iteração um novo conjunto de coeficientes c_{ja} , e continuando até que um critério de convergência tenha sido alcançado.

É instrutivo examinar os elementos de matriz do operador de Fock, para ter uma idéia das dificuldades computacionais de obter funções de onda HF SCF. A forma explícita dos elementos de matriz F_{ij} é obtida a partir de (2.9), (2.10) e (2.11), e é

$$\begin{aligned}
 F_{ij} = & \int \theta_i^*(1) h_1 \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 \\
 & + 2 \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_u(2) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
 & - \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_u(1) \psi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

O primeiro termo a direita é uma integral de um elétron que denotaremos por h_{ij} . Inserção da expansão (2.14) em (2.22), resulta na seguinte expressão para F_{ij} somente em termos de integrais sobre funções de bases conhecidas:

$$\begin{aligned}
 F_{ij} = & h_{ij} \\
 & + 2 \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_m(2) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
 & - \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_j(2) \theta_m(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

Introduzindo a seguinte notação para as integrais de dois elétrons sobre as funções de base:

$$(ab | cd) = \int \theta_a^*(1) \theta_b(1) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_c^*(2) \theta_d(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \tag{2.24}$$

a Eq. (2.23), reduz-se a [78]

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \{2(ij | lm) - (im | lj)\}. \tag{2.25}$$

Definindo

$$P_{lm} = 2 \sum_u c_{lu}^* c_{mu}, \quad (2.26)$$

pode-se reescrever a Eq. (2.25) como

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{l,m} P_{lm} \{ (ij | lm) - \frac{1}{2} (im | lj) \}. \quad (2.27)$$

Os P_{lm} são identificados como elementos da matriz densidade, e são interpretados como a densidade eletrônica total na região de recobrimento de θ_l e θ_m . Os elementos de matriz de um elétron h_{ij} precisam ser calculados apenas uma vez porque permanecem inalterados durante cada iteração. Entretanto, os P_{lm} , que dependem dos coeficientes de expansão c_{lu} e c_{mu} , precisam ser recalculados a cada iteração. Uma vez que existe da ordem de N_b^4 integrais de dois elétrons para calcular – então mesmo pequenos conjuntos de bases para moléculas de tamanho moderado pode rapidamente chegar a milhões – tornar esses cálculos mais eficientes é um dos desafios em cálculos HF SCF. O problema é um pouco aliviado pela possibilidade que um número de integrais pode ser identicamente zero devido a simetria, algumas integrais não nulas podem ser iguais por simetria, e algumas integrais podem ser muito pequenas porque as funções de base podem estar centradas em núcleos atômicos separados por uma distância grande. Todavia, em geral, existirão muito mais integrais de dois elétrons que podem ser armazenadas na memória do computador, e uma grande parte do trabalho tem sido tentar desenvolver aproximações eficientes para o cálculo de integrais de dois elétrons.

2.7 Correlação Eletrônica

Mesmo que Φ_0 possa parecer boa, ela não é a função de onda ‘exata’. O método HF baseia-se em médias: ele não considera as interações eletrostáticas instantâneas entre os elétrons; nem considera os efeitos quânticos da distribuição eletrônica, uma vez que o efeito de $N_e - 1$ elétrons sobre um elétron de interesse é tratado como uma média. Podem-se resumir essas deficiências dizendo que o método HF ignora correlação eletrônica. Um grande desafio em cálculos de estrutura eletrônica é considerar a correlação eletrônica.

2.8 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

Cálculos de interação de configurações (*Configuration Interaction* - CI) fornecem uma aproximação sistemática para ir além do nível HF, pela inclusão de determinantes que são sucessivamente excitados simplesmente, duplamente, triplamente e assim por diante, a partir de uma configuração de referência. Uma característica importante do método é que ele é variacional, mas uma desvantagem é a falta de tamanho consistente (exceto para o CI completo). Teoria de perturbação fornece uma aproximação sistemática alternativa para encontrar a energia de correlação: enquanto esses cálculos são de tamanho consistente, eles não são variacionais no sentido que podem dar energias que estão abaixo da energia exata.

A aplicação de teoria de perturbação num sistema composto de muitas partículas interagindo é geralmente chamado de teoria de perturbação de muitos corpos (*Many-Body Perturbation Theory*, MBPT). Como se quer encontrar a energia de correlação para o estado fundamental, toma-se o Hamiltoniano de ordem zero a partir dos operadores de Fock do método HF SCF. Esta escolha de $H^{(0)}$ foi feita em 1934 por C. Møller e M. S. Plesset [81], e o procedimento é chamado de MP. Aplicações da MP a sistemas moleculares só começaram 40 anos mais tarde [82].

Na MP, o Hamiltoniano de ordem zero $H^{(0)}$ (neste contexto denotado por H_{HF}) é dado pela soma dos operadores de Fock de um elétron definidos na Eq. (2.8):

$$H_{HF} = \sum_{i=1}^{N_e} f_i. \quad (2.28)$$

A função de onda do estado fundamental HF Φ_0 é uma autofunção de H_{HF} com autovalor $E^{(0)}$ dado pela soma das energias orbitais de todos os spin-orbitais ocupados.

A perturbação $H^{(1)}$ é dada por

$$H^{(1)} = H - \sum_{i=1}^{N_e} f_i, \quad (2.29)$$

onde H é o Hamiltoniano eletrônico. A energia HF E_{HF} associada com a função de onda HF do estado fundamental Φ_0 (normalizada) é o valor esperado

$$E_{HF} = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle, \quad (2.30)$$

ou, equivalentemente,

$$E_{HF} = \langle \Phi_0 | H_{HF} + H^{(1)} | \Phi_0 \rangle. \quad (2.31)$$

Pode-se mostrar que E_{HF} é igual a soma da energia de ordem zero $E^{(0)}$ e a correção de energia de primeira ordem $E^{(1)}$. A partir do fato que Φ_0 é uma autofunção de H_0 , tem-se

$$E^{(0)} = \langle \Phi_0 | H_{HF} | \Phi_0 \rangle \quad (2.32)$$

$$E^{(1)} = \langle \Phi_0 | H^{(1)} | \Phi_0 \rangle, \quad (2.33)$$

Das Eqs. (2.31) até (2.33), conclui-se que

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)}.$$

Portanto, a primeira correção para a energia do estado fundamental é dada pela teoria de perturbação de segunda ordem como [78]

$$E^{(2)} = \sum_{J \neq 0} \frac{\langle \Phi_J | H^{(1)} | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | H^{(1)} | \Phi_J \rangle}{E^{(0)} - E_J}. \quad (2.34)$$

Para calcular a Eq. (2.34), faz-se necessário calcular os elementos de matriz fora da diagonal principal $\langle \Phi_J | H^{(1)} | \Phi_0 \rangle$. Primeiro, note que o elemento de matriz

$$\langle \Phi_J | H_{HF} | \Phi_0 \rangle = 0,$$

porque Φ_0 é uma autofunção de H_{HF} e os spin-orbitais, e então os determinantes, são ortogonais. Portanto,

$$\text{se } \langle \Phi_J | H | \Phi_0 \rangle = 0, \quad \text{então } \langle \Phi_J | H^{(1)} | \Phi_0 \rangle = 0.$$

Usando o teorema de Brillouin, pode-se concluir que somente determinantes duplamente excitados têm elementos de matriz $H^{(1)}$ não nulos com Φ_0 e, portanto, somente excitações duplas contribuem para $E^{(2)}$. Uma análise destes elementos de matriz não nulos [83] dá a seguinte expressão [78]:

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b}^{occ} \sum_{p,q}^{vir} \frac{(ab||pq)(pq||ab)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_p - \varepsilon_q}, \quad (2.35)$$

onde

$$\begin{aligned}
 (ab || pq) = & \int \phi_a^*(1) \phi_b^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_p(1) \phi_q(2) dx_1 dx_2 \\
 & - \int \phi_a^*(1) \phi_b^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r'_{12}} \right) \phi_q(1) \phi_p(2) dx_1 dx_2,
 \end{aligned}
 \tag{2.36}$$

com spin-orbitais ocupados ϕ_a e ϕ_b e spin-orbitais virtuais ϕ_p e ϕ_q . A inclusão de correção de energia de segunda ordem é denominada MP2.

Em geral, comprimentos de ligação baseados em MP2 estão em excelente concordância com experimento para as ligações envolvendo hidrogênio. Contudo, o mesmo não pode ser dito em geral para ligações múltiplas. Por exemplo, os comprimentos de ligação para N_2 ao nível MP2 são 2,322 *a.u.* (base STO-3G), 2,171 *a.u.* (base 4-31G), e 2,133 *a.u.* (base 6-31G**) comparado com o resultado experimental de 2,074 *a.u.*.

É possível estender a MP para incluir correções de energia de terceira e quarta ordens, e esses procedimentos são conhecidos como MP3 e MP4 [84]. Quando se move para ordens mais altas de teoria de perturbação, a álgebra envolvida torna-se mais e mais complicada e é comum usar técnicas de diagramas para classificar e representar os vários termos que aparecem nas expressões das séries de perturbação. Essas representações de diagramas podem ser usadas para provar que MP é de tamanho consistente em todas as ordens.

2.9 Método *Coupled-Cluster*

O Método CC (*Coupled-Cluster*) para trabalhar com um sistema de partículas interagindo foi introduzido por Coester [85] e Coester e Kümmel [86] no contexto de estudos de núcleo atômico. Métodos CC para cálculos eletrônico-moleculares foram desenvolvidos por Čížek, Paldus, Sinanoglu, Pople, Nesbet e Bartlett e colaboradores na segunda metade do século XX.

A equação fundamental da teoria CC é

$$\psi = e^{\hat{T}} \Phi_0, \quad (2.37)$$

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

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (2.38)$$

e o operador *cluster* \hat{T} é

$$\hat{T} = \sum_k^{N_e} \hat{T}_k, \quad (2.39)$$

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

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^{N_e} t_i^a \Phi_i^a \quad (2.40-a)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^{N_e} \sum_{i=1}^{N_e-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}. \quad (2.40-b)$$

\hat{T}_1 é o operador de excitação de uma partícula e \hat{T}_2 é um operador de excitação de duas partículas. Φ_i^a é um determinante de Slater excitado simplesmente com o SO ocupado u_i substituído pelo SO virtual u_a , e t_i^a é um coeficiente numérico cujo valor depende de i e a e será determinado por requerendo que a Eq. (2.37) seja satisfeita. O operador \hat{T}_1 converte o determinante de Slater $|u_1 u_2 \dots u_n| = \Phi_0$ em uma combinação linear de todos os determinantes

de Slater excitados simplesmente possíveis. Φ_{ij}^{ab} é um determinante de Slater com os SO ocupados u_i e u_j substituídos pelos SO virtuais u_a e u_b , respectivamente. t_{ij}^{ab} é um coeficiente numérico. Definições similares valem para $\hat{T}_3, \dots, \hat{T}_{N_e}$. Desde que não mais que N_e elétrons podem ser excitados a partir de N_e elétrons de Φ_0 , nenhum operador além de \hat{T}_{N_e} aparecerá na Eq. (2.39). Os limites em (2.40) são escolhidos de modo a incluir todas as excitações simples e duplas possíveis, sem duplicação de qualquer excitação. Por definição, quando \hat{T}_1 ou \hat{T}_2 opera em um determinante contendo ambos SO ocupados e virtuais, a soma resultante contém somente determinantes com excitações provenientes dos SO ocupados em Φ_0 e não dos SO virtuais. $\hat{T}_1^2 \Phi_0 \equiv \hat{T}_1(\hat{T}_1 \Phi_0)$ contém somente determinantes de Slater excitados duplamente e $\hat{T}_2^2 \Phi_0$ contém somente determinantes excitados quadruplicamente. Quando \hat{T}_1 opera em um determinante contendo somente SO virtuais, o resultado é zero, por definição.

O efeito do operador $e^{\hat{T}}$ em (2.37) é expressar ψ como uma combinação linear de determinantes de Slater que incluam Φ_0 e todas as possíveis excitações de elétrons de SO ocupados para SO virtuais. Um cálculo CI completo também expressa ψ como uma combinação linear envolvendo todas as excitações possíveis, e sabe-se que este cálculo juntamente com um CBS dá a ψ exata. Então, é plausível que a Eq. (2.37) seja válida. A mistura na função de onda de determinantes de Slater com elétrons excitados a partir de SO ocupados para virtuais permite elétrons manterem-se afastados um do outro e, portanto, produzir a correlação eletrônica.

No método CC, trabalha-se com determinantes de Slater individuais ao invés de funções de estado de configuração (*Configuration State Function* - CSF), porém cada CSF é

uma combinação linear de um ou uns poucos determinantes de Slater, e o método CC pode também ser formulado em termos de CSF.

O objetivo de cálculo CC é determinar os coeficientes t_i^a , t_{ij}^{ab} , t_{ijk}^{abc} , ... para todos i, j, k , e todos a, b, c, \dots . Uma vez que esses coeficientes (chamados amplitudes) são encontrados, a função de onda ψ em (2.37) é conhecida.

Para aplicar o método CC duas aproximações são feitas. Primeira, ao invés de usar um CBS, usa-se um conjunto de bases finito para expressar os SO na função de onda SCF. Portanto, estará disponível somente um número finito de orbitais virtuais, que serão usados na formação de determinantes excitados. Segundo, ao invés de incluir todos os operadores \hat{T}_1 , $\hat{T}_2, \dots, \hat{T}_{N_e}$ aproxima-se o operador \hat{T} incluindo somente alguns desses operadores. A teoria mostra [84] que a contribuição mais importante para \hat{T} é feita por \hat{T}_2 . A aproximação $\hat{T} \approx \hat{T}_2$ fornece:

$$\psi_{CCD} = e^{\hat{T}_2} \Phi_0 . \quad (2.41)$$

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

São necessárias equações para determinar as amplitudes CCD. Substituindo (2.37) na equação de Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$ resulta

$$\hat{H}e^{\hat{T}}\Phi_0 = Ee^{\hat{T}}\Phi_0 \quad (2.42)$$

Multiplicando por Φ_0^* e integrando, dá

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle. \quad (2.43)$$

Tem-se que

$$e^{\hat{T}}\Phi_0 = (1 + \hat{T} + \dots)\Phi_0 = \Phi_0 + \hat{T}\Phi_0 + \frac{1}{2}\hat{T}^2\Phi_0 + \dots \quad (2.44)$$

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

$$\langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 \quad (2.45)$$

e

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = E. \quad (2.46)$$

Multiplicando a equação de Schrödinger (2.42) por Φ_{ij}^{ab*} e integrando obtém-se

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle. \quad (2.47)$$

Usando (2.46) para eliminar E da Eq. (2.47) obtêm-se

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle. \quad (2.48)$$

Até agora, o tratamento é exato. Agora, considerando a aproximação CCD ($\hat{T} \approx \hat{T}_2$), as Eqs. (2.46) e (2.47) tornam-se

$$E_{CCD} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle \quad (2.49)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle, \quad (2.50)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle &= \langle \Phi_0 | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \dots \right) \Phi_0 \rangle \\ &= \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle + 0 \\ &= E_{HF} + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.51)$$

onde E_{HF} é a energia HF. A integral $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2^2 \Phi_0 \rangle$ e integrais similares com potências mais altas de \hat{T}_2 desaparecem porque $\hat{T}_2^2 \Phi_0$ contém somente determinantes excitados quadruplicamente; então, $\hat{T}_2^2 \Phi_0$ difere de Φ_0 por quatro SO, e as regras de Condon-Slater mostram que os elementos de matriz de \hat{H} entre determinantes de Slater diferindo por quatro SOs são zero [87]. Uso similar das regras de Condon-Slater fornece [87]

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \right) \Phi_0 \rangle. \quad (2.52)$$

Utilizando também a ortogonalidade de determinantes de Slater diferentes dá

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle. \quad (2.53)$$

Substituindo os dois resultados encontrados acima em (2.50), tem-se

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \right) \Phi_0 \rangle = \left(E_{HF} + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle \right) \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle, \quad (2.54)$$

onde $i = 1, \dots, N_e - 1$; $j = i + 1, \dots, N_e$; $a = N_e + 1, \dots$; $b = a + 1, \dots$.

A seguir, usa-se a definição (2.40-b) de \hat{T}_2 para eliminar \hat{T}_2 de (2.54). $\hat{T}_2 \Phi_0$ é uma soma múltipla envolvendo $t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$, e $\hat{T}_2^2 \Phi_0 \equiv \hat{T}_2 (\hat{T}_2 \Phi_0)$ é uma soma múltipla envolvendo $t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \Phi_{ijkl}^{abcd}$. Para cada incógnita t_{ij}^{ab} , existe uma equação em (2.54), tal que o número de equações é igual ao número de incógnitas. Após substituir $\hat{T}_2 \Phi_0$ e $\hat{T}_2^2 \Phi_0$ por essas somas múltiplas, expressam-se as integrais resultantes envolvendo determinantes de Slater em termos de integrais sobre os SO e usando as regras de Condon-Slater; as integrais sobre os SO são então expressas em termos de integrais sobre as funções de base. O resultado líquido é um conjunto de equações não lineares simultâneas para as amplitudes de incógnitas t_{ij}^{ab} , cuja forma é do tipo [88]

$$\sum_{s=1}^m a_{rs} x_s + \sum_{t=2}^m \sum_{s=1}^{t-1} b_{rst} x_s x_t + c_r = 0, \quad r = 1, 2, \dots, m, \quad (2.55)$$

onde x_1, x_2, \dots, x_m são as incógnitas t_{ij}^{ab} , as quantidades a_{rs} , b_{rst} e c_r são constantes que envolvem energias orbitais e integrais de repulsão eletrônica sobre as funções de base e m é o

número de amplitudes incógnitas t_{ij}^{ab} . O conjunto de equações (2.55) é resolvido iterativamente, partindo com uma estimativa inicial para os x 's por negligenciando muitos termos de (2.55). Uma vez conhecidos os x (isto é, os t_{ij}^{ab}), a função de onda é conhecida de (2.41) e a energia é encontrada a partir de (2.49).

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

2.10 Teoria do Funcional da Densidade

Os métodos *ab initio* descritos até aqui sempre começam com a aproximação HF, em que as equações HF são primeiro resolvidas para obter spin-orbitais, que podem ser usados para construir funções de estado de configuração. Esses métodos são largamente usados pelos químicos quânticos atualmente. Entretanto, eles têm limitações, em particular a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjuntos de bases grandes em moléculas contendo muitos átomos.

Uma alternativa aos métodos HF e pós HF que vem crescendo em popularidade na última década é a DFT. Em contraste aos métodos descritos anteriormente, que usam funções

de estado, a DFT começa com o conceito de densidade de probabilidade eletrônica. Uma razão para a crescente popularidade é que a DFT, que considera a correlação eletrônica, demanda menos tempo computacional que, por exemplo, os métodos MP2 e CC. Esta pode ser usada para fazer cálculos em moléculas de 100 ou mais átomos a um custo significativamente menor que esses métodos pós HF. Além disso, para sistemas envolvendo metais d , o uso da DFT leva a resultados que freqüentemente estão em melhor concordância com o experimento que cálculos HF.

A ideia básica por detrás da DFT é que a energia E_0 do estado fundamental de um sistema eletrônico é um funcional da densidade da probabilidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ [89,90]. Para um sistema de N_e elétrons no estado fundamental, $\rho(\mathbf{r})$ denota a densidade eletrônica total em um ponto \mathbf{r} do espaço. A energia eletrônica E_0 é dita ser um funcional de densidade eletrônica, representada como $E_0(\rho)$, no sentido que para uma dada função $\rho(\mathbf{r})$, existe uma única energia correspondente.

O conceito de um funcional da densidade para energia foi a base de alguns modelos úteis tal como o método de Thomas-Fermi (que surgiu em 1920 a partir do trabalho de E. Fermi e L. H. Thomas), e o método de HF-Slater ou método $X\alpha$, que surgiu a partir do trabalho de J. C. Slater em 1950. Entretanto, apenas após 1964 que uma prova formal foi dada [91] para o fato que a energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela densidade eletrônica. Desafortunadamente, o teorema de Hohenberg-Kohn não nos diz a forma com a qual o funcional de energia varia com a densidade, mas apenas confirma que tal funcional existe. O próximo grande passo no desenvolvimento da DFT vem com a derivação de um conjunto de equações de um elétron a partir do qual em teoria pode-se obter a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ [92].

Focaremos exclusivamente em sistemas em que elétrons emparelhados possuem os mesmos orbitais espaciais de um elétron (exatamente como na teoria RHF). Como foi

mostrado por Kohn e Sham, a energia E_0 eletrônica do estado fundamental exata de um sistema de N_e elétrons pode ser escrita como

$$E_0(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{I=1}^{N_n} \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}(\rho), \quad (2.56)$$

onde os N_e orbitais espaciais de um elétron ψ_i ($i = 1, 2, \dots, N_e$) são os orbitais de Kohn-Sham (KS), soluções das equações dadas abaixo. A densidade de carga ρ do estado fundamental exata numa posição \mathbf{r} é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.57)$$

onde a soma é sobre todos os orbitais KS ocupados e é conhecida uma vez que esses orbitais tenham sido calculados. O primeiro termo na Eq. (2.56) é a energia cinética dos elétrons, o segundo termo representa a atração núcleo-elétron com a soma sobre todos os N_n núcleos com índice I e número atômico Z_I , o terceiro termo representa a interação de Coulomb entre a distribuição de carga total (somada sobre todos os orbitais) em \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 e o último termo é a energia de troca-correlação do sistema, que é também um funcional de densidade e considera todas as interações elétron-elétron não clássicas. Dos quatro termos, o último é o único que não se sabe como obtê-lo exatamente. Embora o teorema de Hohenberg-Kohn nos diz que E_0 e, portanto, E_{XC} devem ser funcionais da densidade eletrônica, não se sabe a forma analítica exata de E_{XC} , então, utilizam-se formas aproximadas para ele.

Os orbitais KS são encontrados ao se resolver as equações de KS, que podem ser deduzidas aplicando o princípio variacional para a energia dos elétrons $E_0(\rho)$ com a

densidade de carga dada pela Eq. (2.56). As equações de KS para os orbitais de um elétron $\psi_i(\mathbf{r}_1)$ têm a forma

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (2.58)$$

onde ϵ_i são as energias orbitais de KS e o potencial de troca-correlação, V_{XC} , é a derivada funcional da energia de troca-correlação

$$V_{XC}(\rho) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho}. \quad (2.59)$$

Se E_{XC} for conhecido, V_{XC} pode ser prontamente obtido. A importância dos orbitais KS é que eles permitem que se compute a densidade ρ da Eq. (2.57).

As equações KS são resolvidas de uma maneira autoconsistente. Inicialmente, escolhe-se a densidade de carga ρ (frequentemente se usa uma superposição de densidades atômicas para sistemas moleculares). Usando alguma forma aproximada (que é fixada em todas as iterações) para a dependência funcional de E_{XC} com a densidade ρ , calcula-se V_{XC} como uma função de \mathbf{r} . Resolve-se o conjunto de equações KS para obter um conjunto inicial de orbitais KS. Este conjunto é usado para computar uma densidade melhorada a partir da Eq. (2.57), e o processo é repetido até a densidade e energia de troca-correlação tenham convergido dentro de alguma tolerância. A energia eletrônica é então encontrada a partir da Eq. (2.56).

Os orbitais KS de cada iteração podem ser encontrados numericamente ou podem ser expressos em termos de um conjunto de funções de base. No último caso, resolvem-se as equações KS para encontrar os coeficientes da expansão do conjunto de bases. Como em métodos HF, uma variedade de conjuntos de funções de base pode ser usada e a rica experiência obtida em cálculos HF pode ser útil na escolha de conjuntos de bases DFT. O

tempo computacional necessário para um cálculo DFT varia com a terceira potência do número de funções de base.

Vários esquemas diferentes têm sido desenvolvidos para obter formas aproximadas para o funcional de energia de troca-correlação. A principal fonte de erro na DFT usualmente surge a partir da natureza aproximada de E_{XC} . Na aproximação de densidade local (*Local Density Approximation* - LDA), isto é

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.60)$$

onde $\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca-correlação por elétron num gás de elétrons homogêneo de densidade constante. Num gás de elétrons homogêneo hipotético, um número infinito de elétrons viaja através de um espaço de volume infinito no qual há uma distribuição contínua e uniforme de carga positiva para manter a eletro-neutralidade.

A expressão acima para a energia de troca-correlação é claramente uma aproximação, pois nem cargas positivas e nem cargas negativas estão uniformemente distribuídas em moléculas. Para considerar a não homogeneidade da densidade eletrônica, freqüentemente se adiciona uma correção não-local envolvendo o gradiente de ρ na energia de troca-correlação da Eq. (2.60). O LDA com correções não-locais (*LDA non Local* - LDA-NL) parece ser um dos métodos DFT mais preciso e eficiente em cálculos que envolvem complexos de metais-*d*.

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

A LDA e LSDA baseiam-se no modelo de gás de elétron uniforme, que é apropriado para um sistema em que ρ varie pouco com a posição. O integrando na expressão para E_{xc}^{LDA}

Eq. (2.60) é uma função somente de ρ , e o integrando de E_{xc}^{LSDA} é uma funcional somente de ρ^α e ρ^β . Funcionais que vão além da LSDA têm como objetivo corrigir a LSDA para a variação da densidade eletrônica com a posição. Eles fazem isso incluindo os gradientes de ρ^α e ρ^β no integrando. Portanto,

$$E_{xc}^{GGA}(\rho^\alpha, \rho^\beta) = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.61)$$

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

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (2.62)$$

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

$$E_x^B = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} d\mathbf{r}, \quad (2.63)$$

onde

$$\chi_\sigma = \frac{|\nabla\rho^\sigma|}{(\rho^\sigma)^{4/3}}, \quad \sinh^{-1} x = \ln\left[x + (x^2 + 1)^{1/2}\right],$$

b é um parâmetro empírico cujo valor de 0,0042 a.u. (*Atomic Unit*) foi determinado de modo a ajustar as energias de troca HF conhecidas (que são próximas às energias de troca KS) de vários átomos e

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho^\sigma)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] d\mathbf{r}. \quad (2.64)$$

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

Funcionais de troca-correlação híbridos são comumente usados. Um funcional híbrido mistura o funcional de energia de troca com funcionais de troca e correlação de gradiente generalizado. Por exemplo, o funcional híbrido popular B3LYP (onde o 3 indica um funcional de três parâmetros) é definido por

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{exato} + a_x E_x^B + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP}, \quad (2.65)$$

onde E_x^{exato} (que as vezes é denotado por E_x^{HF} , desde que este usa uma definição de HF para

E_x) é dado por $-\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \psi_i(1) \psi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j(1) \psi_i(2) \rangle$, E_c^{VWN} representa o funcional energia

de correlação dado por Vosko, Wilk e Nusair (VWN 1980), e onde os valores dos parâmetros

$a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$ foram ajustados de modo a fornecerem boas energias de

atomização molecular experimental.

2.11 A Transformação de Douglas-Kroll

Segundo Pyykkö [93,94] os efeitos relativísticos podem ser formalmente entendidos como todos os efeitos na estrutura eletrônica e propriedades de átomos ou moléculas que resultam da redução da velocidade da luz a partir de um valor infinito para seu valor finito. Em Química Quântica isto implica na substituição da equação Schrödinger não relativística pela equação relativística de Dirac.

Um método de desacoplar as componentes pequena e grande das funções de onda Dirac-Hartree-Fock (DHF) é dado pelo método DK [63,95]. Primeiro apresentado por Douglas e Kroll em 1974, este método começa com uma transformação Foldy-Wouthoysen de primeira ordem realizada no espaço dos momentos. O Hamiltoniano no espaço dos momentos é

$$\hat{h}_D = \hat{h} + \hat{V}_x \quad (2.66)$$

$$\hat{h} = \alpha \cdot p + \beta m, \quad (2.67)$$

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

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

$$\hat{V}_x \phi(p) = \int V(p, p') \phi(p') d^3 p'. \quad (2.68)$$

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

$$\hat{E}_p = (p^2 + m^2)^{1/2}. \quad (2.69)$$

O operador unitário resultante é dado por [96]

$$\hat{U} = \left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \left[1 + \beta \left(\frac{\alpha \cdot p}{\hat{E}_p + m} \right) \right]. \quad (2.70)$$

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

$$\hat{U}\hat{h}_D\hat{U}^\dagger = \beta\hat{E}_p + \hat{\varepsilon} + \hat{O} = \hat{h}'_D, \quad (2.71)$$

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

$$\hat{\varepsilon} = \left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \left(\hat{V}_x + \frac{\alpha.p}{\hat{E}_p + m} \hat{V}_x \frac{\alpha.p}{\hat{E}_p + m} \right) \left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \quad (2.72)$$

$$\hat{O} = \beta \left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \left[\frac{\alpha.p}{\hat{E}_p + m}, \hat{V}_x \right]. \quad (2.73)$$

O uso das definições

$$\hat{A}_p = \left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \quad (2.74)$$

$$\hat{R}_p = \frac{\alpha.p}{\hat{E}_p + m} \quad (2.75)$$

produzem expressões mais compactas para os operadores par e ímpar [96]

$$\hat{\varepsilon} = \hat{A}_p (\hat{V}_x + \hat{R}_p \hat{V}_x \hat{R}_p) \hat{A}_p \quad (2.76)$$

$$\hat{O} = \beta \hat{A}_p [\hat{R}_p, \hat{V}_x]. \quad (2.77)$$

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

$$\hat{U}' = (1 + \hat{W}_1^2)^{1/2} + \hat{W}_1, \quad (2.78)$$

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

$$\hat{U} \hat{h}_D \hat{U}^\dagger = \beta \hat{E}_p - [\beta \hat{E}_p, \hat{W}_1] + \hat{\varepsilon} + \hat{O} + \frac{1}{2} [\beta \hat{E}_p, \hat{W}_1^2] + \dots - \hat{W}_1 \beta \hat{E}_p \hat{W}_1 + [\hat{W}_1, \hat{O}] + [\hat{W}_1, \hat{\varepsilon}] + \dots \quad (2.79)$$

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

$$[\hat{W}_1, \hat{E}_p]_+ = \beta \hat{O}, \quad (2.80)$$

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

$$\hat{W}_1(p, p') = \beta \frac{\hat{O}}{\hat{E}_{p'} + \hat{E}_p}. \quad (2.81)$$

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

$$\hat{W}_1(p, p') = A_{p'} A_p (R_p - R_{p'}) \frac{V_x(p, p')}{\hat{E}_{p'} + \hat{E}_p} \quad (2.82)$$

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

$$\hat{U}_n = \left(1 + \hat{W}_n\right)^{1/2} + \hat{W}_n, \quad (2.83)$$

onde \hat{W}_n é, novamente, um operador anti-Hermitiano linear no potencial externo. Separação de segunda ordem no potencial externo representa na prática um procedimento final, uma vez

que transformações de ordem superior tornam-se extremamente complicadas. Além disso, contribuições de ordem superior seriam importantes somente para o tratamento exato dos elétrons associados a estados de energias mais baixas e então, um tratamento de ordem superior não afetaria substancialmente a descrição da estrutura eletrônica de valência. O bloco grande do Hamiltoniano de uma partícula que tem sido desacoplado para segunda ordem em V_x é dada por [96]

$$\hat{h}''_D = \hat{E}_p + \hat{\varepsilon}_1 + \frac{1}{2}([\hat{E}_p, \hat{W}_1^2]_+ + \hat{W}_1 \hat{E}_p \hat{W}_1). \quad (2.84)$$

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

$$\hat{H} = \sum_i^{N_e} \hat{h}''_D + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.85)$$

que é frequentemente conhecido como Hamiltoniano DK e extensivamente discutido e testado por Hess e colaboradores [64,95,97]. Funções de onda moleculares podem ser obtidas com o Hamiltoniano DK da mesma forma que soluções são obtidas no caso não relativístico, e investigações de sistemas contendo átomos pesados por meio de métodos de estruturas eletrônicas DK têm dado resultados encorajadores quando comparados com resultados totalmente relativísticos [98].

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

3 Funções de Base e Bases

3.1 Introdução

Em princípio, um conjunto completo de funções de base deve ser usado para representar exatamente os spin-orbitais, e o uso de um número infinito de funções resultaria numa energia HF igual àquela dada pela expressão variacional [Eq. (2.6)]. Esta energia limite chama-se limite HF. O limite HF não é a energia exata do estado fundamental da molécula, porque esta ainda ignora efeitos de correlação eletrônica. Como um conjunto de bases infinito não é computacionalmente praticável, sempre se usa um conjunto finito, e o erro devido à incompletude do conjunto de bases é chamado de erro de truncamento do conjunto de bases. A diferença entre o limite HF e a energia computacional mais baixa num cálculo SCF é uma medida do erro de truncamento de um conjunto de bases. Portanto, uma consideração computacional chave é manter o número de funções de base baixo (para minimizar o número de integrais de dois elétrons a serem avaliadas), que devem ser escolhidas sabiamente (para minimizar o esforço computacional para o cálculo de cada integral), e atingir um erro de truncamento de conjunto de bases pequeno. Neste Capítulo, iremos abordar as funções de base e bases mais usadas atualmente na literatura.

3.2 Funções tipo Slater

Uma escolha de funções de base para usar na Eq. (2.14) são as STF. Um conjunto de STF com todos os valores inteiros permitidos de n , l e m_l (números quânticos principal, angular e magnético, respectivamente) e todos os valores positivos dos expoentes orbitais, ζ , o parâmetro que aparece na parte radial da STF ($\psi \propto e^{-\zeta r}$) forma um conjunto completo. Na prática, apenas um número pequeno de todas funções possíveis é usado. Os melhores valores

de ζ são determinados ajustando STF para as funções de onda atômicas computadas numericamente. Para cálculos SCF atômicos, funções de base STF são centradas em um núcleo atômico. Para espécies diatômicas ou poliatômicas, STF são centrados em cada átomo. Entretanto, cálculo SCF em moléculas com três ou mais átomos é impraticável devido às inúmeras integrais de dois elétrons (ab|cd) envolvendo STF que aparecem. De fato, o problema das integrais bi-eletrônicas já foi considerado um dos maiores problemas em química quântica.

3.3 Funções tipo Gaussianas

A introdução de GTF por Boys [9] tornou possível computacionalmente cálculos *ab initio* moleculares. Gaussianas cartesianas são funções da forma

$$\theta_{ijk}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_c|^2}, \quad (3.1)$$

onde (x_c, y_c, z_c) são as coordenadas cartesianas do centro da Gaussiana em \mathbf{r}_c ; (x_1, y_1, z_1) são as coordenadas cartesianas de um elétron em \mathbf{r}_1 ; i, j e k são inteiros não-negativos; e α é um expoente positivo. Quando $i = j = k = 0$, a Gaussiana cartesiana é do tipo *s*; quando $i + j + k = 1$, esta é do tipo *p*; quando $i + j + k = 2$, a Gaussiana é do tipo *d*, e assim por diante. Existem seis Gaussianas tipo *d*. Se preferir, pode-se usar ao invés de seis combinações dessas Gaussianas, cinco delas tendo o comportamento angular de cinco orbitais hidrogenóides 3*d* reais e a sexta sendo esfericamente simétrica como uma função *s*. Esta sexta função é algumas vezes eliminada do conjunto de bases, mas sua eliminação não é essencial porque não se assumiu que a base é ortogonal. Gaussianas esféricas, na qual fatores como $x_1 - x_c$ são substituídos por harmônicos esféricos, também são usadas.

A vantagem central de GTF é que o produto de duas Gaussianas em centros diferentes é equivalente a uma única função Gaussiana centrada num ponto entre os dois centros. Portanto, integrais bi-eletrônicas em três ou quatro centros atômicos diferentes podem ser reduzidas a integrais sobre dois centros, que são mais fáceis de serem avaliadas. Entretanto, existe também uma desvantagem de se usar funções GTF, a saber: um orbital atômico hidrogenóide $1s$ possui um *cusp* na posição do núcleo atômico. Uma STF com $n=1$ também tem tal *cusp*, mas uma GTF não. Uma vez que GTF dá uma representação mais pobre dos orbitais em regiões próximas ao núcleo atômico, uma base maior deve ser usada para atingir uma precisão comparável àquela obtida a partir de STF.

3.4 Gaussianas Contraídas

Para remediar o problema descrito no final da subseção anterior, várias GTF são frequentemente agrupadas para formar o que se conhece como funções Gaussianas contraídas. Em particular, toma-se cada Gaussiana contraída, χ , como uma combinação linear de funções Gaussianas primitivas, g , centradas no mesmo núcleo atômico:

$$\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i, \quad (3.2)$$

com os coeficientes de contração d_{ji} e os parâmetros caracterizando g mantidos fixos durante os cálculos. Os orbitais espaciais são então expandidos em termos de Gaussianas contraídas:

$$\psi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j. \quad (3.3)$$

O uso de contraídas ao invés de Gaussianas primitivas reduz o número de incógnitas c_{ji} a serem determinados num cálculo HF. Por exemplo, se cada Gaussianas contraída é composta por três primitivas a partir de um conjunto de 30 funções de base primitivas, então, enquanto que a expansão na Eq. (2.14) envolve 30 incógnitas c_{ji} , a expansão correspondente na Eq. (3.3) tem apenas 10 incógnitas. Esta redução no número de coeficientes leva a uma economia grande de tempo computacional com uma pequena perda de precisão se as Gaussianas contraídas forem escolhidas apropriadamente.

É importante ressaltar que nos cálculos realizados neste trabalho, utilizaram-se CGBS de qualidade quádrupla zeta de valência [76].

3.5 Base Mínima

Faz-se necessário ver como as Gaussianas primitivas e as contraídas são construídas. Na maioria das aplicações, um conjunto de funções de base é escolhido e um cálculo SCF atômico é executado, resultando num conjunto otimizado de expoentes para as funções de base, que pode então ser usado em cálculos de estruturas moleculares. O tipo mais simples de conjunto de bases é um conjunto de base mínima, no qual uma função é usada para representar cada um dos orbitais da teoria de valência elementar. Um conjunto de bases mínimo inclui uma função para cada um dos átomos H e He (para o orbital $1s$); cinco funções de base para cada um dos átomos de Li até o Ne (uma para cada orbital $1s$ e $2s$, e três $2p$); nove funções para cada um dos átomos de Na até Ar, e assim por diante. Por exemplo, um conjunto de bases mínimo para H_2O consiste de sete funções, que incluem duas funções de base para representar os dois orbitais H $1s$, e uma função de base para cada orbital $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ do oxigênio. Sabe-se que um cálculo com esse tipo de conjunto de bases

resulta em funções de onda e energias que não estão tão próximas ao limite HF. Cálculos precisos necessitam de um conjunto de bases extenso.

3.6 Bases Dupla Zeta e Estendida

Obtém-se uma melhora significativa adotando um conjunto de bases DZ, onde cada função de base no conjunto de base mínima é substituída por duas funções de base. Comparado com o conjunto de base mínima, o número de funções de base foi dobrado, e com este o número de coeficientes c_{ji} da expansão a serem determinados variacionalmente. Um conjunto de bases DZ para H₂O envolveria 14 funções de base. Num conjunto de bases TZ, usam-se três funções de base para representar cada orbital encontrado na teoria de valência elementar.

3.7 Bases de Valência Separada

Um conjunto de bases de valência separada (*Split-Valence* - SV) é um compromisso entre a baixa precisão de um conjunto de bases mínimo e a demanda computacional de conjuntos de bases DZ e TZ. Cada orbital atômico de valência é representado por duas funções de base enquanto que cada orbital atômico de camada interna é representado por uma única função de base. Por exemplo, para um cálculo SCF atômico no carbono usando Gaussianas contraídas, existe uma função contraída representando o orbital $1s$, duas representando o orbital $2s$, e duas para cada um dos três orbitais $2p$.

3.8 Funções de Polarização

Os conjuntos de bases descritos até agora ignoram possíveis contribuições de funções que representam orbitais para o qual o valor do número quântico l é maior que o valor máximo considerado na teoria de valência elementar. Entretanto, quando as ligações são formadas em moléculas, orbitais atômicos são distorcidos (ou polarizados) pelos átomos adjacentes. Pode-se considerar esta distorção incluindo funções de base representando orbitais com valores de l mais altos. Por exemplo, a inclusão de funções de base tipo p pode modelar razoavelmente bem a distorção de um orbital $1s$, e funções tipo d são usadas para descrever distorções de orbitais p . A adição dessas funções de polarização a um conjunto de bases DZ resulta no que é chamado de uma base DZP. Por exemplo, numa base DZP para o metano, adicionam-se conjuntos de três funções $2p$ e seis $3d$ para cada átomo de hidrogênio e carbono, respectivamente.

Uma aproximação para a construção de um conjunto de Gaussianas contraídas é fazer um ajuste de mínimos quadrados de N Gaussianas primitivas para um conjunto de STF, que foram otimizadas num cálculo SCF atômico. Por exemplo, um cálculo SCF atômico é realizado para o carbono usando STF e outro para encontrar as melhores Gaussianas contraídas que representam os orbitais STF $1s$, $2s$ e $2p$. Então, faz-se um cálculo SCF subsequente do metano usando essas Gaussianas. A expansão de uma STF em termos de N Gaussianas primitivas é chamada STO-NG. Uma escolha comum é $N = 3$, resultando num conjunto de Gaussianas contraídas chamado de STO-3G. Alternativamente, um cálculo atômico SCF pode ser realizado usando uma base relativamente grande de Gaussianas primitivas. Este procedimento resulta num conjunto de expoentes de Gaussianas otimizadas (α) tão bem como coeficientes c_{ji} SCF determinados variacionalmente para as primitivas de cada orbital espacial ψ_i . Os expoentes otimizados e coeficientes das Gaussianas primitivas

podem então ser usados para obter conjuntos de bases Gaussianas contraídas, que serão usadas em cálculos moleculares. No esquema de contração $(4s)/[2s]$ [99], usam-se quatro Gaussianas primitivas tipo s para construir duas funções do conjunto de bases para o átomo de hidrogênio. Como em muitos esquemas de contração, a primitiva mais difusa (aquela com o menor valor do expoente α) é deixada sem contrair, e cada das primitivas restantes aparece em apenas uma Gaussianas contraída, ou seja, no esquema $(4s)/[2s]$, três das primitivas são usadas para formar uma função do conjunto de bases de Gaussianas contraído.

No esquema de contração $(9s5p)/[3s2p]$ [100], nove Gaussianas primitivas tipo s e cinco tipo p (otimizadas num cálculo atômico SCF para os elementos da segunda linha) são contraídas para três e duas funções de base, respectivamente. Usualmente, este esquema de contração resulta num conjunto de bases de valência separada contendo uma função de base representando o orbital $1s$ da camada interna, duas funções de base para o orbital de valência $2s$, e duas para cada um dos três orbitais $2p$. Portanto, isto reduz o número total de funções de base de 24 (cinco primitivas tipo p para cada $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, e nove primitivas tipo s) para nove. Esta redução alcança um decréscimo substancial no tempo computacional devido a redução no número de coeficientes da expansão de cada orbital molecular.

Outros esquemas de contração também têm contribuído com boas economias. No conjunto de bases 3-21G [11], usa-se uma Gaussianas contraída composta de três primitivas para representar cada orbital atômico da camada interna. Cada orbital da camada de valência é representado por duas funções, uma Gaussianas contraída a partir de duas primitivas e uma única primitiva (em geral difusa). As primitivas são otimizadas primeiro num cálculo SCF prévio para os átomos, e os conjuntos contraídos são então usados no cálculo molecular. O conjunto de bases 6-31G* adiciona a cada átomo pesado seis funções de polarização tipo d a base de valência separada 6-31G. Ao se adicionar mais um asterisco na função 6-31G*,

obtém-se a base 6-31G^{**}, que significa a adição de mais um conjunto de três funções de polarização tipo p para cada átomo de hidrogênio.

3.9 Funções Difusas

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

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

3.10 Bases Igualmente Temperadas

Em 1967, mostrou-se que é preferível melhorar uma base pela adição de funções extras que pela otimização de expoente [101]. O conceito de base igualmente temperada foi proposto por Ruedenberg e colaboradores [102], que consiste de uma função exponencial pura multiplicada por uma função harmônica esférica sólida [$r^l Y_l^m(\theta, \phi)$]. Portanto, uma função de base igualmente temperada é definida como

$$\phi_{k,l,m} = N_l(\zeta_k) e^{\zeta_k r^p} r^l Y_l^m(\theta, \phi), \quad (3.4)$$

onde $N_l(\zeta_k)$ é uma constante de normalização, p é igual a 1 para STF e 2 para GTF. O nome igualmente temperada provém da fórmula utilizada na determinação dos expoentes

$$\zeta_k = \alpha\beta^{k-1}, \quad k = 1, 2, \dots, K, \quad (3.5)$$

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

A Eq. (3.5) foi originalmente proposta por Reeves (1963), porém foi extensivamente utilizada por Ruedenberg e colaboradores (1973), Rafenetti e Ruedenberg (1973) em cálculos atômicos e moleculares [102–104].

Segundo Diercksen e colaboradores [105], as principais vantagens da utilização de bases igualmente temperadas são:

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

Posteriormente, propôs-se a construção de bases universais igualmente temperadas com o objetivo de transferirem integrais de um cálculo molecular para outro. Introduzidas por Silver e colaboradores [106,107], que geraram bases para todos os átomos de H até Sr.

3.11 Bases Bem Temperadas

Com o propósito de obter uma boa precisão com um conjunto de bases menor que uma base igualmente temperada, Huzinaga e Klobukowski [108] propuseram uma generalização da Eq. (3.5),

$$\zeta_k = \alpha\beta^{k-1} \left[1 + \gamma \left(\frac{\alpha}{k} \right)^\delta \right], \quad k = 1, 2, 3, \dots, K, \quad (3.6)$$

onde $\delta > 0$ e $\beta \neq 1$. Os parâmetros γ e δ controlam os desvios dos ζ_k 's da série geométrica, principalmente para os últimos termos da série. Na fórmula acima α , γ , β e δ são quatro parâmetros a serem otimizados através de um cálculo SCF para cada átomo individualmente, isto é, para cada átomo um único conjunto de expoentes é compartilhado pelas simetrias s , p , d e f . Bases geradas com a Eq. (3.6) passaram a se chamar de bases bem temperadas.

Huzinaga e Klobukowski [108] utilizaram a Eq. (3.6) em vários sistemas atômicos, e estes cálculos indicaram que bases bem temperadas evitam problemas de dependência linear e rapidamente converge para o mínimo de energia. Partridge [109,110] desenvolveu conjunto de bases de GTF totalmente otimizadas para os átomos da primeira e segunda linhas da Tabela Periódica e para alguns íons.

3.12 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado

Mohallem e colaboradores [12] desenvolveram o método GCHF, que tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases de GTF e STF para vários sistemas atômicos e moleculares [12,111–119].

Jorge e de Castro [20] introduziram uma modificação no método GCHF, que produziu melhoramento da energia HF atômica sem adição de novas funções de base. Nesta aproximação, o novo espaço da coordenadora geradora, Ω , é discretizado para cada simetria s, p, d e f em três sequências aritméticas independentes,

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{\min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, I \\ \Omega'_{\min} + (k-1)\Delta\Omega', & k = I+1, \dots, L \\ \Omega''_{\min} + (k-1)\Delta\Omega'', & k = L+1, \dots, K. \end{cases} \quad (3.7)$$

Tal procedimento foi denominado método IGCHF. Agora, para um dado valor de K , o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria com o uso da Eq. (3.7) é três vezes maior que o do método GCHF original.

Deve-se observar que o uso da Eq. (3.7) faz com que uma malha de pontos de discretização $\{\Omega_k\}$ não seja mais igualmente espaçada, visto que agora usam-se três sequências aritméticas independentes para gerar os expoentes das funções de base de cada simetria.

4 Conjuntos de Bases Gaussianas de Qualidade Quádrupla Zeta de Valência para os Átomos Rb-Xe: Aplicações em Cálculos CCSD(T) de Propriedades Atômica e Molecular

4.1 Introdução

Conjuntos de bases para todos elétrons QZP e QZP-DKH para todos elementos da quarta linha foram gerados [76]. Usando o procedimento CCSD(T)/QZP-DKH, cálculos de propriedades espectroscópicas de vários compostos foram realizados. Após correções devido CV, spin-órbita e ZPVE, nossos valores foram comparados com dados teóricos e experimentais relatados na literatura.

4.2 Construção dos Conjuntos de Bases

4.2.1 Conjunto de Bases Quádrupla Zeta de Valência para Rb-Xe

O conjunto de bases QZ para os elementos Rb-Xe foi obtido de modo similar àquele empregado previamente para construir o conjunto QZ para H-Ar [53].

Antes de descrever o procedimento usado para obter os parâmetros do conjunto de bases, é necessário discutir os orbitais atômicos de valência da quarta linha da Tabela Periódica. As camadas internas para os elementos Rb-Xe são $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$, $4s$ e $4p$. Para o rubídio e o estrôncio, apenas o orbital $5s$ está ocupado no estado fundamental atômico. Contudo, como já é sabido para os elementos lítio, berílio, sódio, magnésio, potássio e cálcio,

os orbitais p desempenham um papel importante nas propriedades químicas desses elementos. Assim, escolhemos classificar o orbital $5p$ como sendo de valência. Para os metais de transição do ítrio até o cádmio e os átomos do grupo principal da quarta linha, do índio até o xenônio, por outro lado, os orbitais $4d$ estão ocupados no estado fundamental atômico e, obviamente, devem ser tratados como orbitais de valência. Eles foram incorporados ao conjunto de bases. Isso está de acordo com o conjunto de bases 6-31G para os elementos Sc-Kr construído por Rassolov e colaboradores [120,121], onde o espaço de valência escolhido foi $4s$, $4p$ e $3d$. Além disso, Ahlrichs e colaboradores [18,30,34], na geração dos conjuntos não relativísticos de qualidades tripla e quádrupla zeta de valência para os elementos do Ga até Kr, aumentaram a flexibilidade dos orbitais atômicos $3d$ com o propósito de descrever vários estados de oxidação. Finalmente, para Y-Cd, enquanto que alguma valência pode ser descrita usando somente funções $5s$ e $4d$, aparentemente funções $5p$ também são necessárias, particularmente para números de coordenação altos. Portanto, mantemos as funções $5p$ para todos os átomos no intervalo Y-Cd.

As energias HF totais dos estados selecionados foram minimizadas usando duas sub-rotinas desenvolvidas por nosso grupo de pesquisa e incluídas no programa ATOM-SCF [122]. Uma contendo o método IGCHF [20,26] e outra que otimiza cada expoente das simetrias s , p e d . Esse programa usa o procedimento SCF restrito de camada aberta (*Restricted Open-Shell Self-Consistent Field* – RO-SCF). Para os elementos da quarta linha, Rb-Xe, todos os expoentes dos orbitais internos e de valência foram otimizados para produzir a energia ROHF mais baixa para o estado fundamental, a saber: Rb (2S), Sr (1S), Y (2D), Zr (3F), Nb (6D), Mo (7S), Tc (6S), Ru (5F), Rh (4F), Pd (1S), Ag (2S), Cd (1S), In (2P), Sn (3P), Sb (4S), Te (3P), I (2P) e Xe (1S).

Então, para cada elemento, testes foram realizados usando o programa ATOM-SCF para encontrar o esquema de contração segmentado que conduza à menor perda de energia HF

total quando comparada com o resultado do conjunto não contraído correspondente. Para os conjuntos QZ gerados neste trabalho, os esquemas de contração segmentados são [76]:

(a) Rb e Sr: $(21s15p5d) \rightarrow [10s6p1d]$,

(b) Y-Cd: $(21s15p10d) \rightarrow [10s6p5d]$,

(c) In-Xe: $(21s17p10d) \rightarrow [10s8p5d]$.

Dos esquemas de contração acima, fica claro que as funções de base correspondentes ao orbital atômico $5p$ para Rb-Cd não podem ser determinadas desse modo, pois esses orbitais estão desocupados em todos os estados atômicos considerados. Por isso, os expoentes dessas funções foram otimizados juntamente com os expoentes das funções de polarização.

4.2.2 Funções de Polarização para Rb-Xe

O conjunto QZP é obtido a partir da representação QZ descrita anteriormente pela adição de funções com momento angular mais alto que aqueles requeridos para descrever o átomo no estado fundamental. Então, foram adicionadas as funções $3d$, $2f$ e $1g$ para o Rb e Sr e $3f$, $2g$ e $1h$ para Y-Xe. Os expoentes radiais associados às funções de polarização de cada átomo foram determinados usando o critério de energia ROMP2 mínima. Nossos cálculos foram realizados usando a aproximação de caroço congelado para a correlação eletrônica (as camadas internas para Rb-Xe são $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$, $4s$, $4p$) e o programa Gaussian 09 [123].

Um tratamento especial foi necessário para o Rb, pois na aproximação de caroço congelado não há correlação eletrônica no estado fundamental. Os expoentes $3d$, $2f$ e $1g$ foram determinados pela otimização da energia ROMP2 da molécula Rb_2 ($r_e = 4,2063 \text{ \AA}$).

Finalmente, dois expoentes GTF para descrever o orbital de valência $5p$ (para Rb-Cd) foram otimizados simultaneamente com as funções de polarização ao nível ROMP2, de modo

a gerar conjuntos de bases apropriados para cálculos correlacionados. Os valores das funções de valência mais afastadas são os expoentes $5p$ obtidos deste processo.

Deve-se mencionar aqui que o conjunto QZP [76], $[10s8p4d2f1g]$ para Rb e Sr, $[10s7p5d3f2g1h]$ para Y, Zr, Nb, e Pd e $[10s8p5d3f2g1h]$ para Mo-Rh e Ag-Xe, deve ser usado juntamente com a representação QZP correspondente para os elementos H-Kr. Deve-se notar que alguns metais de transição tem apenas uma GTF para descrever o orbital de valência $5p$.

4.2.3 Conjunto de Bases Douglas-Kroll-Hess

Para reotimizar os coeficientes de contração do conjunto de bases QZP, desenvolvemos uma sub-rotina para otimizar coeficientes de contração, que foi acoplada ao código Gaussian 09 [123]. Nesses cálculos usamos o Hamiltoniano DKH relativístico de segunda-ordem (*Second Order Douglas-Kroll-Hess Approximation* - DKH2) [95] tal como implementado no programa Gaussian 09.

A função de onda obtida usando o Hamiltoniano DKH, ou qualquer outro relativístico, terá um comportamento radial diferente da função de onda obtida com o Hamiltoniano de Schrödinger [64]. Esta diferença pode ter um efeito profundo nos resultados calculados quando conjuntos de bases contraídos não relativísticos são usados [66]. Como conjuntos contraídos não possuem flexibilidade suficiente na região do caroço para acomodar mudanças radiais consideráveis na função de onda, cálculos DKH usando conjuntos contraídos não relativísticos produzirão resultados pobres [66].

Com isto em mente, desenvolvemos o conjunto de bases QZP-DKH contraído para Rb-Xe, que incorpora mudanças radiais na função de onda devido à contração e expansão relativísticas dos orbitais de caroço e de valência, respectivamente. Os expoentes são os mesmos do conjunto QZP não relativístico. Usamos o mesmo esquema de contração do

conjunto de bases original, isto é, apenas os coeficientes de contração foram reotimizados usando o critério de energia do estado fundamental DKH2 mínima (a estabilidade variacional deste Hamiltoniano para todos os elementos conhecidos foi demonstrada por Brummelhuis e colaboradores [124]). Doravante, este conjunto será denominado QZP-DKH.

4.3 Resultados e discussão

Como os efeitos relativísticos são cruciais para a obtenção de resultados precisos para os elementos da quarta fila, foi usada somente a família XZP-DKH de conjuntos de bases correlacionados para todos os elétrons em combinação com a função de onda CCSD(T). Os conjuntos XZP-DKH contêm os coeficientes de contração modificados e foram projetados para serem usados com o Hamiltoniano DKH. Todos os cálculos moleculares foram realizados com o programa Gaussian 09 [123].

Nos cálculos CCSD(T) não foi incluída a correção de energia de correlação total, mas apenas a parte referente aos orbitais atômicos de valência. Essa aproximação de caroço congelado para a correlação eletrônica reduz significativamente o tempo computacional (principalmente para moléculas contendo elementos da segunda linha em diante) quando métodos altamente precisos [CCSD(T)] juntamente com conjuntos de bases extensos (QZP) são usados. O efeito spin-órbita não foi incluído nos cálculos por estar além do escopo deste trabalho.

Para qualquer composto estudado, cada modelo [CCSD(T)/conjunto de bases] foi usado para determinar a geometria de equilíbrio e, então, a energia de dissociação e a frequência vibracional harmônica foram calculadas.

4.3.1 Energia de Ionização Atômica

Na Tabela 4.1, as energias de ionização CCSD(T) relativísticas [76] juntamente com dados experimentais para alguns átomos da quarta fila são mostradas. As energias de ionização QZP-DKH são subestimadas quando comparadas com dados experimentais relatados na literatura [37,38,125]. Para a maioria dos elementos, o efeito spin-órbita foi removido dos resultados experimentais usando as separações de estrutura fina experimentais, mas, em alguns casos, dados experimentais *J-averaged* foram usados. No todo, os desvios absolutos médios (*Mean Absolute Deviations* - MAD) CCSD(T)/DZP-DKH, TZP-DKH e QZP-DKH em relação às energias de ionização experimentais são (em eV) 1,051, 0,279, e 0,199, respectivamente.

Tabela 4.1. Energia de ionização (em eV) usando CCSD(T) em combinação com os conjuntos de base XZP-DKH.

	DZP-DKH ^a	TZP-DKH ^a	QZP-DKH ^b	Expt. ^c
Sr (¹ S) → Sr ⁺ (² S)	5,485	5,441	5,442	5,692
Pd (¹ S) → Pd ⁺ (² D)	6,291	8,083	8,336	8,500
Ag (² S) → Ag ⁺ (¹ S)	5,772	7,568	7,432	7,576
In (² P) → In ⁺ (¹ S)	4,746	5,845	5,382	5,61
Sn (³ P) → Sn ⁺ (² P)	6,646	7,110	7,193	7,36
Sb (⁴ S) → Sb ⁺ (³ P)	8,719	9,535	9,022	9,17
Te (³ P) → Te ⁺ (⁴ S)	7,715	8,391	8,530	8,82
MAD ^d	1,051	0,279	0,199	-

^aInvestigação presente, conjunto de bases gerado na Ref. [67].

^bInvestigação presente, conjunto de bases gerado neste trabalho [76].

^cRefs. [37,38,125]. Para a maioria dos átomos, o efeito spin-órbita foi removido usando a separação de estrutura fina experimental, mas, em alguns casos, foram usados dados experimentais *J-averaged*.

^dDesvio absoluto médio em relação aos valores experimentais.

Como esperado, existe uma redução sistemática dos MAD com o aumento do tamanho do conjunto de bases, mas indo de TZP-DKH para QZP-DKH a redução ainda é grande, indicando que faz-se necessário o uso de pelo menos um conjunto de qualidade quádrupla zeta para obter energias de ionização atômicas precisas. Conjuntos de qualidade mais alta certamente melhorariam a concordância entre teoria e experimento. Mesmo sabendo que a

correlação do caroço externo ($4s4p$ para os elementos Rb-Xe) é menor que o erro de truncamento de conjunto de bases, ela não pode ser negligenciada em cálculos de energia de ionização atômica (cf. Ref. [38,48,49]). Um estudo sistemático para incluir a correção CV para a correlação eletrônica aos conjuntos XZP e XZP-DKH ($X = D, T$ e Q) para os elementos de Li até Xe está em andamento em nosso grupo de pesquisa.

4.3.2 Constantes Espectroscópicas

As convergências das constantes espectroscópicas CCSD(T) para os estados fundamentais eletrônicos de algumas moléculas contendo pelo menos um elemento da quarta linha com respeito à sequência hierárquica de conjuntos de bases XZP-DKH ($X = D, T$ e Q) estão demonstradas na Tabela 4.2 [76]. D_0 é a diferença entre a soma das energias dos átomos separados e a energia molecular, e difere da energia de dissociação de equilíbrio apenas pela ZPVE.

Um exame na Tabela 4.2 mostra algumas tendências gerais. O presente estudo indica claramente que os valores calculados de r_e , ω_e e D_0 podem exibir uma significativa dependência do conjunto bases, sendo que as maiores diferenças entre resultados obtidos com conjuntos adjacentes ocorrem para DZP-DKH e TZP-DKH. Isso não é surpresa, pois como relatado previamente na literatura, qualquer conjunto de bases de qualidade DZ não funciona bem com o método CCSD(T). Com exceção de uns poucos casos, pode-se verificar que os resultados CCSD(T) aumentam ou diminuem monotonicamente com o aumento do tamanho do conjunto de bases. Isso indica que para uma dada propriedade os resultados estão convergindo para um valor limite. Além disso, como em geral as diferenças entre resultados de constantes espectroscópicas TZP-DKH e QZP-DKH não são muito pequenas, consideramos que a convergência ainda não foi atingida mesmo ao nível QZP-DKH e que

faz-se necessário usar conjuntos maiores (5Z, 6Z, etc.) para estimar limites de CBS confiáveis.

Tabela 4.2. Comprimento de ligação de equilíbrio (r_e em Å), frequência vibracional harmônica (ω_e em cm^{-1}) e energia de dissociação (D_0 em kJ/mol) CCSD(T) para os estados fundamentais de algumas moléculas.

		DZP-DKH ^a	TZP-DKH ^a	QZP-DKH ^b
FRb ($^1\Sigma^+$)	r_e	2,440	2,415	2,412
	ω_e	343,64	369,19	366,38
	D_0	349,759	451,177	466,827
SrH ($^2\Sigma^+$)	r_e	2,198	2,221	2,237
	ω_e	1183,58	1186,26	1172,14
	D_0	117,276	151,755	159,397
YCl ($^1\Sigma^+$)	r_e	2,412	2,447	2,444
	ω_e	395,75	369,49	370,11
	D_0	523,051	524,653	532,32
ZrO ($^1\Sigma^+$)	r_e	1,749	1,741	1,741
	ω_e	982,70	963,18	950,55
	D_0	769,653	736,838	779,857
NbO ($^4\Sigma^-$)	r_e	1,730	1,694	1,694
	ω_e	1065,71	1039,31	1004,94
	D_0	830,730	757,857	733,984
SnSe ($^1\Sigma^+$)	r_e	2,322	2,289	2,309
	ω_e	292,42	322,36	326,36
	D_0	511,847	405,311	453,494
Sn ₂ ($^1\Sigma_g^+$)	r_e	3,191	2,768	2,831
	ω_e	101,11	167,61	173,24
	D_0	109,563	199,954	195,099
Te ₂ ($^3\Sigma^-$)	r_e	2,593	2,546	2,532
	ω_e	238,86	267,75	270,38
	D_0	213,923	269,514	300,840

^aInvestigação presente, conjunto de bases gerados nas Refs. [55,57,67].

^bInvestigação presente, conjunto de bases gerados na Ref. [67] e neste trabalho (elementos da quarta linha) [76].

Para as moléculas diatômicas da quarta linha, entramos em uma região mais problemática da Tabela Periódica. Os resultados são apresentados na Tabela 4.3 [76]. Primeiro, existem poucos dados experimentais confiáveis para serem comparados. Segundo, o efeito do acoplamento spin-órbita é agora tão grande que é duvidoso que a correção para a energia de ligação possa ser obtida por apenas subtraindo a contribuição atômica. Para In₂, existe um efeito de primeira-ordem também no estado fundamental $^3\Pi_u$ [49].

Comparação dos resultados CCSD(T)/QZP-DKH com os experimentais mostram, na maior parte dos casos, erros de tamanho esperado considerando a negligência da correlação CV e erros de conjunto de bases residuais. Exceção parece ser o comprimento de ligação do I_2 , onde o valor experimental é maior por cerca de 0,04 Å. Para os outros compostos, as diferenças entre os comprimentos de ligação QZP-DKH e experimental não excedem 0,02 Å. As frequências vibracionais harmônicas são geralmente maiores que as experimentais (exceto para InCl, onde o erro é de 0,36 cm^{-1}), enquanto que as energias de ligação são menores que as experimentais correspondentes. No último caso, o erro varia de 1 kJ/mol a 19 kJ/mol.

Para InCl e In_2 , cálculos CCSD(T) usando o conjunto de bases relativístico ANO maior {In-Xe: (22s19p13d5f3g)/[10s9p8d5f3g]} reportado na Ref. [49] foram realizados neste trabalho e os resultados exibidos na Tabela 4.3. Pode-se ver que os valores de r_e , ω_e e D_0 obtidos com as duas aproximações estão em ótima concordância.

Exceto para o comprimento de ligação em Sb_2 relatado por Peterson [70,71], o qual parece ser maior por mais que 0,04 Å quando comparado com o experimento, os demais resultados CCSD(T)/cc-pV5Z-DK concordam muito bem com os nossos (cf. Tabela 4.3).

Para IF, ICl, e I_2 , comprimentos de ligação e frequências harmônicas aug-cc-pRV5Z [62] e estimativas dos limites CBS da energia de dissociação obtidos a partir de cálculos CCSD(T) de caroço congelado são comparados com os valores QZP-DKH na Tabela 4.3. Exceto para um par de casos (r_e para I_2 e D_0 para ICl), a concordância entre resultados correspondentes obtidos a partir dessas duas aproximações teóricas é boa. Para I_2 , comparação com os resultados CCSD(T)/cc-pV5Z-DK para todos elétrons [70], os quais são também apresentados na Tabela 4.3, mostra que o comprimento da ligação e a energia de dissociação CCSD(T)/QZP-DKH são menores justamente por 0,055 Å e 0,068 kJ/mol, respectivamente, enquanto que a frequência harmônica é maior por 12,07 cm^{-1} .

Se as correções CV, separação spin-órbita atômica e correções spin-órbita molecular de segunda ordem [62] são adicionados às energias de dissociação QZP-DKH, os resultados finais (270,127; 217,691 e 147,451 kJ/mol) para o IF, ICl e I₂ dão boa concordância com os dados experimentais ($273,088 \pm 3,764$; $207,597 \pm 0,125$ e $148,756 \pm 0,084$ kJ/mol) e teóricos de referência (265,560; 207,848 e 151,808 kJ/mol) reportados na Ref. [62].

Tabela 4.3. Comprimento de ligação de equilíbrio (r_e em Å), frequência vibracional harmônica (ω_e em cm^{-1}) e energia de dissociação (D_0 em kJ/mol) teórico CCSD(T) e experimental para os estados fundamentais de algumas moléculas diatômicas. A separação spin-órbita foi removida a partir das energias de dissociação experimentais.

		InCl ($^1\Sigma^+$)	In ₂ ($^3\Pi_u$)	Sb ₂ ($^1\Sigma_u^+$)	IF ($^1\Sigma^+$)	ICI ($^1\Sigma^+$)	I ₂ ($^1\Sigma_g^+$)
QZP-DKH ^a	r_e	2,407	2,984	2,497	1,897	2,303	2,626
	ω_e	317,03	121,44	276,41	640,89	409,21	232,97
	D_0	445,367	105,551	271,357	293,965	242,365	190,944
Valores teóricos prévios	r_e	2,41 ^b	3,03 ^b	2,5224 ^c	-	-	2,6810 ^c
		-	-	-	1,9110 ^d	2,3235 ^d	2,6728 ^d
	ω_e	315,56 ^b	114,26 ^b	270,72 ^c	-	-	220,9 ^c
		-	-	-	627,3 ^d	393,4 ^d	220,8 ^d
	D_0	441,382 ^b	105,139 ^b	271,38 ^c	-	-	191,012 ^c
		-	-	-	289,82 ^d	232,94 ^d	195,30 ^d
Experimental	r_e	2,4012 ^e	-	2,476 ^f	1,9098 ^g	2,3209 ^g	2,6663 ^f
	ω_e	317,39 ^e	-	269,62 ^f	610,2 ^g	384,29 ^g	214,5 ^f
	D_0	460±8 ^e	109,492 ^e	288,83 ^f	304,97 ^g	241,40 ^g	209,367 ^f

^aInvestigação presente, conjuntos de bases gerados na Ref. [67] e neste trabalho (elementos da quarta linha) [76]. Nos cálculos CCSD(T), a aproximação de caroço congelado para a correlação de elétrons foi usada.

^bInvestigação presente, conjunto de bases gerado na Ref. [49]. Nos cálculos CCSD(T), a aproximação de caroço congelado para a correlação de elétrons foi usada.

^cConjunto de bases cc-pV5Z-DK gerado nas Refs. [70,71]. Nos cálculos CCSD(T), a aproximação de caroço congelado para a correlação de elétrons foi usada.

^dResultados aug-cc-pRV5Z (r_e e ω_e) e CBS (D_0) pegos da Ref. [62]. Nos cálculos CCSD(T), a aproximação de caroço congelado para a correlação de elétrons foi usada.

^eValores experimentais citados nas Refs. [126,127].

^fValores experimentais citados nas Refs. [70,71].

^gValores experimentais citados na Ref. [62].

5 Conjunto de Bases Gaussianas Aumentado para os Átomos Rb e Y-Xe: Aplicações em Cálculos HF, MP2 e DFT de Propriedades Elétricas Moleculares

5.1 Introdução

Conjunto de bases para todos elétrons AQZP para os elementos Rb e Y até Xe foi gerado [77]. Cálculos HF, MP2 e DFT de propriedades elétricas de vários compostos bem como de aglomerados Ag_n ($n \leq 4$) foram realizados e comparados com dados teóricos e experimentais relatados na literatura.

5.2 Funções Difusas para Rb e Y-Xe

Para obter o conjunto AQZP, uma metodologia semelhante àquela apresentada nas Refs. [59,60] foi usada, a saber: funções de simetrias s e p (para Rb) e s , p e d (para Y-Xe) foram adicionadas ao conjunto de bases QZP [76] gerado para os átomos neutros e, então, otimizadas para a energia HF do estado fundamental do ânion. A seguir, uma função de polarização foi adicionada a cada conjunto de polarização d , f , g e h presente no conjunto de bases do átomo neutro e, então, esses expoentes foram otimizados para a energia MP2 de camada aberta restrita do estado fundamental do ânion. Tratamento especial é necessário para alguns átomos cujos ânions não existem. Para Cd e Xe, todos expoentes difusos foram obtidos por interpolação e extrapolação polinomial dos expoentes correspondentes de Y^- até Ag^- e de In^- até I^- , respectivamente. Por outro lado, para Sr, não foi possível construir o conjunto AQZP por extrapolação, visto que sua configuração eletrônica ($Kr 5s^2$) é completamente diferente daquelas dos demais elementos da quarta fila.

Os cálculos acima foram realizados usando a aproximação de caroço congelado para a correlação de elétrons e o programa Gaussian 09 [123]. Através de todos os cálculos, empregamos GTF harmônicas esféricas.

Esse procedimento leva ao conjunto de bases referido como AQZP [77]: (22s18p9d3f2g)/[11s9p5d3f2g] para Rb; (22s16p11d4f3g2h)/[11s7p6d4f3g2h] para Y; (21s16p11d4f3g2h)/[10s7p6d4f3g2h] para Zr; (22s17p11d4f3g2h)/[11s8p6d4f3g2h] para Nb, Pd e In; (22s18p11d4f3g2h)/[11s9p6d4f3g2h] para Mo, Tc, Ag, Cd e Sn-Xe; e (21s18p11d4f3g2h)/[10s9p6d4f3g2h] para Ru e Rh.

5.3 Detalhes Computacionais

Os métodos HF, MP2 e DFT, tal como implementados no código Gaussian 09 [123] foram usados nos cálculos. Nos cálculos DFT, os funcionais BP86 [128,129], B3LYP [130,131], PBE1PBE [132] e CAM-B3LYP [133] foram empregados. Aos níveis de teoria HF, MP2 e DFT, as polarizabilidades de dipolo estáticas foram calculadas analiticamente. Aqui, deve-se mencionar que os métodos acima foram usados juntamente com a sequência hierárquica de conjuntos de bases AXZP ($X = D, T$ e Q) e que efeitos relativísticos não foram incluídos nos cálculos de propriedades elétricas por estarem além do escopo da investigação presente.

Para facilitar a comparação com propriedades elétricas relatadas na literatura, os cálculos foram realizados nas geometrias de equilíbrio seguintes: Rb_2 ($R_{Rb-Rb} = 4,18 \text{ \AA}$), $ZrCl_4$ ($R_{Zr-Cl} = 2,32 \text{ \AA}$, simetria T_d), Ag_2 ($R_{Ag-Ag} = 2,531 \text{ \AA}$), Ag_3 ($R_{Ag-Ag} = 2,64 \text{ \AA}$, $\theta_{AgAgAg} = 71,05^\circ$, simetria C_{2v}), Ag_4 ($R_{Ag-Ag} = 2,75 \text{ \AA}$, diagonal maior = $4,84 \text{ \AA}$, diagonal menor = $2,62 \text{ \AA}$, simetria D_{2h}), ICN ($R_{I-C} = 1,994 \text{ \AA}$ e $R_{C-N} = 1,159 \text{ \AA}$), I_2 ($2,6663 \text{ \AA}$) e $HXeI$ ($R_{Xe-H} = 1,7077 \text{ \AA}$ e $R_{Xe-I} = 3,0577 \text{ \AA}$).

As orientações moleculares foram escolhidas de modo que os eixos cartesianos fossem os eixos principais de $\vec{\alpha}$. Mais especificamente, todas as moléculas foram orientadas com o seus momentos de dipolo permanentes ao longo do eixo z e apontando na direção de z positivo.

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

$$\begin{aligned}\bar{\alpha} &= (\alpha_{zz} + \alpha_{xx} + \alpha_{yy})/3, \\ \Delta\alpha &= (1/2)^{1/2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]^{1/2}.\end{aligned}\quad (5.1)$$

5.4 Resultados e Discussão

Uma seleção de valores de μ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ teórico não-relativístico (estático) e experimental para algumas moléculas contendo pelo menos um elemento da quarta linha bem como para os aglomerados de Ag_n está exibida nas Tabelas 5.1 e 5.2.

Uma breve olhada nas Tabelas 5.1 e 5.2 [77] mostram algumas tendências gerais. O presente estudo indica claramente que os valores calculados de μ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ podem exibir uma dependência do conjunto de bases significativa. Por exemplo, para Rb_2 , a diferença entre as polarizabilidades de dipolo média MP2/ADZP e AQZP chega a 14,3%. Além disso, pode-se verificar que os resultados diminuem ou aumentam monotonicamente com o aumento do tamanho do conjunto de bases. Isto é um indicativo que os resultados estão convergindo para um valor limite de uma determinada propriedade e, conseqüentemente, que os resultados mais precisos reportados neste trabalho foram obtidos com AQZP. Mas, como a diferença entre os resultados de propriedades elétricas ATZP e AQZP correspondentes não é tão pequena, consideramos que a convergência ainda não foi alcançada mesmo ao nível de teoria AQZP e que é necessário usar conjuntos de bases maiores (A5ZP, A6ZP, etc) para tal. Mesmo assim,

consideramos os resultados AQZP confiáveis e, então, eles serão usados daqui por diante. A partir da Tabela 5.1, fica claro que, considerando o efeito de correlação eletrônica, os maiores valores dos momentos de dipolo elétrico ao nível AQZP foram obtidos com o funcional CAM-B3LYP.

Uma análise de efeitos de correlação eletrônica pode ser feita comparando os resultados HF com os MP2 e DFT apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2 [77]. Pode-se ver que a correlação eletrônica tem um efeito não uniforme sobre os valores das propriedades elétricas, isto é, ela pode aumentar ou diminuir o valor HF correspondente. Além disso, como os valores obtidos pelos métodos correlacionados podem diferir significativamente entre si, não é possível tirar qualquer conclusão geral a partir dos resultados de inclusão sistemática dos efeitos de correlação eletrônica e apontar o melhor método correlacionado para realizar tais cálculos. Para tal, comparação com dados teórico e experimental reportados previamente na literatura será feita a partir daqui.

Para Rb₂, devem-se notar as diferenças grandes entre as polarizabilidades de dipolo média HF e as demais. Isto é atribuído a inclusão da correlação eletrônica nos cálculos MP2 e DFT. Por outro lado, para a anisotropia, os valores MP2 são significativamente maiores que os outros. Exceto para PBE1PBE, é evidente que as polarizabilidades de dipolo DFT presentes estão dentro das incertezas experimentais [134], com o B3LYP apresentando o melhor desempenho. Além disso, observamos que os valores AQZP correlacionados para a anisotropia estão no intervalo 333-430 a.u. A diferença entre os resultados B3LYP é atribuída ao uso de conjuntos de bases diferentes e também ao nível de cálculo (todos elétrons [neste trabalho] e pseudopotencial na Ref. [135]).

Poucos estudos têm sido relatados sobre as propriedades elétricas de ZrCl₄. O resultado $\bar{\alpha}$ MP2/[7s4p5d1f/5s4p3d] estático [136] mostra uma diferença pequena (2,3%) quando comparado com MP2/ATZP. É importante notar que o mesmo número de elétrons

(32) foi correlacionado nesses cálculos. Os valores $\bar{\alpha}$ DFT extremos são 97,61 a.u. (CAM-B3LYP) e 103,59 a.u. (BP86).

Tabela 5.1. Comparação de valores teórico (estático) e experimental para μ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ (em a.u.) de Rb₂, ZrCl₄, ICN, I₂ e HXeI.

Molécula	Método	μ			$\bar{\alpha}$			$\Delta\alpha$		
		ADZP ^a	ATZP ^b	AQZP ^c	ADZP ^a	ATZP ^b	AQZP ^c	ADZP ^a	ATZP ^b	AQZP ^c
Rb ₂	HF	0,0	0,0	0,0	705,90	686,88	686,48	367,65	335,95	340,49
	MP2 ^d	0,0	0,0	0,0	646,62	566,30	554,44	461,70	439,05	429,66
	BP86	0,0	0,0	0,0	551,75	553,78	554,99	392,18	390,92	388,64
	B3LYP	0,0	0,0	0,0	529,40	535,00	533,85	367,65	360,97	357,60
	CAM-B3LYP	0,0	0,0	0,0	542,80	547,14	546,09	348,80	346,26	342,57
	PBE1PBE	0,0	0,0	0,0	583,42	584,44	581,88	331,81	339,20	333,99
	B3LYP [135]		–			516,6			366,7	
	Expt. [134]		–			533±40			–	
	ZrCl ₄	HF	0,0	0,0	0,0	84,98	86,82	99,74	0,0	0,0
	MP2 ^d	0,0	0,0	e	94,68	97,34	e	0,0	0,0	e
	BP86	0,0	0,0	0,0	99,63	102,43	103,59	0,0	0,0	0,0
	B3LYP	0,0	0,0	0,0	95,90	98,55	99,74	0,0	0,0	0,0
	CAM-B3LYP	0,0	0,0	0,0	93,68	95,88	97,61	0,0	0,0	0,0
	PBE1PBE	0,0	0,0	0,0	94,65	97,01	98,14	0,0	0,0	0,0
	MP2 [136]		–			99,55			–	
ICN	HF	1,4105	1,3601	1,4603	44,86	45,18	47,25	28,89	27,72	28,28
	MP2 ^d	1,3592	1,2950	1,3877	46,03	45,42	47,42	29,36	28,63	29,07
	BP86	1,3335	1,3013	1,3957	48,00	48,42	50,76	33,74	32,35	33,17
	B3LYP	1,3649	1,3296	1,4374	47,13	47,57	49,55	32,04	30,62	31,42
	CAM-B3LYP	1,3734	1,3353	1,4411	46,21	46,66	48,58	30,79	29,46	30,19
	PBE1PBE	1,3349	1,3015	1,4118	46,27	46,68	48,92	31,84	30,56	31,30
	MP2 [137]		1,3688			48,00			28,96	
	Expt [138]		1,460			–			–	
I ₂	HF	0,0	0,0	0,0	67,26	66,91	69,68	47,67	46,58	44,67
	MP2 ^d	0,0	0,0	0,0	68,42	65,66	68,96	43,10	42,47	41,83
	BP86	0,0	0,0	0,0	68,27	68,49	71,89	41,02	41,07	40,52
	B3LYP	0,0	0,0	0,0	68,04	68,39	71,01	42,87	42,53	41,54
	CAM-B3LYP	0,0	0,0	0,0	67,29	67,58	70,04	44,14	43,65	42,22
	PBE1PBE	0,0	0,0	0,0	66,33	66,54	69,99	42,66	42,44	41,59
	SDQ-MP4 [139]		–			69,33			42,10	
	Expt. [140]		–			69,7±1,8			45,1±2,3	
HXeI	HF	3,3859	3,3731	3,1563	93,24	92,44	90,96	109,99	108,00	100,30
	MP2 ^d	2,6525	2,7368	2,6638	103,62	100,42	97,47	132,78	132,12	118,93
	BP86	2,3039	2,2823	2,2276	94,69	94,70	94,23	107,94	107,16	102,40
	B3LYP	2,4777	2,4600	2,3851	94,85	95,12	94,11	111,22	110,73	105,12
	CAM-B3LYP	2,7980	2,7744	2,6748	94,95	94,89	93,52	113,35	112,13	105,63
	PBE1PBE	2,5860	2,5721	2,4754	92,94	92,61	92,78	110,08	108,63	103,34
	CCSD(T) [141]		2,4584			101,46			119,66	
	B3LYP [141]		2,3857			95,26			103,40	

^aResultados das Refs. [59,60].

^bInvestigação presente, conjunto de bases não relativístico gerado nas Refs. [52,59,77].

^cInvestigação presente, conjunto de bases não relativístico gerado neste trabalho (para Rb e Y-Xe) [77] e na Ref. [61].

^dPara Rb₂, ZrCl₄, ICN, I₂ e HXeI, 38, 32, 26, 34 e 36 elétrons foram correlacionados nos cálculos MP2, respectivamente.

^eDisco rígido cheio.

O momento de dipolo CAM-B3LYP/AQZP para o ICN é 1,4411 a.u. Este valor é cerca de 5% maior que o MP2/[11s9p8d4f/6s4p4d1f/6s4p4d1f] [137]. O valor medido através do efeito Stark de Tyler e Sheridan [138] é 1,460 a.u. Maroulis e Pouchan [137] reportaram valores para a polarizabilidade de dipolo. Listamos na Tabela 5.1 seus valores ao nível de teoria MP2. As diferenças entre os valores $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ MP2 (26 elétrons foram correlacionados) não excedem 1,2%. Exceto para BP86, os outros resultados DFT estão em boa concordância entre si. O momento de dipolo e polarizabilidades HF são superestimados e subestimados, respectivamente.

Para I_2 , resultados experimentais e teóricos são comparados na Tabela 5.1. Os valores MP2/AQZP concordam bem com esforços prévios [139]. Todas polarizabilidades de dipolo teóricas estão dentro das barras de incerteza experimental (limite estático de $\bar{\alpha} = 69,7 \pm 1,8$ a.u.) [140], mas, a melhor concordância foi obtida com PBE1PBE/AQZP. Parece que a teoria prevê $\Delta\alpha$ sistematicamente menor que o único valor experimental disponível [140].

Para HXeI, o efeito da correlação eletrônica diminui o momento de dipolo, enquanto que aumenta a polarizabilidade de dipolo e a anisotropia. Um método altamente preciso foi previamente usado para calcular propriedades elétricas desse composto. Maroulis [141] obteve valores CCSD(T)/[10s9p7d1f/9s8p7d1f/6s3p1d] estáticos de $\mu = 2,4584$, $\bar{\alpha} = 101,46$ e $\Delta\alpha = 119,66$ a.u., cuja concordância com os resultados MP2 relatados neste trabalho é satisfatório para μ e $\bar{\alpha}$ e boa para $\Delta\alpha$. Deve-se notar que, com exceção de μ , os outros resultados DFT tem boa concordância entre si e que a diferença entre os momentos de dipolo elétrico CAM-B3LYP e MP2 é muito pequena (0,4%). Finalmente, os resultados B3LYP computados com os conjuntos de bases AQZP e [10s9p7d1f/9s8p7d1f/6s3p1d] [141] são semelhantes.

A partir da Tabela 5.1, fica claro que os resultados MP2 reportados neste trabalho são muito semelhantes aos correspondentes obtidos por Maroulis e colaboradores, mas os

procedimentos usados para gerar os conjuntos de bases para todos elétrons são diferentes, particularmente para as funções difusas, as quais, para os conjuntos de Maroulis, foram escolhidas de modo a maximizar a polarizabilidade de dipolo média. Assim, esses conjuntos são específicos para cálculos de propriedades elétricas, enquanto que o conjunto de bases AQZP pode ser usado para calcular qualquer propriedade que depende de uma boa descrição da função de onda distante do núcleo, a saber: eletroafinidade, protonafinidade, propriedades elétricas, rotação ótica e ligação de hidrogênio.

Aglomerados são extensivamente estudados por suas características incomuns, propriedades e aplicações promissoras em tecnologias avançadas. Nos últimos anos, polarizabilidades estáticas de átomos e aglomerados livres têm sido extensivamente estudadas teoricamente e experimentalmente (ver, por exemplo, Refs. [73,74] e referências lá contidas). A polarizabilidade estática representa um dos observáveis mais importantes para a compreensão das propriedades elétricas de aglomerados, uma vez que esta é muito sensível a deslocalização de elétrons de valência, bem como a estrutura e forma. Apesar de numerosas investigações em aglomerados metálicos, medidas de polarizabilidade estática estão apenas disponíveis para aglomerados de metais alcalinos tal como sódio, lítio e potássio.

Polarizabilidades de dipolo médias estáticas e anisotropias de aglomerados da prata até o tetrâmero foram calculadas com as geometrias relatadas na Seção 5.3. Os resultados obtidos de $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ são apresentados na Tabela 5.2 [77]. As multiplicidades de spin são singlete para os aglomerados pares e dubletos para os ímpares. Para os sistemas de camada aberta, encontramos alguns problemas realizando cálculos HF e MP2 não restritos com o código Gaussian 09. Esta é a razão que tais resultados não foram apresentados na Tabela.

Tabela 5.2. Comparação de valores teóricos (estáticos) para μ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ (em a.u.) de aglomerados Ag_n ($n \leq 4$).

Molécula	Método	μ			$\bar{\alpha}$			$\Delta\alpha$		
		ADZP ^a	ATZP ^b	AQZP ^c	ADZP ^a	ATZP ^b	AQZP ^c	ADZP ^a	ATZP ^b	AQZP ^c
Ag	BP86	0,0	0,0	0,0	53,36	50,57	55,57	0,0	0,0	0,0
	B3LYP	0,0	0,0	0,0	53,72	52,95	57,80	0,0	0,0	0,0
	CAM-B3LYP	0,0	0,0	0,0	56,95	56,09	61,13	0,0	0,0	0,0
	PBE1PBE	0,0	0,0	0,0	59,80	57,67	63,77	0,0	0,0	0,0
	PW91PW91 [142]					46,23				
Ag ₂	BP86	0,0	0,0	0,0	96,56	92,89	98,77	67,55	62,96	65,05
	B3LYP	0,0	0,0	0,0	95,70	96,07	101,57	65,06	63,71	65,17
	CAM-B3LYP	0,0	0,0	0,0	97,05	98,04	103,72	61,25	60,64	61,93
	PBE1PBE	0,0	0,0	0,0	98,10	98,01	104,30	60,78	61,09	61,35
	PW91PW91 [142]					92,86			85,43	
Ag ₃	BP86	0,2174	0,2508	0,2448	165,80	162,15	171,79	130,27	125,88	133,54
	B3LYP	0,2185	0,2531	0,2376	167,99	168,65	178,17	137,59	133,80	141,62
	CAM-B3LYP	0,1861	0,2032	0,1958	180,14	179,32	188,65	165,43	155,54	163,04
	PBE1PBE	0,1828	0,2086	0,1948	181,38	178,07	190,73	160,83	149,79	161,62
	PW91PW91 [142]		0,2282			159,13			145,97	
Ag ₄	BP86	0,0	0,0	0,0	198,37	194,67	203,88	184,31	180,90	188,32
	B3LYP	0,0	0,0	0,0	197,06	198,65	207,82	183,44	182,75	190,13
	CAM-B3LYP	0,0	0,0	0,0	196,58	199,46	208,52	178,01	178,05	184,91
	PBE1PBE	0,0	0,0	0,0	201,22	200,60	212,04	183,44	180,65	189,41
	PW91PW91 [142]					193,00			211,36	

^aInvestigação presente, conjunto de bases gerado nas Refs. [59,60].

^bInvestigação presente, conjunto de bases gerado nas Refs. [59,77]

^cInvestigação presente, conjunto de bases gerado neste trabalho [77].

Como mostra a Tabela 5.2, indo do átomo para o tetrâmero, a polarizabilidade média estática de aglomerados de prata aumenta monotonicamente apresentando a proporcionalidade esperada com n . Pode-se verificar que $\bar{\alpha}/n$ oscila indo de Ag para Ag₄. As anisotropias calculadas para Ag_n ($n \leq 4$) aumentam do dímero para o tetrâmero. Semelhante a polarizabilidade de dipolo média calculada, um valor máximo para a anisotropia foi encontrado no tetrâmero. A partir desses dados e das topologias dos aglomerados de prata, é evidente que a anisotropia está diretamente relacionada com a estrutura do aglomerado particular. De fato, para aglomerados planares ela aumenta com o aumento do número de átomos de prata.

Em primeiro lugar, deve-se notar que as menores e maiores polarizabilidades médias foram sempre obtidas com BP86 e PBE1PBE, respectivamente, e que a diferença entre os valores extremos pode atingir 13% para aglomerados ímpares. Por outro lado, a dependência

do conjunto de bases é reduzida para menos da metade deste valor. Isso mostra que há uma dependência forte entre o funcional usado e a polarizabilidade. Considerando a anisotropia, o que ocorre não é tão diferente. Então, é necessária uma análise mais profunda para decidir qual funcional é mais apropriado em tais casos.

Para o átomo Ag, todos valores DFT reportados neste trabalho sobrestimam a polarizabilidade de dipolo experimental de 53,31 a.u., mas, o valor BP86/AQZP é apenas 4% maior. O oposto ocorre com o valor (46,23 a.u.) [142] obtido a partir do funcional PW91PW91 em conjunção com um GBS finito. Por outro lado, o procedimento PW91PW91/AQZP dá 56,68 a.u., que está mais próximo do valor experimental. Isso mostra que o conjunto de bases usado na Ref. [142] subestima polarizabilidades de aglomerados de prata.

Para os demais aglomerados de prata, deve-se notar que os valores $\bar{\alpha}$ DFT/AQZP são pelo menos 5% maiores que os correspondentes avaliados por Pereiro e Baldomir [142]. Para $\Delta\alpha$, principalmente para Ag₂, existe discordância com o resultado relatado na Ref. [142]. Acreditamos que nossos resultados são mais confiáveis porque o conjunto de bases usado neste trabalho é maior.

6 Conclusões

Neste trabalho, apresentamos conjuntos de bases segmentados para todos elétrons de qualidade quádrupla zeta de valência para os elementos Rb-Xe [76].

A escolha das funções de polarização d, f, g e h foi feita a partir de cálculos atômicos correlacionados. Para ser usado com o Hamiltoniano DKH de um elétron, o conjunto QZP foi recontraído de modo que os efeitos relativísticos fossem incorporados nos coeficientes de contração. Esses conjuntos em conjunção com XZP [54,56] e XZP-DKH [55,57] ($X = D$ e T) formam, respectivamente, sequências hierárquicas de conjuntos de bases não relativístico e relativístico capazes de reduzir sistematicamente o erro de truncamento de conjunto de bases.

Podemos tirar algumas conclusões específicas de nossos resultados:

- Do estudo de convergência de energia de ionização atômica e de constantes espectroscópicas moleculares em função da qualidade do conjunto de bases, verifica-se que em geral os resultados CCSD(T) apresentam um comportamento monotônico, crescente ou decrescente, com o aumento da qualidade.
- Após uma comparação criteriosa com dados experimentais e teóricos de referência, estamos certos que um alto nível de precisão pode ser atingido com a adição da correlação CV aos resultados de comprimento de ligação, energia de dissociação e frequência vibracional harmônica QZP-DKH.
- Nosso conjunto QZP-DKH mostrou ser tão preciso quanto o conjunto ANO relativístico maior publicado previamente na literatura [49].

A partir da adição de funções difusas ao conjunto QZP para Rb e Y-Xe, desenvolvemos o conjunto AQZP [77] com o objetivo de reduzir o erro de truncamento de

conjunto de bases. Esse conjunto oferece a vantagem de boa precisão e flexibilidade com poucas primitivas.

A partir dos nossos resultados, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

- Para todos compostos estudados, os resultados de propriedades elétricas estáticas mostram dependências moderada com o conjunto de bases e forte com a correlação eletrônica.
- Convergências de resultados de propriedades elétricas como uma função do tamanho do conjunto de bases foram estudadas. Verifica-se que os valores HF, MP2, BP86, B3LYP, CAM-B3LYP e PBE1PBE diminuem ou aumentam monotonicamente com o aumento do conjunto de bases. Isto significa que os resultados estão convergindo para um valor limite de uma propriedade determinada e que os resultados mais precisos reportados neste trabalho foram obtidos com o conjunto AQZP.
- Após extensiva comparação com resultados MP2 publicados previamente na literatura, temos certeza que o conjunto AQZP pode atingir precisão comparável àquela de conjuntos de bases para todos os elétrons específicos [136,137,143–146] para realizar cálculos de propriedades elétricas.
- Para Rb_2 , verificamos que o número de elétrons correlacionados desempenham um papel importante em resultados MP2 e que é necessário considerar o efeito da correlação CV para produzir valores confiáveis. Como o custo computacional dessa espécie de cálculo torna-se proibitivo em estudos, por exemplo, de propriedades elétricas em aglomerados de metais alcalinos de tamanho moderado, acreditamos que a melhor alternativa é a DFT.
- O CAM-B3LYP mostrou ser uma boa opção para calcular momento de dipolo elétrico, mas, para polarizabilidades, PBE1PBE parece ter melhor desempenho.

- Finalmente, verifica-se que o conjunto de bases usado na Ref. [142] subestima polarizabilidades de aglomerados de prata e que os resultados AQZP relatados neste trabalho mostraram ser mais confiáveis.

Aqui, deve-se ressaltar que participei da geração dos conjuntos de bases 6ZP e 6ZP-DKH [147] para os elementos de H até Ar, o qual não foi incluído nesta tese de doutorado.

O conjunto completo dos parâmetros s , p , d , f , g e h dos conjuntos de bases reportados nesta tese está disponível em: <http://www.cce.ufes.br/qcgv/pub/>.

Referências Bibliográficas

- [1] E. Schrödinger, *Annalen Der Physik* **384**, 361 (1926).
- [2] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 89 (2008).
- [3] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 111 (2008).
- [4] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 426 (2008).
- [5] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **25**, 310 (2008).
- [6] V. Fock, *Zeitschrift Für Physik* **61**, 126 (1930).
- [7] J. C. Slater, *Physical Review* **35**, 210 (1930).
- [8] C. Roothaan, *Reviews of Modern Physics* **23**, 69 (1951).
- [9] S. F. Boys, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **200**, 542 (1950).
- [10] S. Huzinaga and M. Klobukowski, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **167**, 1 (1988).
- [11] W. H. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, and J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (Wiley-Blackwell, New York, 1986).
- [12] J. R. Mohallem, R. M. Dreizler, and M. Trsic, *International Journal of Quantum Chemistry* **30**, 45 (1986).
- [13] E. V. R. de Castro and F. E. Jorge, *The Journal of Chemical Physics* **108**, 5225 (1998).
- [14] S. Huzinaga, *Approximative Atomic Functions II* (Edmonton, Alberta, 1971).
- [15] J. Kobus, D. Moncrieff, and S. Wilson, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **27**, 5139 (1994).
- [16] T. Koga and A. J. Thakkar, *Theoretica Chimica Acta* **85**, 391 (1993).
- [17] F. Jensen, *The Journal of Chemical Physics* **115**, 9113 (2001).
- [18] F. Weigend, F. Furche, and R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **119**, 12753 (2003).

- [19] D. Hill and J. Wheeler, *Physical Review* **89**, 1102 (1953).
- [20] F. E. Jorge and E. V. R. de Castro, *Chemical Physics Letters* **302**, 454 (1999).
- [21] E. V. R. de Castro, F. E. Jorge, and J. C. Pinheiro, *Chemical Physics* **243**, 1 (1999).
- [22] A. Canal Neto, F. E. Jorge, and M. De Castro, *International Journal of Quantum Chemistry* **88**, 252 (2002).
- [23] R. Centoducatte, F. E. Jorge, and E. V. R. de Castro, *International Journal of Quantum Chemistry* **82**, 126 (2001).
- [24] P. R. Librelon and F. E. Jorge, *International Journal of Quantum Chemistry* **95**, 190 (2003).
- [25] J. C. Pinheiro, F. E. Jorge, and E. V. R. DE CASTRO, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **491**, 81 (1999).
- [26] J. C. Pinheiro, F. E. Jorge, and E. V. R. de Castro, *International Journal of Quantum Chemistry* **78**, 15 (2000).
- [27] J. M. Pires and F. E. Jorge, *International Journal of Quantum Chemistry* **95**, 144 (2003).
- [28] F. E. Jorge, R. Centoducatte, and E. V. R. de Castro, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **103**, 477 (2000).
- [29] E. R. Davidson and D. Feller, *Chemical Reviews* **86**, 681 (1986).
- [30] A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **97**, 2571 (1992).
- [31] M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley, *The Journal of Chemical Physics* **80**, 3265 (1984).
- [32] T. H. Dunning, *The Journal of Chemical Physics* **90**, 1007 (1989).
- [33] D. E. Woon and T. H. Dunning, *The Journal of Chemical Physics* **98**, 1358 (1993).
- [34] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **100**, 5829 (1994).
- [35] J. Almlöf and P. R. Taylor, *The Journal of Chemical Physics* **86**, 4070 (1987).
- [36] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, and T. H. Dunning, *The Journal of Chemical Physics* **110**, 7667 (1999).
- [37] N. B. Balabanov and K. A. Peterson, *The Journal of Chemical Physics* **123**, 64107 (2005).

- [38] B. O. Roos, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, *The Journal of Physical Chemistry A* **109**, 6575 (2005).
- [39] V. Kellö and A. J. Sadlej, *Theoretica Chimica Acta* **91**, 353 (1995).
- [40] A. Baranowska, M. Siedlecka, and A. J. Sadlej, *Theoretical Chemistry Accounts* **118**, 959 (2007).
- [41] T. Koga, H. Aoki, J. M. G. de la Vega, and H. Tatewaki, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **96**, 248 (1997).
- [42] D. P. Chong, *Molecular Physics* **103**, 749 (2005).
- [43] C. W. Bauschlicher and P. R. Taylor, *Theoretica Chimica Acta* **86**, 13 (1993).
- [44] C. W. Bauschlicher, *Theoretica Chimica Acta* **92**, 183 (1995).
- [45] A. Ricca and C. W. Bauschlicher Jr, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **106**, 314 (2001).
- [46] F. Weigend and R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP* **7**, 3297 (2005).
- [47] M. Pitoňák, P. Neogrady, V. Kellö, and M. Urban, *Molecular Physics* **104**, 2277 (2006).
- [48] V. Veryazov, P.-O. Widmark, and B. O. Roos, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **111**, 345 (2004).
- [49] B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, *The Journal of Physical Chemistry A* **108**, 2851 (2004).
- [50] F. Jensen, *The Journal of Chemical Physics* **116**, 7372 (2002).
- [51] F. Jensen, *The Journal of Chemical Physics* **116**, 3502 (2002).
- [52] A. Canal Neto, E. P. Muniz, R. Centoducatte, and F. E. Jorge, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **718**, 219 (2005).
- [53] P. L. Barbieri, P. A. Fantin, and F. E. Jorge, *Molecular Physics* **104**, 2945 (2006).
- [54] G. G. Camiletti, S. F. Machado, and F. E. Jorge, *Journal of Computational Chemistry* **29**, 2434 (2008).
- [55] C. L. Barros, P. J. P. de Oliveira, F. E. Jorge, A. Canal Neto, and M. Campos, *Molecular Physics* **108**, 1965 (2010).
- [56] S. F. Machado, G. G. Camiletti, A. C. Neto, F. E. Jorge, and R. S. Jorge, *Molecular Physics* **107**, 1713 (2009).

- [57] C. T. Campos and F. E. Jorge, *Molecular Physics* **111**, 167 (2013).
- [58] P. J. P. de Oliveira and F. E. Jorge, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **41**, 145101 (2008).
- [59] G. G. Camiletti, A. Canal Neto, F. E. Jorge, and S. F. Machado, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **910**, 122 (2009).
- [60] P. J. P. de Oliveira, C. L. Barros, F. E. Jorge, A. Canal Neto, and M. Campos, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **948**, 43 (2010).
- [61] P. A. Fantin, P. L. Barbieri, A. Canal Neto, and F. E. Jorge, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **810**, 103 (2007).
- [62] D. Feller, K. A. Peterson, W. A. de Jong, and D. A. Dixon, *The Journal of Chemical Physics* **118**, 3510 (2003).
- [63] M. Douglas and N. M. Kroll, *Annals of Physics* **82**, 89 (1974).
- [64] B. Hess, *Physical Review A* **32**, 756 (1985).
- [65] B. Hess, *Physical Review A* **33**, 3742 (1986).
- [66] W. A. de Jong, R. J. Harrison, and D. A. Dixon, *The Journal of Chemical Physics* **114**, 48 (2001).
- [67] F. E. Jorge, A. Canal Neto, G. G. Camiletti, and S. F. Machado, *The Journal of Chemical Physics* **130**, 064108 (2009).
- [68] K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, and H. Stoll, *The Journal of Chemical Physics* **126**, 124101 (2007).
- [69] D. Figgen, K. A. Peterson, and H. Stoll, *The Journal of Chemical Physics* **128**, 034110 (2008).
- [70] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, and M. Dolg, *The Journal of Chemical Physics* **119**, 11113 (2003).
- [71] K. A. Peterson, *The Journal of Chemical Physics* **119**, 11099 (2003).
- [72] G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, and S. F. Vyboishchikov, in *Reviews in Computational Chemistry*, edited by K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 1996), pp. 63–144.
- [73] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters (Springer Series in Materials Science Vol. 25)* (Springer, Berlin, 1995).
- [74] K. D. Bonin and V. V. Kresin, *Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules and Clusters* (World Scientific Publishing, Singapore, 1997), p. 272.

- [75] G. Maroulis, in *Reviews of Modern Quantum Chemistry* (World Scientific Publishing Company, 2002), pp. 320–339.
- [76] G. A. Ceolin, R. C. Berrêdo, and F. E. Jorge, *Theoretical Chemistry Accounts* **132**, 1339 (2013).
- [77] L. S. C. Martins, F. A. L. de Souza, G. A. Ceolin, F. E. Jorge, R. C. de Berrêdo, and C. T. Campos, *Computational and Theoretical Chemistry*, Accepted for Publication (2013).
- [78] P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed. (OUP Oxford, Oxford, 2010), p. 560.
- [79] J. A. Pople and R. K. Nesbet, *The Journal of Chemical Physics* **22**, 571 (1954).
- [80] G. G. Hall, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **205**, 541 (1951).
- [81] C. Møller and M. S. Plesset, *Physical Review* **46**, 618 (1934).
- [82] J. A. Pople, J. S. Binkley, and R. Seeger, *International Journal of Quantum Chemistry* **10**, 1 (1976).
- [83] D. M. Hirst, *A Computational Approach to Chemistry* (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990), p. 444.
- [84] S. Wilson, *Electron Correlation in Molecules* (Clarendon Press, Oxford, 1984), p. 281.
- [85] F. Coester, *Nuclear Physics* **7**, 421 (1958).
- [86] F. Coester and H. Kümmel, *Nuclear Physics* **17**, 477 (1960).
- [87] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 6th ed. (Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA, 2008), p. 768.
- [88] P. Čársky and M. Urban, *Ab Initio Calculations: Methods and Applications in Chemistry. Lectures Notes in Chemistry*. (Springer-Verlag, New York & Berlin, 1980).
- [89] S. Borman, *Chemical & Engineering News* **68**, 22 (1990).
- [90] T. Ziegler, *Chemical Reviews* **91**, 651 (1991).
- [91] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [92] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [93] P. Pyykkö, G. H. F. Diercksen, F. Müller-Plathe, and L. Laaksonen, *Chemical Physics Letters* **134**, 575 (1987).
- [94] P. Pyykkö, D. Sundholm, and L. Laaksonen, *Molecular Physics* **60**, 597 (1987).

- [95] G. Jansen and B. Hess, *Physical Review A* **39**, 6016 (1989).
- [96] C. B. Kellogg, *An Introduction to Relativistic Electronic Structure Theory in Quantum Chemistry* (Center for Computational Quantum Chemistry, University of Georgia, Athens, GA, Athens, 1996), p. 64.
- [97] V. Kellö, A. J. Sadlej, and B. A. Hess, *The Journal of Chemical Physics* **105**, 1995 (1996).
- [98] C. L. Collins, K. G. Dyall, and H. F. Schaefer, *The Journal of Chemical Physics* **102**, 2024 (1995).
- [99] S. Huzinaga, *The Journal of Chemical Physics* **42**, 1293 (1965).
- [100] T. H. Dunning, *The Journal of Chemical Physics* **53**, 2823 (1970).
- [101] P. E. Cade and W. M. Huo, *The Journal of Chemical Physics* **47**, 614 (1967).
- [102] K. Ruedenberg, R. C. Raffenetti, and R. D. Bardo, *Energy, Structure and Reactivity. Proceedings of the 1972 Boulder Summer Research Conference on Theoretical Chemistry* (Wiley, New York, 1973), pp. 164–169.
- [103] C. M. Reeves, *The Journal of Chemical Physics* **39**, 1 (1963).
- [104] R. C. Raffenetti and K. Ruedenberg, *The Journal of Chemical Physics* **59**, 5978 (1973).
- [105] G. H. F. Diercksen, N. E. Gruener, and J. Steuerwald, *Methods in Computational Molecular Physics* (D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1983), pp. 335–350.
- [106] D. M. Silver and S. Wilson, *The Journal of Chemical Physics* **69**, 3787 (1978).
- [107] D. M. Silver, S. Wilson, and W. C. Nieuwpoort, *International Journal of Quantum Chemistry* **14**, 635 (1978).
- [108] S. Huzinaga and M. Klobukowski, *Chemical Physics Letters* **120**, 509 (1985).
- [109] H. Partridge, *The Journal of Chemical Physics* **87**, 6643 (1987).
- [110] H. Partridge, *The Journal of Chemical Physics* **90**, 1043 (1989).
- [111] A. B. F. da Silva and M. Trsic, *Canadian Journal of Chemistry* **74**, 1526 (1996).
- [112] F. . Jorge and R. . Martins, *Chemical Physics* **233**, 1 (1998).
- [113] F. E. Jorge and P. A. Fantin, *Chemical Physics* **249**, 105 (1999).
- [114] F. . Jorge and M. . Franco, *Chemical Physics* **253**, 21 (2000).

- [115] F. E. Jorge and E. P. Muniz, *International Journal of Quantum Chemistry* **71**, 307 (1999).
- [116] F. . Jorge and H. . Aboul Hosn, *Chemical Physics* **264**, 255 (2001).
- [117] R. Custodio and J. D. Goddard, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **281**, 75 (1993).
- [118] R. Custodio, M. Giordan, N. H. Morgon, and J. D. Goddard, *International Journal of Quantum Chemistry* **42**, 411 (1992).
- [119] R. Custodio, J. D. Goddard, M. Giordan, and N. H. Morgon, *Canadian Journal of Chemistry* **70**, 580 (1992).
- [120] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, and T. L. Windus, *The Journal of Chemical Physics* **109**, 1223 (1998).
- [121] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, and L. A. Curtiss, *Journal of Computational Chemistry* **22**, 976 (2001).
- [122] S. J. Chakravorty, G. Corongiu, J. R. Flores, V. Sonnad, E. Clementi, V. Carravetta, and I. Cacelli, *Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTECC-89*. (ESCOM, Leiden, 1989).
- [123] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, (2009).
- [124] R. Brummelhuis, H. Siedentop, and E. Stockmeyer, *Documenta Mathematica* **7**, 167 (2002).
- [125] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels as Derived from the Analyses of Optical Spectra. NSRDS-NBS 35* (U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1971).
- [126] D. R. Lide, editor, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th ed. (CRC Press, London, 1994), p. 2531.
- [127] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, 1th ed. (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979), p. 716.

- [128] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [129] J. Perdew, *Physical Review B* **33**, 8822 (1986).
- [130] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **98**, 5648 (1993).
- [131] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Physical Review B* **37**, 785 (1988).
- [132] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996).
- [133] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, *Chemical Physics Letters* **393**, 51 (2004).
- [134] V. Tarnovsky, M. Bunimovicz, L. Vušković, B. Stumpf, and B. Bederson, *The Journal of Chemical Physics* **98**, 3894 (1993).
- [135] I. S. Lim, P. Schwerdtfeger, T. Söhnel, and H. Stoll, *The Journal of Chemical Physics* **122**, 134307 (2005).
- [136] U. Hohm and G. Maroulis, *The Journal of Chemical Physics* **124**, 124312 (2006).
- [137] G. Maroulis and C. Pouchan, *Chemical Physics* **215**, 67 (1997).
- [138] J. K. Tyler and J. Sheridan, *Transactions of the Faraday Society* **59**, 2661 (1963).
- [139] G. Maroulis and A. J. Thakkar, *Molecular Physics* **73**, 1235 (1991).
- [140] G. Maroulis, C. Makris, U. Hohm, and D. Goebel, *The Journal of Physical Chemistry A* **101**, 953 (1997).
- [141] G. Maroulis, *The Journal of Chemical Physics* **129**, 044314 (2008).
- [142] M. Pereiro and D. Baldomir, *Physical Review A* **75**, 033202 (2007).
- [143] A. Chrissanthopoulos and G. Maroulis, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **34**, 121 (2001).
- [144] G. Maroulis and P. Karamanis, *Chemical Physics* **269**, 137 (2001).
- [145] U. Hohm, D. Goebel, P. Karamanis, and G. Maroulis, *The Journal of Physical Chemistry A* **102**, 1237 (1998).
- [146] D. Xenides and G. Maroulis, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **39**, 3629 (2006).
- [147] C. T. Campos, G. A. Ceolin, A. Canal Neto, F. E. Jorge, and F. N. N. Pansini, *Chemical Physics Letters* **516**, 125 (2011).