

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

Conjuntos de Bases Gaussianas Segmentados para Todos os
Elétrons para os Elementos de Cs até Rn e de Th até Lr

Lucas Sousa Carvalho Martins

Vitória, 2017

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

Conjuntos de Bases Gaussianas Segmentados para Todos os Elétrons para os Elementos de Cs até Rn e de Th até Lr

Lucas Sousa Carvalho Martins

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, 2017

Dedicatória

Aos meus avós:

Adelino de Franco Carvalho e

Rosane de Sousa Carvalho.

E aos que infelizmente não viveram
para ver a realização desta conquista:

Amaro Frade Martins (*in memoriam*) e

Odalea de Aguiar Martins (*in memoriam*).

Agradecimentos

A Deus, por tudo prover.

Aos meus pais, Elias e Rosemary, pela educação que me legaram, e por todo apoio prestado, carinho e dedicação ao longo todos esses anos de estudo.

À minha irmã, Vanessa, pelo carinho e amizade, e por estar sempre torcendo pelas minhas conquistas.

À minha namorada, Djane, por todo carinho e companheirismo, também pelo apoio e ajuda que me prestou neste período, incluindo a vez em que me serviu de escrevente.

Ao prof. Dr. Francisco Elias Jorge pela confiança, pela oportunidade que me deu de trabalhar e por compartilhar comigo, ao longo destes seis anos, um pouco de sua vasta experiência.

Aos demais membros do grupo de pesquisa, pela amizade e apoio.

Ao CNPq, Capes e Fapes, pelo suporte financeiro.

Sumário

Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas	viii
Resumo	x
Abstract	xii
1 Introdução	1
2 Métodos Teóricos	9
2.1 Introdução	9
2.2 Definição do Problema	10
2.3 A Aproximação Hartree-Fock	13
2.4 Variantes da Teoria Hartree-Fock	18
2.4.1 Hartree-Fock Não Restrito	19
2.4.2 Hartree-Fock Restrito	21
2.4.3 Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta	22
2.5 O Formalismo Hartree-Fock-Roothaan	24
2.6 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset	27
2.7 Teoria do Funcional da Densidade	31
2.7.1 Princípios Básicos da Teoria	32
2.7.2 Aproximações para o Funcional de Troca-Correlação	34
2.8 Teoria Douglas-Kroll-Hess	37
3 Conjuntos de Funções de Base	42
3.1 Introdução	42
3.2 Funções Tipo Gaussianas	43
3.3 Contração de Conjuntos de Bases	45
3.4 Classificação de Conjuntos de Bases	49
3.4.1 Qualidade X-Zeta de Valência	49
3.4.2 Funções de Polarização	50
3.4.3 Funções Difusas	51
3.5 Bases Igualmente e Bem Temperadas	52
3.6 O Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado	53

4	Conjuntos de Bases Segmentados para Todos os Elétrons de Qualidade Tripla Zeta de Valência para os Elementos da Quinta Fila	56
4.1	Introdução	56
4.2	Determinação dos Conjuntos de Bases	57
4.3	Conjunto de Bases Tripla Zeta de Valência para Cs–La e Hf–Rn	57
4.4	Funções de polarização para Cs–La e Hf–Rn	59
4.5	Funções difusas para Cs–La e Hf–Rn	60
4.6	Conjunto de bases Douglas-Kroll-Hess para Cs–La e Hf–Rn	61
4.7	Resultados e Discussão	62
4.7.1	Energia de ionização	62
4.7.2	Constantes espectroscópicas	64
5	Conjuntos de Bases Segmentados para Todos os Elétrons de Qualidade Dupla Zeta de Valência para os Lantanídeos	71
5.1	Introdução	71
5.2	Determinação dos conjuntos de bases	72
5.2.1	Conjunto de bases dupla zeta de valência para Ce–Lu	72
5.2.2	Funções de polarização para Ce–Lu	73
5.2.3	Conjunto de bases Douglas-Kroll-Hess para Ce–Lu	74
5.3	Resultados e discussão	75
5.3.1	Cálculos atômicos	75
5.3.2	Parâmetros geométricos	78
5.3.3	Energia de atomização	81
6	Conjuntos de Bases Segmentados para Todos os Elétrons de Qualidade Dupla Zeta de Valência para os Actinídeos	83
6.1	Introdução	83
6.2	Determinação dos conjuntos de bases	84
6.2.1	Conjunto de bases dupla zeta de valência para Th–Lr	84
6.2.2	Funções de polarização para Th–Lr	85
6.2.3	Conjunto de bases Douglas-Kroll-Hess para Th–Lr	86
6.3	Resultados e discussão	87
6.3.1	Parâmetros geométricos	87
6.3.2	Análise populacional de Mulliken	90
6.3.3	Energia de dissociação da ligação	91
7	Conclusão	93
	Referências Bibliográficas	97

Lista de Figuras

3.1	Comportamentos radiais do orbital $1s$ do hidrogênio utilizando STF e GTF simples e o conjunto de bases STO-3G.	47
6.1	Comprimentos de ligação DKH2-B3LYP/DZP-DKH de AnCl_3 e raios iônicos de An^{3+}	89

Lista de Tabelas

4.1	Energias de ionização (em eV).	63
4.2	Comprimentos de ligação (r_e em Å), frequências vibracionais harmônicas (ω_e em cm^{-1}) e energias de ligação (D_e em eV) teóricos e experimentais para os estados fundamentais de algumas diatômicas.	65
5.1	Energias totais HF do estado fundamental em Hartree (sinal invertido) para Ce–Lu.	73
5.2	Primeiras energias de ionização (em eV) dos lantanídeos.	76
5.3	Segunda e terceira energias de ionização (em eV) dos lantanídeos.	77
5.4	Comprimentos de ligação de equilíbrio (Å) dos trifluoretos de lantanídeos.	79
5.5	Energias de atomização de equilíbrio teóricas e valores experimentais dos trifluoretos de lantanídeos. Todos os valores estão em eV.	82
6.1	Energias HF totais do estado fundamental em Hartree (sinal invertido) para Th–Lr.	85
6.2	Parâmetros geométricos otimizados (r_e em Å e θ_e em graus) para os tricloreto- retos de actinídeos.	88
6.3	Análise populacional de Mulliken dos tricloreto- retos dos actinídeos a partir de cálculos DKH2-B3LYP/DZP-DKH.	91

Lista de Abreviaturas

ANO	<i>Atomic natural orbital</i>
AO	<i>Atomic orbital</i>
AXZP (X = D and T)	<i>Augmented basis set of X-zeta valence quality plus polarization functions (X= double and triple)</i>
BDE	<i>Bond dissociation energy</i>
BSSE	<i>Basis set superposition error</i>
CBS	<i>Complete basis set</i>
CC	<i>Coupled-Cluster</i>
cc-pVXZ	<i>Correlation consistent polarized valence basis sets of X-zeta quality</i>
CCSD(T)	<i>Coupled-Cluster with single, double and perturbative triple excitations</i>
CGTO	<i>Contracted Gaussian-type orbital</i>
DFT	<i>Density functional theory</i>
DKH	<i>Douglas-Kroll-Hess</i>
ECP	<i>Effective core potential</i>
GBS	<i>Gaussian basis set</i>
GCHF	<i>Generator coordinate Hartree-Fock</i>
GGA	<i>Generalized gradient approximation</i>
GHF	<i>General Hartree-Fock</i>
GTF	<i>Gaussian-type function</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HFR	<i>Hartree-Fock-Roothaan</i>
IE _n	<i>nth ionization energy</i>
IGCHF	<i>Improved generator coordinate Hartree-Fock</i>
LCAO	<i>Linear combination of atomic orbitals</i>

LDA	<i>Local density approximation</i>
MAD	<i>Mean absolute deviation</i>
MO	<i>Molecular orbital</i>
MP2	<i>Second order Møller-Plesset perturbation theory</i>
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
ROHF	<i>Restricted open-shell Hartree-Fock</i>
ROMP2	<i>Restricted open-shell second order Møller-Plesset perturbation theory</i>
SARC	<i>Segmented all-electron relativistically contracted</i>
SCF	<i>Self-consistent field</i>
SO	<i>Spin-orbit</i>
STF	<i>Slater-type function</i>
UGBS	<i>Universal gaussian basis set</i>
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
XZP (X = D and T)	<i>Basis set of X-zeta valence quality plus polarization functions (X= double and triple)</i>
XZP-DKH (X = D and T)	<i>Relativistic basis set of X-zeta valence quality plus polarization functions (X= double and triple)</i>
ZORA	<i>Zeroth-order regular approximation</i>

Resumo

Conjunto de bases Gaussianas contraído para todos os elétrons de qualidade tripla zeta de valência mais funções de polarização (TZP) para os elementos Cs, Ba, La e de Hf até Rn foi apresentado. Conjunto de bases Douglas-Kroll-Hess (DKH) para os elementos da quinta fila também foi reportado. Recontraímos os conjunto de bases original TZP, *i.e.*, os valores dos coeficientes de contração foram reotimizados usando o Hamiltoniano DKH de segunda ordem. Por adição de funções difusas (simetrias s, p, d, f e g), que foram otimizadas para os estados fundamentais dos ânions, um conjunto de bases TZP aumentado foi construído. Usando o funcional de três parâmetros de Becke (troca) e de Lee, Yang e Parr (correlação) (B3LYP), o desempenho do conjunto de bases TZP foi avaliado via predição de energia de ionização atômica bem como constantes espectroscópicas de alguns compostos.

Conjuntos de bases para todos os elétrons de contração segmentada de qualidade dupla zeta de valência mais funções de polarização (DZP) para os elementos de Ce até Lu também foram gerados para serem usados com os Hamiltonianos não relativístico e DKH. Ao nível B3LYP, as energias de ionização atômicas, os comprimentos de ligação de equilíbrio, e as energias de atomização DZP-DKH dos trifluoretos de lantanídeos foram calculadas e comparadas com dados teóricos de referência e experimentais reportados na literatura.

Finalmente, para os actinídeos, dois conjuntos de bases para todos os elétrons de contração segmentada DZP foram desenvolvidos. Um deles deve ser usado com o Hamiltoniano não relativístico, enquanto o outro com o Hamiltoniano DKH. Para os tricloreto de actinídeos, parâmetros geométricos, cargas atômicas dos actinídeos e populações para

os orbitais de valência dos actinídeos foram calculados usando o funcional B3LYP em conjunção com o conjunto de bases DZP-DKH. Para UCl_3 e UF_3 , energias de dissociação também foram reportadas. Comparação com valores teóricos de referência e experimentais encontrados na literatura foi realizada.

Verifica-se que o desempenho dos conjuntos de bases relativísticos compactos gerados neste trabalho são regulares, eficientes e confiáveis. Eles são extremamente úteis em cálculos de propriedades moleculares que necessitam de considerar explicitamente os elétrons do caroço.

Abstract

All-electron contracted Gaussian basis set of triple zeta valence quality plus polarization functions (TZP) for the elements Cs, Ba, La, and from Hf to Rn is presented. Douglas-Kroll-Hess (DKH) basis set for fifth-row elements is also reported. We have re-contracted the original TZP basis set, i.e., the values of the contraction coefficients are re-optimized using the second-order DKH Hamiltonian. By addition of diffuse functions (*s*, *p*, *d*, *f*, and *g* symmetries), which are optimized for the anion ground states, an augmented TZP basis set is constructed. Using the Becke 3-parameter (exchange) and the Lee, Yang and Parr (correlation) functional (B3LYP), the performance of the TZP-DKH basis set is assessed for predicting atomic ionization energy as well as spectroscopy constants of some compounds.

Segmented all-electron basis sets of valence double zeta quality plus polarization functions (DZP) for the elements from Ce to Lu are also generated to be used with the non-relativistic and DKH Hamiltonians. At the B3LYP level, the DZP-DKH atomic ionization energies and equilibrium bond lengths and atomization energies of the lanthanide trifluorides are evaluated and compared with benchmark theoretical and experimental data reported in the literature.

Finally, for the actinides, two segmented all-electron basis sets of valence double zeta quality plus polarization functions (DZP) are developed. One of them must be used along with the non-relativistic Hamiltonian, whereas the other with the DKH one. For the actinide trichlorides, geometric parameters, atomic charges of the actinides, and populations for the actinide valence orbitals are calculated using the B3LYP functional in conjunction with the DZP-DKH basis set. For UCl_3 and UF_3 , dissociation energies are also reported.

Comparison with benchmark theoretical and experimental values found in the literature is carried out.

It is verified that the performance of the relativistic compact size basis sets generated in this work are regular, efficient, and reliable. They will be extremely helpful on molecular property calculations that need explicitly to consider the core electrons.

Capítulo 1

Introdução

O presente trabalho está inserido no campo da Química Quântica, ramo do conhecimento científico que integra as disciplinas de Mecânica Quântica, Matemática Aplicada, Ciência da Computação e Química.

O problema fundamental a ser resolvido em Química Quântica é o cálculo de propriedades moleculares que são de interesse prático em campos que vão desde a Ciência de Materiais até a Bioquímica. Para o cálculo de tais propriedades, diversos métodos de estrutura eletrônica foram desenvolvidos, sendo as equações Hartree-Fock (HF) consideradas como ponto de partida para a grande maioria deles.

Em 1951, Roothaan [1] e Hall [2] propuseram, de forma independente, um formalismo matemático rigoroso para resolver as equações HF em termos de um conjunto finito de funções analíticas conhecidas. Esse procedimento transforma as equações integro-diferenciais acopladas HF em um conjunto de equações algébricas.

Foi, entretanto, a ideia inovadora introduzida por Boys [3] e McWeeny [4] em 1950, de utilizar funções Gaussianas para representar orbitais moleculares, que revolucionou todo o campo da Química Quântica [5,6]. A utilização de funções Gaussianas no contexto do formalismo Roothaan-Hall permitiu que o método HF fosse estendido para cálculos de sistemas moleculares de muitos centros. Em particular, Boys [3] mostrou que todas integrais que aparecem na teoria do campo autoconsistente podem ser calculadas analiticamente se funções tipo Gaussianas são usadas. A enorme vantagem que isso acarretou em ter-

mos de eficiência computacional fez com que funções Gaussianas fossem extensivamente utilizadas em cálculos *ab initio* de estruturas moleculares [7].

Conjuntos de bases Gaussianas atingiram um alto nível de sofisticação e são capazes de alcançar excelentes resultados para cálculos moleculares. Na seleção de um conjunto de bases para ser usado na resolução de equação de Schrödinger para átomos e moléculas, é necessário considerar dois critérios principais: tamanho e precisão.

Um problema potencial em cálculos envolvendo elementos da quinta linha é o esforço computacional requerido para tratar todos os elétrons das camadas internas ($1s - 4f$), juntamente com a importância de efeitos relativísticos que certamente não são negligenciáveis nessa fila [8]. Assim, quando somente propriedades relacionadas à energia são de interesse, é conveniente empregar potenciais de caroço efetivo (*effective core potential*, ECP) [9]. ECP junto com conjuntos de bases apropriadamente construídos cumprem o duplo propósito de decréscimo dos esforços computacionais – já que somente elétrons de valência são explicitamente considerados – e incorporação de efeitos relativísticos escalares. Os cálculos, então, são realizados como no caso não relativístico [9].

Em várias avaliações e aplicações práticas, verificou-se que ECP fornece aproximações confiáveis para todos os elétrons em cálculos relativísticos escalares referentes à geometrias e energias relativas [10]. Por outro lado, limitações evidentes surgem quando propriedades das camadas internas estão sendo investigadas, como ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia de absorção Mössbauer e raios-X e análises topológicas de densidades eletrônicas.

A fim de obter resultados teóricos confiáveis para moléculas contendo átomos da quinta linha, efeitos relativísticos e correlação eletrônica devem ser considerados simultaneamente baseando-se em conjuntos de bases para todos os elétrons de alta qualidade.

Foi mostrado que a magnitude da correção relativística escalar pode ser significativa mesmo para moléculas contendo elementos da primeira fila, particularmente para espécies contendo múltiplos átomos halogênicos (cf. Ref. [11] e referências aí citadas).

Existem muitas maneiras de se considerar os efeitos relativísticos escalares. Dentre essas, chamamos atenção para a aproximação Douglas-Kroll-Hess (DKH) [12–14], que

considera a maior parte dos efeitos relativísticos escalares [15].

De Jong *et al.* [15] mostraram que o uso de coeficientes de contração gerados via Hamiltoniano de Schrödinger pode inconvenientemente resultar em erros grandes quando empregados em cálculos relativísticos, especialmente para elementos abaixo da primeira fila. Portanto, eles recontraíram os conjuntos de bases não relativísticos cc-pVXZ (X=D, T, Q e 5) para H, He, B-Ne, Al-Ar e Ga-Br para serem usados com o método DKH.

Vários pesquisadores reportaram recentemente conjuntos de bases para átomos da quinta fila que foram contraídos para serem consistentes com os procedimentos DKH de segunda e terceira ordens (DKH2 e DKH3) [16–22]. Exemplos representativos são os conjuntos de bases de orbitais atômicos naturais (*atomic natural orbital*, ANO) desenvolvidos pelo grupo de Lund [16–18], os conjuntos de bases de correlação consistente para a primeira linha dos elementos de transição desenvolvidos por Peterson *et al.* [19] e os conjuntos de bases propostos por Nakajima e Hirao [20] e por Koga e colaboradores [21]. Esses conjuntos de bases utilizam contração geral, e se o gerador de integral de um dado programa não tira vantagem da contração geral, isso leva a cálculos dispendiosos. Então, nosso propósito é desenvolver conjuntos de bases de contração segmentada que possam ser usados eficientemente por qualquer código.

Uma família de conjuntos de bases segmentadas para todos os elétrons contraídos relativisticamente (*segmented all-electron relativistically contracted*, SARC) para os elementos Hf-Hg para serem usados em conjunção com o método DKH2 e o Hamiltoniano relativístico escalar da aproximação regular de ordem zero (*zeroth-order regular approximation*, ZORA) foi proposta por Pantazis *et al.* [23]. Os padrões de contração finais e funções de base totais para os conjuntos de bases SARC nas formas SV/SVP, TZV/TZVP e TZVPP são $[17s11p8d2f]$ (104 funções), $[17s11p8d3f]$ (111 funções) e $[17s11p8d3f1g]$ (120 funções), respectivamente, que ainda são grandes para realizar cálculos de moléculas de tamanho moderado contendo um ou mais elementos da quinta fila. Então, recentemente, Jorge *et al.* [24–26] desenvolveram conjuntos de bases relativísticos e não relativísticos compactos de qualidade dupla zeta de valência para estes elementos, a saber: $[8s6p3d]$ para Cs e Ba, $[8s6p4d1f]$ para La, $[8s6p4d2f]$ para Hf-Ir e Hg e $[8s7p4d2f]$ para

Au e Tl-Rn. Esses conjuntos foram aplicados com sucesso na predição de estruturas moleculares e cargas atômicas de drogas anticâncer à base de platina(II), momento de dipolo elétrico e polarizabilidade de PtH, PtH₂, cisplatina e carboplatina, bem como energias de ionização e constantes espectroscópicas. Além disso, o conjunto não relativístico foi usado para prever a reatividade da cisplatina [27].

Entretanto, com o propósito de reduzir o erro de truncamento de conjuntos de bases para os átomos da quinta fila, é importante construir conjuntos de bases que tenham pelo menos qualidade tripla zeta de valência. Então, neste trabalho, propusemos tais conjuntos de bases, que foram gerados para tratamentos de sistemas atômicos da quinta fila em conjunção com Hamiltonianos não relativísticos e relativísticos escalares (DKH).

Complexos de lantanídeos têm sido extensivamente usados em catálises e materiais avançados [28,29]. Por causa de suas propriedades físicas e químicas singulares, os lantanídeos têm sido aplicados com sucesso em várias áreas, a saber: magnetismo molecular, campo biomédico, fabricação de lasers, telas de plasma, vidros especiais, etc [30,31].

As dificuldades de se aplicar métodos da química quântica aos lantanídeos são bem conhecidas [32]. O grande número de orbitais e elétrons bem como efeitos de correlação eletrônica e efeitos relativísticos devem ser considerados simultaneamente no tratamento computacional de sistemas contendo esses elementos. Várias abordagens para superar estas complicações têm sido empregadas: método semi-empírico, teoria do funcional da densidade (*density functional theory*, DFT) e ECPs, que tratam somente os elétrons de valência. ECPs relativísticos podem prover aproximações confiáveis da mesma forma que cálculos para todos os elétrons de moléculas contendo átomos pesados quando geometrias e energias relativas estão envolvidas [33–37].

No entanto, para os lantanídeos, a definição de elétrons de valência não é clara, consequentemente, existem três tipos de ECPs e conjuntos de bases de valência relacionados disponíveis [33–37]. Deficiências de ECPs têm sido ressaltadas em circunstâncias particulares [38–40] assim como limitações evidentes que surgem quando propriedades relacionadas às camadas internas são investigadas, como em ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia de absorção Mössbauer e raios-X e análise topológica de densidade eletrônica.

Pelo menos para tais casos, é indispensável ter conjuntos de bases para todos os elétrons para realizar cálculos usando Hamiltonianos relativísticos escalares populares, tais como a abordagem DKH [12–14].

Para Ce–Lu, alguns conjuntos de bases para todos os elétrons foram reportados na literatura: O conjunto relativístico escalar ZORA de funções tipo Slater disponível no programa AMSTERDAM DENSITY FUNCTIONAL (ADF) [41], os conjuntos de bases ANO-RCC de Ross *et al.* [42] gerados a partir do Hamiltoniano DKH2, conjuntos DKH3 de Nakajima *et al.* [20,43], e conjuntos de bases relativísticos segmentados de Sekiya *et al.* [44]. Essas três sequências hierárquicas de conjuntos de bases de alta qualidade de funções de base tipo Gaussianas são apropriadas para serem usadas em cálculos de moléculas pequenas. A contração geral foi empregada na geração dos conjuntos de bases de Ross e Nakajima, portanto, eles se tornam menos eficientes em cálculos DFT, onde o custo computacional está estritamente relacionado ao número de integrais de dois elétrons. Outro ponto a ser mencionado aqui é a baixa eficiência de códigos de química quântica que não se beneficiam da contração geral. Conjuntos de bases SARC de qualidade tripla zeta de valência para serem usados com os métodos DFT-DKH2 ou ZORA foram desenvolvidos por Pantazis e Neese [45]. Os conjuntos de bases SARC finais não contraídos ($23s16p12d6f$) e contraídos [$18s12p9d3f$] têm 173 e 120 funções, respectivamente. Em 2011, Dolg [46] apresentou um conjunto de bases para todos os elétrons de contração segmentada ($23s16p12d6f$)/[$18s12p9d3f$] para La-Lu para ser usado ao nível de teoria DFT-DKH2. Deve-se notar que esses conjuntos possuem tamanhos similares àqueles reportados na Ref.[45]. Entretanto, esses conjuntos de bases ainda são considerados grandes para serem empregados em cálculos de moléculas de tamanho moderado contendo lantanídeos.

Como a maioria dos actinídeos são sintetizados e radioativos e como eles têm meias-vidas curtas, o uso deles é limitado. No entanto, alguns deles são usados para gerar energia elétrica. Quando esses elementos decaem, muita energia é liberada devido à reação de fissão nuclear. Acredita-se que a maior parte do calor do interior da Terra é originado a partir do decaimento do tório e do urânio [47]. Esses dois elementos, assim como o

plutônio, também são usados como fonte de energia nuclear.

Na indústria, alguns compostos contendo actinídeos são usados como catalisadores em processos químicos [48]. Certamente, progressos nessa área e em outras dependem de um melhor entendimento das propriedades físicas e químicas de moléculas contendo actinídeos. Vários problemas surgem quando se trabalha com sistemas de actinídeos em laboratório, a saber: radioatividade intensa, toxicidade e instabilidade altas e suprimento limitado. Portanto, procedimentos teóricos tornam-se uma ferramenta útil para um entendimento profundo da química dos actinídeos. Nos últimos anos, esse campo tem atraído muito interesse [49–58].

As dificuldades computacionais que surgem no estudo da química dos actinídeos são obviamente diferentes daquelas do trabalho experimental, mas não são menos desafiadoras. Diferentemente dos orbitais $4f$ dos lantanídeos, a contribuição para a ligação química dos orbitais $5f$ dos actinídeos aumenta [59–62] porque os orbitais $5f$, $6p$, $6d$ e $7s$ têm energias próximas. O número de estados de oxidação possíveis também aumenta. Além dessa complexidade eletrônica, tanto efeitos relativísticos quanto de correlação eletrônica são grandes [63], portanto, eles devem ser tratados simultaneamente em cálculos teóricos de sistemas de actinídeos. Várias metodologias no campo da química quântica têm sido usadas com sucesso variável para superar esses problemas, a saber: Métodos semi-empíricos, métodos *ab initio* e DFT. Em consequência da redução do custo computacional, a abordagem ECP tem sido empregada [64–67]. Neste tratamento, somente elétrons de valência são explicitamente considerados. Nos casos de geometria e energia relativa, verifica-se que a precisão alcançada a partir de cálculos ECP relativísticos é comparável àquela alcançada por cálculos para todos os elétrons. Entretanto, o mesmo não pode ser dito para todas as outras propriedades de interesse [50,63,68,69]. Como mencionado anteriormente, limitações de ECPs tornam-se evidentes em cálculos de propriedades associadas às camadas internas. Novamente, nestes casos, é necessário ter um conjunto de bases para todos os elétrons preciso juntamente com um Hamiltoniano relativístico. Sabe-se que a aproximação DKH [12–14] considera a maior parte dos efeitos relativísticos escalares [15].

Ao contrário do topo da tabela periódica, para o qual pode-se encontrar na literatura

um grande número de conjuntos de bases para todos os elétrons, para a parte de baixo da tabela, este número é significativamente reduzido. Para os actinídeos, alguns conjuntos de bases para todos os elétrons não contraídos bastante grandes foram reportados [20,22,70–72]. Entretanto, o uso desses é limitado principalmente a moléculas diatômicas. Para moléculas de tamanho moderado, o custo computacional torna-se proibitivo. Conjuntos de bases de contração geral foram construídos por Laikov [73] para serem usados juntamente com a aproximação relativística escalar implementada no programa PRIRODA. É importante mencionar que conjuntos ZORA de funções tipo Slater estão disponíveis no código ADF [74] e conjuntos de bases ANO de Ross *et al.* [75] para serem empregados com o método DKH-CASPT2. Infelizmente, não há muitos códigos disponíveis que possam fazer uso eficiente de conjuntos de bases de Slater. Conjuntos de bases ANO de contração geral são uma boa opção para cálculos *ab initio* em moléculas pequenas, enquanto que o contrário ocorre para cálculos DFT em moléculas maiores. Nesses casos, conjuntos de bases segmentados são preferidos porque o custo computacional para avaliar as integrais de dois elétrons é reduzido. Assim, Pantazis e Neese desenvolveram dois conjuntos de bases SARC para os actinídeos [76]. Os coeficientes de contração desses conjuntos foram determinados a partir dos Hamiltonianos DFT-ZORA e DFT-DKH2. Os conjuntos não contraídos SARC ($29s20p16d12f$) foram contraídos para $[21s13p10d7f]$ reduzindo o número de funções de 253 para 159. Esses conjuntos ainda são grandes para serem usados em cálculos de compostos de actinídeos de tamanho moderado a grande. Recentemente, Jorge *et al.* [26,77] desenvolveram conjuntos de bases de contração segmentada de qualidade dupla zeta de valência mais funções de polarização (DZP) para os elementos de Cs até Rn. O conjunto relativístico foi empregado com sucesso em cálculos de comprimento de ligação, energia de atomização e frequência vibracional harmônica de várias moléculas. Então, sentimos a necessidade de estender esses conjuntos para abranger os actinídeos.

No Capítulo 2, apresentamos os métodos teóricos usados neste trabalho, tanto para a geração dos conjuntos de bases, quanto para a avaliação de suas qualidades. Os principais conceitos envolvendo conjuntos de bases bem como a terminologia relacionada são introduzidos no Capítulo 3. O Capítulo 4 apresenta a geração dos conjuntos de bases

TZP que desenvolvemos para os elementos da quinta fila da tabela periódica. A geração e avaliação da qualidade dos conjuntos DZP para os lantanídeos e actinídeos gerados neste trabalho são apresentadas nos Capítulos 5 e 6, respectivamente. Finalmente, no Capítulo 7 são feitas as considerações finais.

Capítulo 2

Métodos Teóricos

2.1 Introdução

Neste capítulo, apresentamos uma visão geral dos métodos teóricos para cálculo de estrutura eletrônica que foram usados neste trabalho, em uma abordagem que privilegia os aspectos conceituais sobre os de derivação matemática das equações. Partindo de um breve vislumbre do principal problema enfrentado pela Química Quântica *ab initio*, apresentamos as aproximações propostas para enfrentá-lo. O aporte conceitual trazido pelo método de Hartree é tomado como ponto de partida para abordagem do método HF e suas variantes. Primeiramente, tal como foi derivado originalmente por Fock [78] e Slater [79], nenhuma restrição é feita sobre os orbitais de um elétron nas equações HF. Restrições adicionais são impostas gradativamente sobre a parte de spin desses orbitais para derivar as versões UHF, RHF e ROHF; nesse sentido, nossa abordagem não necessariamente acompanha a sequência histórica na qual se deu o desenvolvimento teórico. Como um adendo ao método HF, apresentamos a teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem, que acrescenta o efeito de correlação eletrônica não incluído na aproximação de partículas independentes. Uma alternativa aos métodos baseados na função de onda também é apresentada; trata-se da DFT, que possui como variável básica a função densidade de probabilidade eletrônica. As correções de natureza relativística es-

calar são cotempladas na seção dedicada ao formalismo DKH2. O papel determinante que a introdução de um conjunto de bases desempenha em todo este cenário, servindo como subsídio para os métodos apresentados, pode ser notado no contexto da teoria de HF-Roothaan (HFR) [1,2], que prepara o caminho para uma descrição dos principais conceitos envolvendo conjuntos de bases, tema do capítulo seguinte.

2.2 Definição do Problema

No campo da Química Quântica é usual adotarem-se unidades atômicas para expressar grandezas físicas. Esse sistema, que foi originalmente proposto por Hartree em 1928 [80] e nomeado posteriormente na Ref. [81], será adotado neste trabalho.

O operador Hamiltoniano quântico não relativístico de uma molécula consistindo de N_N núcleos (com números atômicos Z_α e massas M_α , $\alpha = 1, \dots, N_N$) e N elétrons é

$$\hat{H} = - \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_N} \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_N} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.1)$$

onde \mathbf{r}_i denota a posição do i -ésimo elétron, \mathbf{R}_α a posição do α -ésimo núcleo e ∇_i^2 o operador laplaciano com respeito à coordenada da i -ésima partícula.

É conveniente introduzir algumas notações autoexplicativas a fim de nos reportarmos mais facilmente aos termos que compõem o Hamiltoniano molecular da Eq.(2.1):

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.2)$$

onde

$$\hat{T}_N := - \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2, \quad (2.2a)$$

$$\hat{T}_e := - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad (2.2b)$$

$$\hat{V}_{NN} := \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_N} \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_N} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (2.2c)$$

$$\hat{V}_{eN} := - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.2d)$$

$$\hat{V}_{ee} := \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}. \quad (2.2e)$$

Com o Hamiltoniano molecular \hat{H} definido como na Eq.(2.1), pretende-se resolver a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}\Psi(\underline{\mathbf{X}}, \underline{\mathbf{x}}) = E\Psi(\underline{\mathbf{X}}, \underline{\mathbf{x}}), \quad (2.3)$$

onde $\Psi(\underline{\mathbf{X}}, \underline{\mathbf{x}})$ é a função de onda total do sistema e E é a energia total correspondente. Também definimos $\underline{\mathbf{x}} := (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ e $\underline{\mathbf{X}} := (\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_{N_N})$, que são, respectivamente, o conjunto de todas as coordenadas espaciais e de spin eletrônicas, $\mathbf{x}_i := (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$, e nucleares, $\mathbf{X}_i := (\mathbf{R}_i, \Sigma_i)$.

Nota-se, entretanto, que é inviável tratar o problema com o grau de generalidade expresso na Eq.(2.3) sendo \hat{H} definido como na Eq.(2.1), a começar porque o termo de interação elétron-núcleo \hat{V}_{eN} impede a separabilidade da equação em termos de coordenadas eletrônicas e nucleares.

A solução pensada para contornar esse problema ficou conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer [82,83]. O tratamento consiste em considerar que a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena, de modo que os núcleos movem-se lentamente no campo gerado pelos elétrons, e estes últimos, para cada configuração assumida pelos primeiros, imediatamente ajustam seus estados quânticos. Segue, portanto, dessa aproximação que tanto a energia eletrônica total, E_e , quanto a função de onda eletrônica, Ψ_e , são parametrizadas pelas coordenadas das posição nucleares $\underline{\mathbf{R}}$ e obedecem à equação de Schrödinger de núcleos fixos independente do tempo:

$$\left[\hat{T}_e + \hat{V}_{eN}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) + \hat{V}_{ee}(\underline{\mathbf{r}}) \right] \Psi_e(\underline{\mathbf{x}}; \underline{\mathbf{R}}) = E_e(\underline{\mathbf{R}})\Psi_e(\underline{\mathbf{x}}; \underline{\mathbf{R}}). \quad (2.4)$$

Nessa equação, o termo entre colchetes é o operador Hamiltoniano eletrônico \hat{H}_e , composto pelo termo \hat{T}_e , referente a energia cinética dos elétrons, e os termos \hat{V}_{ee} e \hat{V}_{eN} que contabilizam, respectivamente, a energias potenciais de interação elétron-elétron e

elétron-núcleo. Explicitamente, podemos escrever:

$$\hat{H}_e := - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.5)$$

onde introduzimos $r_{ij} := |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ e o potencial externo

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}. \quad (2.6)$$

A Eq.(2.4) é simplesmente a equação de Schrödinger independente do tempo para N elétrons de massa m_e e carga $-e$ sob a ação de um campo elétrico externo gerado por N_N cargas pontuais (os núcleos) de magnitude eZ_α nas posições \mathbf{R}_α .

Uma vez assumida a aproximação de Born-Oppenheimer, o problema central a ser resolvido em Química Quântica é encontrar o estado fundamental do Hamiltoniano eletrônico para uma posição fixa \mathbf{R} dos núcleos.

Até aqui, utilizamos o subscrito “e” para rotular o Hamiltoniano, a função de onda e a energia eletrônicos nas Eqs.(2.4) e (2.5), porém, desde que na descrição dos métodos a seguir nos ocuparemos apenas da solução do problema eletrônico, optamos por omitir tal subscrito.

Observam-se das Eqs.(2.4) e (2.5) que o termo de interação elétron-elétron \hat{V}_{ee} impede a separabilidade da equação de Schrödinger independente do tempo associada a \hat{H} nas variáveis de um único elétron. Esse fato impossibilita escrever uma solução geral $\Psi(\mathbf{x}; \mathbf{R})$ como um produto de orbitais de um elétron e a busca deve ser realizada *a priori* no espaço de Hilbert inteiro. Uma primeira aproximação que se faz, entretanto, consiste justamente em restringir o espaço de procura da função de onda eletrônica ao considerá-la com uma forma funcional particular que virtualmente desconsidera o termo de repulsão eletrônica do Hamiltoniano. Por esse motivo, tal aproximação é comumente denominada modelo de partículas independentes. Hartree introduziu essa ideia em 1928 [80] quando escreveu a função de onda total como um produto de N orbitais espaciais ϕ_i de um elétron,

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i). \quad (2.7)$$

Como se pode ver, a aproximação de Hartree não contempla o princípio de antisimetria da função de onda total. Além disso, os spins dos elétrons não são incluídos

explicitamente, embora sejam de maneira implícita, já que não mais que dois elétrons são considerados em cada orbital.

Na abordagem de Hartree cada elétron é concebido como sendo independente dos demais, movendo-se sob a ação de um potencial de interação médio devido aos outros elétrons. A densidade de probabilidade para os elétrons em uma dada configuração \mathbf{r} é o produto das densidades de probabilidade eletrônicas individuais. Assim, em termos probabilísticos, os elétrons são independentes, embora não sejam independentes em um sentido físico estrito, afinal, cada elétron “enxerga” os demais de maneira média.

2.3 A Aproximação Hartree-Fock

Ainda dentro de um modelo de partículas independentes, a aproximação HF [78,79] propõe-se corrigir o *ansatz* de Hartree para a função de onda total de modo a incluir a indistinguibilidade dos elétrons. Por se tratar de um sistema fermiônico, tal inclusão implica na antissimetria da função de onda do sistema com respeito à troca das coordenadas, \mathbf{x}_i e \mathbf{x}_j , de qualquer par de elétrons e, portanto, traz em seu bojo o princípio de exclusão de Pauli. Para atender a esse requisito, a função de onda total HF é escrita como um produto antissimetrizado de N orbitais de um elétron

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{\mathcal{T}(\mathcal{P}_i)} \mathcal{P}_i[\psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N)]. \quad (2.8)$$

Nessa equação, \mathcal{P}_i é o operador que realiza a i -ésima permutação dos índices que rotulam os elétrons, $\mathcal{T}(\mathcal{P}_i)$ é o número mínimo de transposições necessárias para ir da ordem natural $1, 2, \dots, N$ para a ordem da i -ésima permutação, e o fator $1/\sqrt{N!}$ impõe a normalização da função de onda, sendo que a soma corre sobre todas as $N!$ permutações possíveis de N elétrons. Essa expressão é, na verdade, uma forma matemática mais tratável de se escrever o chamado determinante de Slater.

Note que o novo formalismo inclui explicitamente o spin do elétron, pois, diferentemente da aproximação de Hartree, a função de onda total não mais é escrita em termos de orbitais espaciais, $\phi_i(\mathbf{r})$, mas de spin-orbitais, $\psi_i(\mathbf{x})$. Um spin-orbital geral pode ser

escrito como

$$\psi(\mathbf{x}) = \phi^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\sigma) + \phi^\beta(\mathbf{r})\beta(\sigma), \quad (2.9)$$

onde as funções α e β correspondem aos autoestados *spin-up* e *spin-down* do operador associado à componente z do spin de um elétron.

O formalismo obtido quando é usada a forma geral para os spin-orbitais encontrada na Eq.(2.9) é chamado HF Geral (*General HF*, GHF). Num primeiro momento, assumiremos essa situação. Quando restrições adicionais são impostas para a parte de spin dos spin-orbitais, dá-se origem a outras nuances da teoria HF, a saber, as versões UHF, RHF e ROHF, que serão tratadas de maneira breve na Seção 2.4.

Uma exigência adicional que é feita, além da restrição imposta sobre a forma da função de onda total [Eq.(2.8)], é a de que os spin-orbitais sejam ortonormalizados, ou seja,

$$\int d^4x \psi_i(\mathbf{x})\psi_j(\mathbf{x}) = \delta_{ij}, \quad (2.10)$$

onde utilizamos a notação compacta $\int d^4x$ ao invés de $\sum_\sigma \int d^3r$.

As equações HF podem ser obtidas utilizando um procedimento que tem suas bases no Teorema Variacional. Um primeiro passo nessa direção consiste em escrever o funcional correspondente ao valor esperado da energia utilizando como *ansatz* variacional uma função de onda da forma expressa na Eq.(2.8). Para isso é conveniente denotar a parte referente a uma única partícula do Hamiltoniano eletrônico \hat{H} [Eq.(2.5)] por

$$\hat{h}_i = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.11)$$

dessa maneira,

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Psi | \hat{h}_i | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \Psi | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle. \quad (2.12)$$

Computando cada um dos termos da soma acima obtemos para o valor esperado da energia no estado variacional GHF, Ψ :

$$\begin{aligned} E^{\text{GHF}}[\{\psi_i\}] &:= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \\ &= \sum_i^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left[\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_j \psi_i \rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Nessa expressão identificamos a integral de um elétron,

$$h_i := \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle = \sum_{\sigma} \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} \right) \psi_i(\mathbf{x}) d^3 r, \quad (2.14)$$

e as integrais de dois elétrons, que são de dois tipos: A integral de Coulomb,

$$\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_i \psi_j \rangle := \sum_{\sigma, \sigma'} \iint \frac{|\psi_i(\mathbf{x})|^2 |\psi_j(\mathbf{x}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r', \quad (2.15)$$

que pode ser interpretada classicamente como a repulsão coulombiana entre as nuvens eletrônicas associadas às densidades de carga $|\psi_i(\mathbf{x})|^2$ e $|\psi_j(\mathbf{x})|^2$, e a integral de troca,

$$\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_j \psi_i \rangle := \sum_{\sigma, \sigma'} \iint \frac{\psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j^*(\mathbf{x}') \psi_j(\mathbf{x}) \psi_i(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r', \quad (2.16)$$

que não tem análogo clássico e resulta do caráter antissimétrico da função de onda total, refletindo, portanto, a correlação existente entre elétrons de spins paralelos.

Para derivar as equações HF, deve-se minimizar o funcional energia expresso na Eq.(2.13) sob a restrição de que os spin-orbitais sejam ortonormalizados, como na Eq.(2.10). A resolução desse problema de extremos restritos é realizada mediante a introdução de N^2 multiplicadores de Lagrange λ_{ij} na construção de um funcional associado sobre o qual impõe-se a condição de estacionariedade com respeito à variação dos spin-orbitais, o que resulta

$$\hat{F}^{\text{GHF}}[\psi] \psi_j(\mathbf{x}) = \sum_i^N \lambda_{ij} \psi_i(\mathbf{x}), \quad j = 1, \dots, N. \quad (2.17)$$

Essa equação é uma primeira versão das equações HF, que não se encontram em sua forma canônica (padrão). A entidade matemática \hat{F}^{GHF} é o operador de Fock, que explicitamente pode ser escrito como

$$\hat{F}^{\text{GHF}}[\psi] := \hat{h} + \sum_j^N \left(\hat{J}_j[\psi] - \hat{K}_j[\psi] \right), \quad (2.18)$$

onde \hat{h} , $\hat{J}_j[\psi]$ e $\hat{K}_j[\psi]$ são, respectivamente, o operador de um elétron, o operador de Coulomb e o operador de troca, que são definidos pela atuação sobre uma função arbitrária $\varphi(\mathbf{x})$ da seguinte maneira:

$$\hat{h}\varphi(\mathbf{x}) := \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} \right) \varphi(\mathbf{x}), \quad (2.19a)$$

$$\hat{J}_j[\psi]\varphi(\mathbf{x}) := \left(\int \frac{|\psi_j(\mathbf{x}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^4x' \right) \varphi(\mathbf{x}), \quad (2.19b)$$

$$\hat{K}_j[\psi]\varphi(\mathbf{x}) := \left(\int \frac{\psi_j^*(\mathbf{x}')\varphi(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^4x' \right) \psi_j(\mathbf{x}). \quad (2.19c)$$

Adicionalmente, pode-se mostrar que, se o funcional que foi minimizado para resultar na Eq.(2.17) é real, a matriz $\mathbf{\Lambda} := (\lambda_{ij})_{N \times N}$ cujas entradas são os multiplicadores de Lagrange é hermitiana, isto é

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*, \quad i, j = 1, \dots, N. \quad (2.20)$$

Este fato garante que existe uma matriz unitária \mathbf{U} que diagonaliza $\mathbf{\Lambda}$, ou seja, $(\boldsymbol{\varepsilon})_{ij} := (\mathbf{U}^{-1}\mathbf{\Lambda}\mathbf{U})_{ij} \equiv (\mathbf{U}^\dagger\mathbf{\Lambda}\mathbf{U})_{ij} = \delta_{ij}\varepsilon_i$.

Por outro lado, se os N spin-orbitais soluções da Eq.(2.17), são arranados em uma matriz linha $\boldsymbol{\psi}$, pode-se reescrever Eq.(2.17) em forma matricial como

$$\mathbf{F}^{\text{GHF}}\boldsymbol{\psi} = \boldsymbol{\psi}\mathbf{\Lambda}. \quad (2.21)$$

Multiplicando a Eq.(2.21) à direita por \mathbf{U} e inserindo a matriz unidade entre os dois fatores do lado direito da igualdade, obtém-se

$$\mathbf{F}^{\text{GHF}}\boldsymbol{\psi}\mathbf{U} = \boldsymbol{\psi}\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger\mathbf{\Lambda}\mathbf{U}, \quad (2.22)$$

que torna-se

$$\mathbf{F}^{\text{GHF}}\boldsymbol{\psi}' = \boldsymbol{\psi}'\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.23)$$

se definirmos $\boldsymbol{\psi}' = \boldsymbol{\psi}\mathbf{U}$, a transformação que leva o conjunto original de spin-orbitais $\{\psi_i\}$ a um novo conjunto de spin-orbitais $\{\psi'_i\}$. Os spin-orbitais que atendem à Eq.(2.23), ou seja, que formam uma base capaz de diagonalizar a matriz de Fock, são denominados orbitais canônicos.

É possível mostrar facilmente que tal transformação preserva a ortonormalidade dos spin-orbitais e que a função de onda total construída a partir dos orbitais canônicos $\Psi(\{\psi'_i\})$ difere da original $\Psi(\{\psi_i\})$ por um fator de fase global; o que obviamente as tornam equivalentes para todos os propósitos físicos. Além disso, mostra-se que o operador de

Fock é invariante com respeito a uma transformação unitária, de tal maneira que qualquer transformação unitária sobre os spin-orbitais que constituem solução das equações HF [Eq.(2.17)] resulta em um conjunto diferente que também é solução das mesmas equações.

Em termos dos orbitais canônicos, as Eqs.(2.17) podem ser reescritas como

$$\hat{F}^{\text{GHF}}[\psi]\psi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{x}), \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.24)$$

Nessa expressão, designamos os orbitais canônicos simplesmente por ψ_i , omitindo o sobrescrito “linha”, já que vamos nos limitar a eles nas discussões subsequentes.

Observe que, como o operador de Fock \hat{F}^{GHF} depende de todo o conjunto de spin-orbitais $\{\psi_i\}$, as Eqs.(2.24) não são equações de autovalor usuais, mas tratam-se de um problema de pseudo-autovalor [84], sendo bastante complicadas do ponto de vista matemático. Ocorre que, enquanto a equação de Schrödinger eletrônica original [Eq.(2.4)] dependia de $3N$ variáveis espaciais, as expressões acima dependem apenas de 3. Isso é o que se ganha com a drástica redução do espaço variacional quando restrições à função de onda na forma de um único determinante de Slater [Eq.(2.8)] são impostas. Por outro lado, ao tornar o problema tratável, paga-se o preço com o aumento da complexidade matemática das expressões, de modo que, enquanto a equação de Schrödinger eletrônica era uma equação diferencial linear, as equações HF [Eq.(2.24)] são N equações integro-diferenciais não-lineares acopladas [5]. Essa complexidade impossibilita qualquer abordagem analítica do problema e exige que a busca por sua solução seja feita através de um procedimento iterativo denominado método do campo autoconsistente (*Self-Consistent Field*, SCF), que será descrito em linhas gerais na Seção 2.5, no contexto das equações de Roothaan-Hall.

Ainda quanto à Eq.(2.24), é instrutivo avaliar o significado físico dos elementos ε_i que aparecem na forma diagonal da matriz dos multiplicadores de Lagrange $\boldsymbol{\varepsilon}$. Para esse fim, multiplicamos a Eq.(2.24) por $\psi_i^*(\mathbf{x})$, integramos em \mathbf{x} , e utilizamos a definição do operador de Fock na Eq.(2.18) em conjunção com a Eq.(2.19) para obtermos:

$$\langle \psi_i | \hat{F}^{\text{GHF}} | \psi_i \rangle = h_i + \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}) = \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, N, \quad (2.25)$$

onde também usamos o fato de que os spin-orbitais são normalizados.

Somando todos os N elementos ε_i na Eq.(2.25) e comparando o resultado com a expressão da energia variacional HF da Eq.(2.13) tem-se

$$E^{\text{GHF}} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.26)$$

Agora, se um elétron for removido do k -ésimo spin-orbital ψ_k e se for desconsiderado o efeito de relaxação, ou seja, se assumirmos que os demais spin-orbitais permanecem inalterados frente à modificação, podemos facilmente calcular a energia de ionização correspondente com auxílio da Eq.(2.13):

$$\begin{aligned} E_{N-1}^{\text{GHF}} - E_N^{\text{GHF}} &= \\ & \sum_{i \neq k}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq k}^N (J_{ij} - K_{ij}) - \sum_i^N h_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) = \\ & -h_k - \sum_j (J_{kj} - K_{kj}) = -\varepsilon_k. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Concluimos, pois, que as energias orbitais – como são chamados os ε_k 's – correspondem às energias de ionização dentro de uma aproximação de orbitais congelados. A primeira energia de ionização de um sistema molecular é igual ao negativo da energia do orbital molecular ocupado mais alto. Esse resultado é conhecido como Teorema de Koopmans [85].

2.4 Variantes da Teoria Hartree-Fock

Em aplicações práticas da teoria HF, restrições adicionais são impostas sobre o *ansatz* variacional GHF. Em geral, o efeito colateral de tal procedimento é perda de precisão na descrição do sistema em relação ao esquema GHF devido à redução do espaço de procura da função de onda. Para minimizar esse efeito indesejável e aumentar a eficiência da teoria é usual se adotar restrições baseadas em propriedades que a solução exata do problema possui.

A função de onda de N elétrons GHF, Ψ , não é um autoestado do operador de spin total, \hat{S}^2 , nem da componente z deste, \hat{S}_z [86]. No entanto, desde que ambos os operadores comutam com o Hamiltoniano eletrônico da Eq.(2.5), o verdadeiro estado fundamental do

problema pode ser escolhido um autoestado de ambos, simultaneamente. Assim, restrições são impostas sobre a parte de spin da função de onda GHF de modo que ela satisfaça a essas propriedades, o que dá origem a outras variantes do formalismo HF.

2.4.1 Hartree-Fock Não Restrito

Uma nova modalidade da teoria HF conhecida como HF Não Restrito (*Unrestricted HF*, UHF) é obtida quando se permite que cada elétron do sistema ocupe um orbital espacial $\phi_i(\mathbf{r})$ distinto, com estado de spin, α ou β , bem definido. Essa maneira de proceder implica em se escrever cada spin-orbital que compõe o determinante de Slater na Eq.(2.8) como

$$\psi_i(\mathbf{x}) := \phi_i(\mathbf{r})\gamma_i(\sigma), \quad \text{onde } \gamma_i(\sigma) = \alpha(\sigma) \text{ ou } \beta(\sigma), \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.28)$$

A justificativa para a ideia de se permitir diferentes orbitais para diferentes spins pode ser ilustrada tomando-se como exemplo o átomo de lítio no estado fundamental. Sabe-se que o lítio tem configuração eletrônica $1s^2 2s^1$; então, os elétrons do orbital $1s$ estão sujeitos a diferentes potenciais efetivos, pois apenas um deles sofre a influência da interação de troca com o elétron do orbital $2s$. Poder-se-ia esperar, portanto, que esse efeito levasse a diferentes orbitais $1s$ para elétrons com estados de spin distintos, como já era apontado por Slater em 1951 [87]. Esse fenômeno é frequentemente referido como polarização de spin [88].

Observamos que em relação à formulação GHF, a versão UHF das equações HF reduz o espaço de procura da função de onda total à metade, pois ao passo que na primeira tinha-se $2N$ funções de \mathbb{R}^3 a serem determinadas [as ϕ_i^α e ϕ_i^β ; ver Eq.(2.9)], agora tem-se apenas N delas [as ϕ_i]. Isso obviamente também implica em uma redução do custo computacional.

Sejam N_α e N_β o número de spin-orbitais com spins α e β , respectivamente. A função de onda total UHF Ψ^{UHF} – diferentemente da função de onda GHF – é um autoestado do operador \hat{S}_z com autovalor $(1/2)(N_\alpha - N_\beta)$. No entanto, não é um autoestado de \hat{S}^2 , pois apresenta componentes de multiplicidade de spin mais alta, fato que é comumente referido

como contaminação de spin [89]. Embora a função de onda UHF possa ser projetada nos estados \hat{S}^2 puros, o resultado é multideterminantal [86] o que acaba elevando o custo computacional da aproximação.

Primeiramente observe que, se introduzirmos as restrições expressas nas Eqs.(2.28) em cada um dos termos que compõem a expressão para o funcional energia GHF na Eq.(2.13), as seguintes relações valem para o caso UHF:

$$\langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle = \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle, \quad (2.29a)$$

$$\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_i \psi_j \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{r} | \phi_i \phi_j \rangle, \quad (2.29b)$$

$$\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_j \psi_i \rangle = \delta_{\gamma_i \gamma_j} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{r} | \phi_j \phi_i \rangle. \quad (2.29c)$$

Agora, realizando um procedimento análogo àquele feito para derivar as equações GHF, *mutatis mutandis*, obtém-se uma primeira versão das equações UHF

$$\hat{F}_i^{\text{UHF}}[\phi] \phi_i(\mathbf{r}) := \left[\hat{h} + \sum_j^N \left(\hat{J}_j[\phi] - \delta_{\gamma_i \gamma_j} \hat{K}_j[\phi] \right) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j^N \lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}), \quad (2.30)$$

para $i = 1, \dots, N$; onde os operadores de Coulomb e de troca são definidos de modo análogo aos da versão GHF na Eq.(2.19), desta vez dependentes dos orbitais espaciais ϕ_i , não mais dos spin-orbitais ψ_i .

Note das Eqs.(2.30) que, agora, devido ao fato de a interação de troca somente aparecer entre orbitais de mesmo spin, o operador de Fock UHF, $\hat{F}_i^{\text{UHF}}[\phi]$, é dependente do índice i . Na verdade, tem-se somente dois operadores de Fock diferentes: Um para os ‘orbitais α ’ e um para os ‘orbitais β ’. Assumindo que os spin-orbitais são rotulados de tal maneira que aqueles cuja parte de spin é α ocorra primeiro e definindo os conjuntos de índices $A := \{i | 1 \leq i \leq N_\alpha\}$ e $B := \{i | N_\alpha + 1 \leq i \leq N_\alpha + N_\beta = N\}$, podemos escrever estes dois operadores como:

$$\hat{F}_\alpha^{\text{UHF}}[\phi] = \hat{h} + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j[\phi] - \sum_{j \in A} \hat{K}_j[\phi], \quad (2.31a)$$

$$\hat{F}_\beta^{\text{UHF}}[\phi] = \hat{h} + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j[\phi] - \sum_{j \in B} \hat{K}_j[\phi]. \quad (2.31b)$$

Finalmente, depois da diagonalização da matriz dos multiplicadores de Lagrange,

chega-se às equações de Pople-Nesbet [90] para a versão não restrita do formalismo HF:

$$\hat{F}_\alpha^{\text{UHF}}[\phi]\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\alpha \phi_i(\mathbf{r}), \quad \text{se } i \in A, \quad (2.32a)$$

$$\hat{F}_\beta^{\text{UHF}}[\phi]\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\beta \phi_i(\mathbf{r}), \quad \text{se } i \in B. \quad (2.32b)$$

Apesar dessas equações estarem acopladas através do termo de Coulomb nos operadores de Fock, elas formam dois conjuntos disjuntos de expressões que podem ser resolvidas como dois problemas de autovalores independentes em cada passo do procedimento iterativo SCF.

2.4.2 Hartree-Fock Restrito

Para lidar com sistemas de camada fechada, ou seja, aqueles que contêm um número N par de elétrons emparelhados, o método HF Restrito (*Restricted HF*, RHF) pode ser utilizado. Como sua designação sugere, trata-se de um esquema mais restritivo que o método UHF. A cada um dos $N/2$ pares de elétrons, encontra-se associado apenas um orbital espacial $\phi_i(\mathbf{r})$, sendo que os elétrons pertencentes a cada um dos pares encontram-se em estados de spin distintos, um com spin-*up* e o outro spin-*down*. Assim, dentro dessa aproximação, os spin-orbitais são arranjados da seguinte maneira:

$$\psi_I(\mathbf{x}) := \begin{cases} \phi_I(\mathbf{r})\alpha(\sigma), & \text{se } I = 1, 2, \dots, N/2; \\ \phi_{I-\frac{N}{2}}(\mathbf{r})\beta(\sigma), & \text{se } I = N/2 + 1, \dots, N. \end{cases} \quad (2.33)$$

Devido a essas restrições, a função de onda de N partículas RHF, Ψ^{RHF} , é autoestado de ambos os operadores \hat{S}^2 e \hat{S}_z , com autovalor zero em ambos os casos [86,88], assim como o estado fundamental do problema exato. Portanto, não há nenhuma contaminação de spin na variante RHF.

No tocante ao custo computacional RHF, ele é ainda menor que o UHF, já que o tamanho do espaço de busca foi reduzido a um quarto do caso GHF. Ocorre que, novamente, ao invés de procurar-se por $2N$ funções de \mathbb{R}^3 [as ϕ_i^α e as ϕ_i^β] que minimizem a energia variacional, na variante RHF é necessário determinar apenas $N/2$ delas [as ϕ_i].

Agora, usando novamente as relações da Eq.(2.29), podemos derivar o funcional res-

trito, que, após a aplicação do Teorema Variacional, resulta numa primeira versão das equações RHF¹:

$$\hat{F}^{\text{RHF}}[\phi]\phi_i(\mathbf{r}) := \left[\hat{h} + \sum_j^{N/2} \left(2\hat{J}_j[\phi] - \hat{K}_j[\phi] \right) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j^{N/2} \lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}), \quad (2.34)$$

para $i = 1, \dots, N/2$. Aqui fazemos constar que o operador RHF $\hat{F}^{\text{RHF}}[\phi]$, diferentemente do caso UHF, não depende do índice i do orbital sobre o qual ele opera.

Finalmente, por uma escolha adequada da transformação unitária capaz de diagonalizar a matriz dos multiplicadores de Lagrange, chega-se à forma diagonal final das equações RHF, que podem ser escritas como

$$\hat{F}^{\text{RHF}}[\phi]\phi_i(\mathbf{r}) := \left[\hat{h} + \sum_j^{N/2} \left(2\hat{J}_j[\phi] - \hat{K}_j[\phi] \right) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.35)$$

Como podemos ver, esta versão da teoria HF pode ser numericamente resolvida como um único problema de pseudo-autovalor. Esse fato, junto com o já mencionado tamanho pequeno do espaço RHF, fez da aproximação RHF (e sua versão no espaço real) o primeiro método computacionalmente tratável [1,2].

2.4.3 Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta

Ainda dentro do rol das variantes da teoria HF encontra-se o formalismo HF Restrito de Camada Aberta (*Restricted Open-shell HF*, ROHF), que foi desenvolvido originalmente por Roothaan [91] em 1960. O *ansatz* variacional ROHF é um híbrido das versões RHF e UHF, sendo que as funções de onda destes últimos podem ser obtidas como casos particulares do primeiro (no caso RHF desde que o sistema seja formado por um número par de elétrons).

No caso ROHF (monodeterminantal) os spin-orbitais são restritos a serem de dois tipos diferentes: (1) $2N_D$ deles, como no caso RHF, são duplamente ocupados e são ditos pertencerem à parte de camada fechada da função de onda. Acham-se associados a estes, portanto, N_D orbitais espaciais $\phi_i(\mathbf{r})$, cada um deles aparecendo uma vez multiplicado por

¹Um fator 1/2 multiplicativo foi absorvido pela matriz dos multiplicadores de Lagrange para resultar na versão clássica das equações RHF.

$\alpha(\sigma)$ e uma vez por $\beta(\sigma)$. (2) Os $N_S := N - 2N_D$ restantes são simplesmente ocupados, como no caso UHF, e são ditos pertencerem à camada aberta. Dentre eles, N_α são multiplicados por uma parte de spin $\alpha(\sigma)$ e N_β por $\beta(\sigma)$.

A função de onda ROHF monodeterminantal construída sob a imposição dessas restrições apresenta, em geral, as mesmas propriedades de spin que as do caso UHF, ou seja, ela é uma autofunção do operador \hat{S}_z com autovalor $(1/2)(N_\alpha - N_\beta)$, mas não é, em geral, uma autofunção do operador \hat{S}^2 . No entanto, no caso particular, mas não incomum, em que todos os N_S spin-orbitais de camada aberta possuem o mesmo estado de spin, a função de onda ROHF também torna-se um autoestado do operador \hat{S}^2 com autovalor $\frac{N_S}{2}(\frac{N_S}{2} + 1)$ [84]. Com respeito ao tamanho do espaço variacional, na versão ROHF ele é algo entre o das variantes UHF e RHF, dependendo da razão $2N_D/(N_\alpha + N_\beta)$ [84].

Podemos numerar o conjunto dos orbitais espaciais ROHF, ϕ_i , $i = 1, \dots, N_D + N_\alpha + N_\beta$, de tal maneira que os duplamente ocupados ocorram primeiro, com $i \in D := \{i | 1 \leq i \leq N_D\}$, seguidos pelos ‘orbitais α ’, com $i \in A := \{i | N_D + 1 \leq i \leq N_D + N_\alpha\}$ e, finalmente, os ‘orbitais β ’, com $i \in B := \{i | N_D + N_\alpha + 1 \leq i \leq N_D + N_\alpha + N_\beta\}$.

Como nos casos anteriores, um funcional energia ROHF é construído a partir do funcional GHF da Eq.(2.13) pela imposição das restrições referentes à ocupação dos orbitais, conforme especificado acima. A esse funcional são agregados os multiplicadores de Lagrange, com objetivo de forçar as restrições de ortonormalidade. Finalmente, a condição de que o funcional ROHF resultante seja estacionário com respeito a variação dos orbitais resulta

$$\hat{F}_i^{\text{ROHF}}[\phi]\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij}\phi_j(\mathbf{r}), \quad i = 1, \dots, N_D + N_\alpha + N_\beta, \quad (2.36)$$

onde o operador de Fock $\hat{F}_i^{\text{ROHF}}[\phi]$, novamente dependente do índice do orbital sobre o qual atua, como no caso UHF, mas desta vez pode ser de três tipos diferentes,

$$\hat{F}_D^{\text{ROHF}}[\phi] := 2\hat{h} + \sum_j \left(2f_j\hat{J}_j[\phi] - f_j\hat{K}_j[\phi] \right), \quad i \in D, \quad (2.37a)$$

$$\hat{F}_\alpha^{\text{ROHF}}[\phi] := \hat{h} + \sum_{j \in (D \cup A)} \left(\hat{J}_j[\phi] - \hat{K}_j[\phi] \right), \quad i \in A, \quad (2.37b)$$

$$\hat{F}_\beta^{\text{ROHF}}[\phi] := \hat{h} + \sum_{j \in (D \cup B)} \left(\hat{J}_j[\phi] - \hat{K}_j[\phi] \right), \quad i \in B, \quad (2.37c)$$

onde os f_j 's são uma espécie de “número de ocupação” que tomam o valor $f_j = 2$ quando $i \in D$ (i.e., quando ele corresponde à um orbital de camada fechada) e $f_j = 1$ caso contrário.

Poder-se-ia pensar em procurar por uma transformação unitária capaz de diagonalizar a matriz dos multiplicadores de Lagrange, como no caso UHF e RHF, porém, pode ser mostrado que, para sistemas de camada aberta arbitrários, não é possível, em geral, diagonalizar a matriz dos multiplicadores de Lagrange por uma transformação unitária apropriada dos orbitais [92].

2.5 O Formalismo Hartree-Fock-Roothaan

Conforme já mencionado, as equações HF formam um conjunto de equações integro-diferenciais acopladas. Como tal, podem ser abordadas por métodos de diferenças finitas e resolvidas em uma rede discreta. Essa forma de proceder é conhecida como método HF numérico [93], e, dada a presente capacidade dos computadores, ela é aplicável somente para sistemas pequenos e altamente simétricos, tais como átomos e moléculas diatômicas [7,94].

Para se lidar com sistemas maiores, não contemplados pela abordagem numérica, foi independentemente proposto por Roothaan [1] e Hall [2] em 1951 um tratamento diferente para o problema. Consiste em se realizar a discretização não em \mathbb{R}^3 , mas no espaço de funções gerado pelos orbitais espaciais soluções das equações HF: Cada função desse espaço é aproximada por uma combinação linear finita de M funções conhecidas χ_μ , chamadas funções de base, que são ditas comporem um conjunto de funções de base².

Tipicamente, as funções de base são átomo-centradas, razão pela qual são por vezes aludidas como orbitais atômicos (*Atomic Orbitals*, AOs) e os orbitais ϕ_i a que dão origem, orbitais moleculares (*Molecular Orbitals*, MOs). Nestes termos, a referida aproximação é

²Na literatura, é bastante comum o emprego da forma abreviada ‘conjunto de bases’.

designada como combinação linear de orbitais atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals*, LCAO).

Tanto no caso HF numérico, quanto na aproximação LCAO, o resultado exato no âmbito do formalismo HF – conhecido como limite HF [95] – só pode ser atingido assintoticamente: Para o método numérico, quando a malha é muito fina, e no caso da discretização em um espaço de funções, quando $M \rightarrow \infty$.³

Em particular, os orbitais que figuram na função de onda RHF são escritos, dentro da aproximação HFR, como

$$\phi_i(\mathbf{r}) \simeq \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, \dots, N/2; \quad M \geq N/2. \quad (2.38)$$

Observe que, para evitar confusão, empregamos letras latinas para indexar os orbitais e letras gregas para indexar as funções de base.

Se introduzirmos a expressão da Eq.(2.38) nas equações RHF [Eqs.(2.35)], multiplicarmos a igualdade resultante por $\chi_{\mu}^*(\mathbf{r})$ e integrarmos em \mathbf{r} , obtemos

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu}[\phi] c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i}, \quad i = 1, \dots, N/2, \quad \mu = 1, \dots, M, \quad (2.39)$$

onde denotamos por $F_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$, respectivamente, os elementos (μ, ν) da matriz de Fock e da matriz de sobreposição (*overlap matrix*, em inglês), definidos como

$$F_{\mu\nu} := \langle \chi_{\mu} | \hat{F}[\phi] | \chi_{\nu} \rangle \quad \text{e} \quad S_{\mu\nu} := \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle. \quad (2.40)$$

Adicionalmente, designamos por $\mathbf{F}[c] := (F_{\mu\nu})$ e $\mathbf{S} := (S_{\mu\nu})$ as matrizes $M \times M$ correspondentes, e, podemos definir $N/2$ matrizes-coluna, $\mathbf{c}_i := (c_{\nu i})$, cujas entradas correspondem aos coeficientes da expansão de cada um dos orbitais $\phi_i(\mathbf{r})$ na Eq.(2.38). Assim, as Eqs.(2.39) podem ser reescritas como⁴

$$\mathbf{F}[c]\mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{S}\mathbf{c}_i, \quad i = 1, \dots, N/2. \quad (2.41)$$

As equações acima formam um sistema de $N/2$ equações algébricas conhecidas como

³Desde que, na prática, é impossível se empregar um número infinito de funções de base, o resultado geralmente é estimado através de um procedimento conhecido como extrapolação do conjunto de bases[95].

⁴Alternativamente, se notarmos que $c_{\nu i} \varepsilon_i = \sum_j c_{\nu j} (\varepsilon_j \delta_{ji})$, podemos definir $\mathbf{C} := (c_{\nu i})$, a matriz $M \times N/2$ cujas colunas correspondem aos vetores \mathbf{c}_i , e $\boldsymbol{\varepsilon} := (\varepsilon_i \delta_{ij})$, a matriz diagonal $N/2 \times N/2$ das energias orbitais, para reescrever a Eq.(2.39) de forma ainda mais compacta, como: $\mathbf{F}[c]\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}$.

equações de Roothaan-Hall [1,2]. Tratam-se, na verdade, de uma espécie de problema de autovalor generalizado, exceto pelo fato de existir uma dependência funcional da matriz de Fock com os coeficientes $c_{\nu i}$, o que exige que as equações sejam resolvidas mediante procedimento iterativo SCF: Faz-se uma suposição inicial para os coeficientes $c_{\mu i}$ (denotaremos por $c_{\mu i}^0$) com os quais constrói-se a matriz de Fock correspondente $\mathbf{F}[c^0]$ e resolve-se o problema de autovalor generalizado da Eq.(2.41). Dos M autovetores \mathbf{c}_i , guardam-se apenas aqueles $N/2$ vetores \mathbf{c}_i^1 que correspondem aos $N/2$ autovalores mais baixos ε_i^1 , constrói-se a nova matriz de Fock $\mathbf{F}[c^1]$ e itera-se (por convenção, os autovalores ε_i^n para todo n são ordenados dos mais baixos para os mais altos quando i vai de 1 a M). Esse procedimento é iterado até que a n -ésima solução \mathbf{c}_i^n difira da anterior \mathbf{c}_i^{n-1} em menos que uma quantidade razoavelmente pequena (definida a distância entre as soluções de maneira apropriada, tipicamente um critério de convergência relacionado à variação na energia associada). Quando isto ocorre, diz-se que o procedimento convergiu e os orbitais construídos com os vetores solução são chamados autoconsistentes.

Note que após a convergência ter sido atingida são obtidos M vetores ortogonais \mathbf{c}_i . Desses, somente os $N/2$ correspondentes aos autovalores mais baixos representam as soluções de um elétron reais e, portanto, são chamados orbitais ocupados; os $M - N/2$ restantes não entram na função de onda total (embora sejam relevantes para cálculos de correção dos resultados HF; ver Seção 2.6) e são chamados orbitais virtuais.

Finalmente, se expandirmos o termo $F_{\mu\nu}$ da Eq.(2.40) obtemos:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &:= \langle \chi_\mu | \hat{F}[\phi] | \chi_\nu \rangle = \\ &= \int d^3r \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \hat{h} \chi_\nu(\mathbf{r}) + \sum_{n=1}^{N/2} 2 \left[\int d^3r \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \left(\int d^3r' \frac{\phi_n^*(\mathbf{r}') \phi_n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \chi_\nu(\mathbf{r}) \right. \\ &\quad \left. - \int d^3r \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \left(\int d^3r' \frac{\phi_n^*(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \phi_n(\mathbf{r}) \right]. \quad (2.42) \end{aligned}$$

Agora, se substituirmos as expansões $\phi_n(\mathbf{r}') = \sum_\lambda c_{\lambda n} \chi_\lambda(\mathbf{r}')$ e $\phi_n^*(\mathbf{r}') = \sum_\sigma c_{\sigma n}^* \chi_\sigma^*(\mathbf{r}')$ na Eq.(2.42) resulta:

$$F_{\mu\nu} := \langle \chi_\mu | \hat{F}[\phi] | \chi_\nu \rangle =$$

$$\begin{aligned}
 &= \int d^3r \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \hat{h} \chi_\nu(\mathbf{r}) + \sum_{\lambda\sigma} \sum_{n=1}^{N/2} c_{\lambda n} c_{\sigma n}^* \left[2 \iint d^3r d^3r' \frac{\chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\sigma^*(\mathbf{r}') \chi_\lambda(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right. \\
 &\quad \left. + \iint d^3r d^3r' \frac{\chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\sigma^*(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r}') \chi_\lambda(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right]. \quad (2.43)
 \end{aligned}$$

De forma compacta, podemos escrever

$$F_{\mu\nu} = \underbrace{\langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle}_{h_{\mu\nu}^{\text{core}}} + \underbrace{\sum_{\lambda,\sigma} \left(\sum_{n=1}^{N/2} c_{\lambda n} c_{\sigma n}^* \right)}_{P_{\lambda\sigma}[c]} \underbrace{\left(2 \langle \mu\sigma | \frac{1}{r} | \lambda\nu \rangle + \langle \mu\sigma | \frac{1}{r} | \nu\lambda \rangle \right)}_{G_{\mu\lambda}^{\sigma\nu}}, \quad (2.44)$$

onde adotamos uma notação abreviada que usa r para $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ e $|\mu\rangle$ para $|\chi_\mu\rangle$. Introduzimos também a chamada matriz densidade $P_{\lambda\sigma}[c]$, a matriz Hamiltoniano de caroço $h_{\mu\nu}^{\text{core}}$, e a matriz $G_{\mu\lambda}^{\sigma\nu}$, constituída pelas integrais de quatro centros de dois elétrons $\langle \mu\sigma | 1/r | \lambda\nu \rangle$ – também chamadas integrais de repulsão eletrônica – que explicitamente se escrevem como

$$\langle \mu\sigma | \frac{1}{r} | \nu\lambda \rangle = \iint d^3r d^3r' \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\sigma^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_\lambda(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r}). \quad (2.45)$$

É conveniente também introduzir as matrizes de Coulomb ($J_{\mu\nu}[c]$) e de troca ($K_{\mu\nu}[c]$):

$$J_{\mu\nu}[c] := \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma}[c] \langle \mu\sigma | \frac{1}{r} | \nu\lambda \rangle, \quad (2.46a)$$

$$K_{\mu\nu}[c] := \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma}[c] \langle \mu\sigma | \frac{1}{r} | \lambda\nu \rangle, \quad (2.46b)$$

em termos das quais o operador de Fock na Eq.(2.44) pode ser expresso como:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu}^{\text{core}} + 2J_{\mu\nu}[c] - K_{\mu\nu}[c]. \quad (2.47)$$

Note que a matriz Hamiltoniano do caroço $h_{\mu\nu}^{\text{core}}$, conforme enfatizado pela notação empregada, não depende dos coeficientes $c_{\mu i}$, sendo assim necessita ser calculada apenas uma vez e a partir daí permanece constante durante todo o processo iterativo.

2.6 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

O método HF e suas variantes tratam a interação elétron-elétron de forma média, sem levar em conta os efeitos da correlação instantânea. Devido ao princípio variacional, a energia HF do estado fundamental (limite HF), E_0^{HF} , é sempre maior que a energia não

relativística exata correspondente, E_0 . A diferença entre elas é justamente a definição da energia de correlação, introduzida por Löwdin em 1959 [96]:

$$E_{\text{corr}} = E_0 - E_0^{\text{HF}}. \quad (2.48)$$

Para dar conta desses efeitos de correlação não incluídos na função de onda HF, diversos métodos foram desenvolvidos, os quais são genericamente denominados correlacionados ou pós-HF. Dentro da abrangência dessa designação encontram-se os métodos *ab initio* perturbativos, tais como a teoria de Møller-Plesset [97].

A família de métodos conhecidos como Møller-Plesset é abreviada como MP n ($n = 2, 3, 4, \dots$), indicando que foram incluídas correções de ordem até n . Aqui, nos limitaremos a apresentar expressões explícitas para MP2, pois foi o método efetivamente usado neste trabalho.

A teoria de Møller-Plesset consiste em uma particularização da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger⁵ [101,102] caracterizada por uma escolha conveniente da partição do Hamiltoniano eletrônico. O Hamiltoniano não perturbado, $\hat{H}^{(0)}$, é escolhido como a soma dos N operadores de Fock de um elétron da Eq.(2.18) e a função de onda de ordem zero, $\Psi_0^{(0)}$, é a função de onda HF.

Assim, a expansão formal da partição de Møller-Plesset para o Hamiltoniano eletrônico \hat{H} [Eq.(2.5)] pode ser escrita como

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}', \quad (2.49)$$

onde

$$\hat{H}^{(0)} := \sum_i^N \hat{F}(\mathbf{x}_i) = \sum_i^N \hat{h}(\mathbf{x}_i) + \sum_i^N \sum_j^N \left(\hat{J}_j(\mathbf{x}_i) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_i) \right). \quad (2.50)$$

A perturbação \hat{H}' , por sua vez, é obtida como

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} = \sum_i^N \left[\sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_j^N \left(\hat{J}_j(\mathbf{x}_i) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_i) \right) \right], \quad (2.51)$$

e é geralmente referida como potencial de flutuação [7].

⁵A teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger é a forma convencional da teoria perturbacional, encontrada amplamente em livros-texto de Mecânica Quântica[98–100].

É bem conhecido da teoria de Rayleigh-Schrödinger que a correção de primeira ordem na energia é dada por

$$\Delta E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0^{(0)} \rangle. \quad (2.52)$$

Assim, a energia Møller-Plesset corrigida em primeira ordem é

$$\begin{aligned} E_0^{\text{MP1}} &= E_0^{(0)} + \Delta E_0^{(1)} = \\ &\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H} | \Psi_0^{(0)} \rangle = E_0^{\text{HF}}; \end{aligned} \quad (2.53)$$

ou seja, ela apenas recupera a energia HF. Portanto, a contribuição efetiva que a teoria de Møller-Plesset vem trazer para o aprimoramento da energia HF só pode ser obtida a partir da correção de segunda ordem, a partir do nível de teoria MP2.

De acordo com a formulação de Rayleigh-Schrödinger, as correções de ordem $n \geq 2$ devem ser escritas em termos dos demais autoestados $\Psi_a^{(0)}$ do Hamiltoniano não perturbado $\hat{H}^{(0)}$ [Eq.(2.50)], e não apenas do estado de referência $\Psi_0^{(0)}$. Esses autoestados são chamados determinantes substituídos (ou determinantes excitados). Tratam-se da função de onda determinantal HF onde um ou mais spin-orbitais ocupados, que aqui serão indicados pelas letras i, j, k, \dots , foram substituídos por spin-orbitais virtuais, que especificaremos por r, s, t, \dots . Neste contexto, a notação Ψ_i^r indica um determinante onde o spin-orbital ocupado ψ_i foi substituído pelo spin-orbital virtual ψ_r . Um determinante desse tipo denota que um elétron ocupando o spin-orbital ψ_i no estado fundamental é promovido para um spin-orbital ψ_r , então desocupado, e portanto é dito simplesmente excitado. De igual modo, Ψ_{ij}^{rs} indica um determinante duplamente excitado, onde os elétrons ocupando os spin-orbitais ψ_i e ψ_j foram promovidos para os spin-orbitais virtuais ψ_r e ψ_s . Determinantes de excitações mais altas são denotados de maneira análoga.

Para exemplificar, escrevemos a equação de autovalor associada a um estado representado por um determinante duplamente excitado Ψ_{jk}^{rs} :

$$\hat{H}^{(0)} \Psi_{ij}^{rs} = E_{ij}^{rs} \Psi_{ij}^{rs} = \left[\sum_{k=1}^N \varepsilon_k - (\varepsilon_i + \varepsilon_j) + (\varepsilon_r + \varepsilon_s) \right] \Psi_{ij}^{rs}. \quad (2.54)$$

Nos moldes da teoria de perturbação convencional, a correção de segunda ordem na

energia é dada por

$$\Delta E_0^{(2)} = \sum_{a \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_a^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_a^{(0)}}. \quad (2.55)$$

As regras de Condon-Slater [88] estabelecem que os únicos elementos de matriz $\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_a^{(0)} \rangle$ não nulos no somatório acima são aqueles onde $\Psi_a^{(0)}$ corresponde a um determinante duplamente excitado. Portanto, seguem destas regras

$$\begin{aligned} \Delta E_0^{(2)} &= \sum_{i < j}^N \sum_{r < s}^{\infty} \frac{|\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_{ij}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ij}^{rs}} = \\ &= \sum_{i < j}^N \sum_{r < s}^{\infty} \frac{|\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_r \psi_s \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_s \psi_r \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_r - \varepsilon_s}, \end{aligned} \quad (2.56)$$

onde as integrais de dois elétrons são, explicitamente,

$$\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_r \psi_s \rangle := \sum_{\sigma, \sigma'} \iint \frac{\psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j^*(\mathbf{x}') \psi_r(\mathbf{x}) \psi_s(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r'. \quad (2.57)$$

Um cálculo MP2 usual inicia-se com a discretização do problema em um conjunto de bases, seguida de um procedimento SCF padrão [ver Seção 2.5] do qual se obtêm os orbitais ocupados e virtuais e as energias orbitais correspondentes. Devido à incompletude do conjunto de bases utilizado, o número de orbitais virtuais obtidos no cálculo SCF é finito, o que conduz a um truncamento na soma infinita da Eq.(2.56).

Com relação ao custo computacional, em sua formulação canônica, um cálculo MP2 possui fator de custo da ordem de M^5 e uma grande quantidade de memória é necessária para armazenar os cálculos intermediários [103].

Em concordância com a intuição química de que os elétrons do caroço são menos afetados pelo ambiente molecular e pela formação das ligações químicas, por vezes esses elétrons não são incluídos no cálculo da correção de segunda ordem na energia. Tal aproximação é denominada de caroço congelado (*frozen-core*) e faz contraposição a um cálculo completo (*full*). Ao passo que neste último, todos os elétrons são promovidos para orbitais virtuais, no primeiro os elétrons fora da camada de valência são “congelados”, isto é, não são promovidos para orbitais virtuais e portanto não contribuem para a energia de correlação [104].

Resta mencionar que o método de Møller-Plesset é extensivo (*size extensive*), isto é,

a correção na energia em cada uma das ordens de perturbação é proporcional ao número de elétrons do sistema [105,106]. Além disso, por tratar-se de um método que não é variacional, a energia Møller-Plesset pode estar abaixo da energia verdadeira do estado fundamental.

2.7 Teoria do Funcional da Densidade

Todos os métodos descritos até agora buscam encontrar os orbitais moleculares ótimos que participam da construção da função de onda eletrônica $\Psi(\underline{\mathbf{x}}; \mathbf{R})$ que, por sua vez, carrega todas as informações com respeito às propriedades do sistema em estudo. Apesar de serem amplamente usados em Química Quântica, eles têm suas limitações; em particular a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjuntos de bases grandes para moléculas contendo muitos átomos.

Uma alternativa aos métodos baseados na função de onda é a DFT, que possui como entidade básica a densidade eletrônica total

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma \dots \sigma_N} \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d^3r_2 \dots d^3r_N . \quad (2.58)$$

Para se ter uma noção da vantagem que isso representa, basta mencionar que enquanto a função de onda de N elétrons depende de $3N$ variáveis espaciais, a densidade eletrônica depende apenas de 3. Assim, enquanto a complexidade da função de onda cresce com o número de elétrons, a densidade eletrônica mantém-se com o mesmo número de variáveis, independente do tamanho do sistema. Mais concretamente, apontamos que, ao passo que em um cálculo HF que utiliza M funções de base o esforço computacional aumenta na ordem de M^4 , ou no caso do método MP2 com M^5 , no caso da DFT este fator é de apenas M^3 [107].

Afora essas vantagens, DFT incorpora em sua formulação a correlação eletrônica, permitindo que sistemas de tamanho moderado a grande (com número de átomos ≥ 20) sejam estudados com precisão química aceitável a custos computacionais significativamente menores, se comparados àqueles obtidos com métodos correlacionados convencionais, tais

como MPn , *Coupled Cluster* (CC) e interação de configurações.

O conceito de um funcional da densidade para a energia surgiu ao final da década de 1920 com o método Thomas-Fermi [108,109] e também serviu de base para modelos posteriores, como o método $X\alpha$ [87], introduzido por Slater em 1951. Contudo, apenas em 1964, com o trabalho de Hohenberg e Kohn [110], deu-se uma prova formal de que a energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. O inconveniente é que, embora o teorema de Hohenberg-Kohn confirme a existência de um funcional que relacione a densidade eletrônica com a energia do sistema, ele não informa a forma de tal funcional. Um avanço importante em termos da aplicabilidade da DFT foi feito em 1965, com o trabalho de Kohn e Sham [111], mas a busca de funcionais precisos que conectam estas duas quantidades ainda é um dos objetivos da DFT.

2.7.1 Princípios Básicos da Teoria

Para um sistema de N elétrons, o potencial externo $v(\mathbf{r})$ [ver Eq.(2.6)] fixa completamente o Hamiltoniano eletrônico da Eq.(2.5); então N e $v(\mathbf{r})$ determinam todas as propriedades do estado fundamental.

O primeiro teorema introduzido por Hohenberg e Kohn [110] estabelece que o potencial externo $v(\mathbf{r})$ é determinado, a menos de uma constante aditiva, pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e, desde que essa também determina o número de elétrons, segue que $\rho(\mathbf{r})$ determina a função de onda do estado fundamental Ψ_0 e todas as outras propriedades do sistema. Assim, pode-se escrever o funcional energia explicitando a dependência funcional dos seus termos com a densidade ρ

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T_e[\rho] + V_{eN}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3r + F_{\text{HK}}[\rho], \end{aligned} \quad (2.59)$$

onde

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (2.60)$$

é um funcional universal, válido para qualquer sistema eletrônico.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn [110] exprime o princípio variacional da energia, sendo esta um funcional da densidade eletrônica. Ele declara que para uma densidade teste $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d^3r = N$,

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}], \quad (2.61)$$

onde $E_v[\tilde{\rho}]$ é o funcional energia da Eq.(2.59). Assim, esse teorema é análogo ao Teorema Variacional para a função de onda.

Visto que a forma funcional exata de $F_{\text{HK}}[\rho]$ na Eq.(2.60) não é conhecida – e, em particular, o termo correspondente à energia cinética, $T_e[\rho]$ – Kohn e Sham [111] sugeriram cobrir a maior parte da energia compreendida por esse termo introduzindo o funcional energia cinética T_s para um sistema de referência de N elétrons não interagentes sujeitos a um potencial efetivo $v_{\text{ef}}(\mathbf{r})$. Em termos práticos, isso significou a introdução de orbitais de um elétron, resultando em uma expressão similar ao caso HF

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{x}) d^4x, \quad (2.62)$$

onde os orbitais ψ_i são os chamados orbitais de Kohn-Sham.

A conexão deste sistema de referência artificial com aquele em que realmente estamos interessados é estabelecida escolhendo o potencial efetivo $v_{\text{ef}}(\mathbf{r})$ de modo que os orbitais de Kohn-Sham ψ_i estejam relacionados com a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$ do sistema interagente real pela seguinte equação

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\psi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2. \quad (2.63)$$

Kohn e Sham [111] também propuseram separar do funcional universal $F_{\text{HK}}[\rho]$ a repulsão coulombiana clássica, de modo que, é possível escrever

$$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{x}) d^4x + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.64)$$

onde o termo $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, chamado funcional de troca-correlação, contabiliza não apenas o termo de interação elétron-elétron de origem não clássica, mas também a parte residual da energia cinética, ou seja, $T_e[\rho] - T_s[\rho]$. Obviamente este é o único termo para o qual

não se possui uma forma explícita.

Os orbitais de Kohn-Sham são obtidos através da minimização do funcional energia da Eq.(2.59), sujeito à restrição de que os orbitais sejam ortonormalizados, e com $F_{\text{HK}}[\rho]$ e $\rho(\mathbf{r})$ dados, respectivamente, pelas Eqs.(2.64) e (2.63). Após uma transformação unitária adequada tal como a que foi realizada no caso HF [ver Eq.(2.22)], obtêm-se as equações orbitais de Kohn-Sham [112]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{x}) , \quad (2.65)$$

onde ε_i são as energias orbitais Kohn-Sham e $v_{xc}(\mathbf{r})$ é o chamado potencial de troca-correlação, definido pela derivada funcional [112]

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} . \quad (2.66)$$

Observe que, até o presente momento, nenhuma menção foi feita a artifícios aproximativos. De fato, a aproximação somente tem lugar quando se tem de decidir sobre a forma explícita do funcional de troca-correlação desconhecido $E_{xc}[\rho]$ e o potencial $v_{xc}(\mathbf{r})$ correspondente. Supondo que a forma funcional de $E_{xc}[\rho]$ é conhecida, pode-se obter v_{xc} da Eq.(2.66), levá-lo à Eq.(2.65) e obter os orbitais e as energias correspondentes. Na prática o problema é resolvido de modo autoconsistente, partindo-se de uma densidade $\rho^{(0)}$ aproximada. Quando a autoconsistência é atingida, através de um critério de convergência adequado, as energias orbitais Kohn-Sham e a densidade do estado fundamental resultante, calculada a partir da Eq.(2.63), podem ser utilizadas para se obter a energia do estado fundamental mediante [112]

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r . \quad (2.67)$$

2.7.2 Aproximações para o Funcional de Troca-Correlação

O modelo mais simples para o funcional de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$ provém da aproximação de densidade local (*Local Density Approximation*, LDA) [110]. A ideia básica dessa aproximação consiste em considerar um sistema inhomogêneo real e dividi-lo em volumes infinitesimais, tomando a densidade eletrônica constante em cada um desses volumes.

A energia de troca-correlação em cada um deles é, então, assumida ser aquela obtida de um gás uniforme de elétrons para aquela densidade. Assim, a energia de troca-correlação do sistema pode ser genericamente expressa como:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3r , \quad (2.68)$$

onde $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca-correlação por elétron num gás eletrônico homogêneo de densidade constante. Na prática, as energias de troca e correlação costumam ser calculadas separadamente.

A expressão analítica para a energia de troca é conhecida exatamente [113]:

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d^3r , \quad (2.69)$$

A energia de correlação é mais complicada e geralmente é obtida por meio de ajustes para os estudos de muitos corpos de Gell-Man e Brueckner [114] e Ceperly e Alder [115]. Funcionais LDA modernos tendem a ser bastante similares, diferindo somente na forma como suas contribuições de correlação são ajustadas aos dados de um gás de elétrons livres. Os funcionais LDA mais comuns são os de Perdew-Zunger (PZ) [116], Perdew-Wang (PW) [117] e Vosko-Wilk-Nusair (VWN)[118].

Foi percebido desde muito cedo que a LDA não era uma aproximação razoável para densidades eletrônicas que variam rapidamente e que uma correção não local envolvendo o gradiente de $\rho(\mathbf{r})$ necessitaria ser incluída. Uma primeira tentativa foi a aproximação da expansão do gradiente (*Gradient-Expansion Approximation*, GEA), onde eram incluídas sistematicamente correções da forma $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$, $|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2$, $|\nabla^2\rho(\mathbf{r})|$, etc. Na prática, a inclusão de correções de gradientes de baixa ordem quase nunca melhora os resultados LDA e muitas vezes até piora [119]. Além disso, correções de ordens mais altas são difíceis de serem calculadas.

Finalmente, verificou-se que em vez de uma expansão do gradiente, poder-se-ia aplicar funções mais gerais de $\rho(\mathbf{r})$ e $\nabla\rho(\mathbf{r})$. A aproximação de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation*, GGA), como é designada, emprega funcionais da forma geral

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int F[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3r . \quad (2.70)$$

Funcionais do tipo GGA são geralmente chamados semi-locais, devido a sua dependência com $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Para muitas propriedades, por exemplo, geometrias e energias do estado fundamental de moléculas e sólidos, funcionais GGA podem garantir melhores resultados do que funcionais LDA. Especialmente para ligações covalentes e sistemas fracamente ligados, funcionais GGA são muito superiores aos LDA.

Dentro da GGA a energia de troca assume a forma

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) F_x(s) d^3r, \quad (2.71)$$

onde F_x é o fator de intensidade de troca, que informa o quanto de energia de troca é elevado em relação ao seu valor LDA para um dado $\rho(\mathbf{r})$ e s é o gradiente de densidade reduzido adimensional que indica a não-homogeneidade local da densidade

$$s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}(\mathbf{r})}. \quad (2.72)$$

Para ilustrar a forma da função $F_x(s)$, apresentamos este fator para dois funcionais de troca bastante populares que são usados neste trabalho; são eles o funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [120,121] e o de Becke (B88) [122]

$$F_x^{\text{PBE}}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa}, \quad (2.73)$$

$$F_x^{\text{B88}}(s) = 1 + \frac{\beta x^2(s)}{C[6\beta x(s) \sinh^{-1}(x(s))]}, \quad x(s) = 2(6\pi^2)^{1/3}s. \quad (2.74)$$

Nessas equações, os parâmetros κ e μ do funcional de troca PBE são parâmetros obtidos a partir de restrições físicas (não-empíricas), já os parâmetros C e β do funcional B88 são obtidos a partir de ajuste (empírico). Quando o gradiente da densidade é nulo, $F_x(s) = 1$, e recupera-se a energia de troca LDA.

A forma funcional para a energia de correlação GGA, $E_c^{\text{GGA}}[\rho]$, também é expressa em função de s . Alguns dos funcionais de correlação mais populares são PBE [120,121], PW91 [123], o de Lee, Yang e Parr (LYP) [124] e o de Perdew (P86) [125].

Uma outra geração de funcionais, chamados híbridos, adiciona uma fração da troca exata calculada a partir do funcional HF ao funcional de troca DFT. Esse procedimento é feito partindo de dados experimentais em sistemas moleculares bem conhecidos e portanto contém parâmetros ajustáveis, constituindo uma forma semi-empírica de tratar o

problema. O funcional híbrido mais amplamente usado é o B3LYP [124,126], que emprega três parâmetros (a_0 , a_x e a_c) determinados por meio de um ajuste experimental para controlar a mistura do funcional de troca HF com os funcionais DFT de troca e correlação

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = E_{xc}^{\text{LDA}} + a_0(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{LDA}}) + a_x(E_x^{\text{GGA}} - E_x^{\text{LDA}}) + a_c(E_c^{\text{GGA}} - E_c^{\text{LDA}}), \quad (2.75)$$

onde $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$, E_x^{GGA} e E_c^{GGA} são, respectivamente, o funcional de troca B88 [122] e o funcional de correlação LYP [124], e E_c^{LDA} é o funcional de correlação VWN [118]. Uma modificação na Eq.(2.75) para incluir a correção de longo alcance apresentada por Tawada e colaboradores [127] resulta no funcional CAM-B3LYP [128].

Em 1996, Becke [129] sugeriu um funcional híbrido de apenas um parâmetro da forma:

$$E_{xc} = E_{xc}^{\text{GGA}} + a(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{GGA}}). \quad (2.76)$$

Se na equação acima o funcional GGA escolhido é o de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [120,121] e $a = 0,25$, a Eq.(2.76) representa o funcional de troca-correlação PBE1PBE, conhecido na literatura como PBE0 [130]. É importante destacar que este modelo não contém nenhum parâmetro empírico.

Outros desenvolvimentos têm sido realizados objetivando melhorar a descrição dos funcionais de troca-correlação. Um deles consiste em estender a expansão do gradiente generalizado para gradientes de segunda ordem, e levar em conta a densidade da energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem [131]. Esses funcionais são chamados, coletivamente, de meta-GGAs. A inclusão da densidade da energia cinética permite que meta-GGAs sejam capazes de distinguir entre regiões de orbital único e regiões em que ocorre sobreposição orbital, garantindo precisão na determinação de propriedades de moléculas, superfícies e sólidos [132].

2.8 Teoria Douglas-Kroll-Hess

A consideração de efeitos relativísticos é essencial para a descrição teórica de estruturas moleculares, atividades químicas e propriedades de sistemas envolvendo elementos pesados

[133]. Para tratar teoricamente esses efeitos, a equação de Dirac [134] é usada, ao invés da equação de Schrödinger.

O Hamiltoniano de Dirac de um elétron pode ser escrito como:

$$\hat{h}_D = c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} + (\beta - 1)c^2 + v, \quad (2.77)$$

onde c é a velocidade da luz, v é o potencial externo [cf. Eq.(2.6)] e \mathbf{p} ($= -i\nabla$) é o operador momento. Têm-se ainda as matrizes de Dirac $\boldsymbol{\alpha}$ e β , que podem ser expressas na representação padrão⁶, a saber,

$$\alpha^i = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_2 & \sigma_i \\ \sigma_i & \mathbf{0}_2 \end{pmatrix}, \quad i = x, y, z \quad \text{e} \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1}_2 & \mathbf{0}_2 \\ \mathbf{0}_2 & -\mathbf{1}_2 \end{pmatrix}, \quad (2.78)$$

onde σ_x , σ_y e σ_z representam as matrizes de spin de Pauli e $\mathbf{0}_2$ e $\mathbf{1}_2$ denotam, respectivamente, as matrizes nula e identidade 2×2 .

As autofunções do Hamiltoniano de Dirac são quadrivetores, chamados quadrispinores, $\psi = (\psi^L, \psi^S)$. Um quadrispinor contém quatro funções (componentes) para caracterizar o estado quântico de um elétron. As duas componentes de baixo ψ^S são usualmente pequenas quando comparadas às duas componentes de cima ψ^L ; são por isso chamadas componentes “pequena” e “grande”, respectivamente. É importante notar que os termos fora da diagonal em $\boldsymbol{\alpha}$ [cf. Eq.(2.78)] acoplam as componentes grande e pequena, de modo que a equação de Dirac não pode ser resolvida independentemente para os bispinores ψ^L e ψ^S .

Para tratar sistemas multieletrônicos, o Hamiltoniano eletrônico de Dirac é aplicado como um substituto ao de Schrödinger [cf. Eq.(2.5)], onde o operador de um elétron de Schrödinger [Eq.(2.11)] é substituído pelo operador de Dirac correspondente [Eq.(2.77)]:

$$\hat{H}_D = \sum_{i=1}^N \hat{h}_{D,i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.79)$$

Métodos químicos baseados no Hamiltoniano quatro-componentes Dirac-Coulomb acima foram divisados com sucesso por muitos grupos de pesquisa (ver, e.g., Ref.[136] para uma revisão de métodos, programas e aplicações). Sabe-se, entretanto, que embora sejam pre-

⁶A forma explícita das matrizes não é importante. Elas devem cumprir certas relações para tornar a equação básica da mecânica quântica, $\hat{h}_D\psi = i\partial\psi/\partial t$, um invariante de Lorentz [135]. Essas relações requerem que $\boldsymbol{\alpha}$ e β sejam pelo menos matrizes 4×4 e exibam determinadas propriedades.

cisos, tais métodos são bastante custosos do ponto de vista computacional e esbarram no fato de darem origem a estados de energias negativas (estados positrônicos), que não possuem nenhum significado físico no contexto da química quântica relativística [137]. É desejável, portanto, uma abordagem de precisão comparável, mas que não faça qualquer referência aos estados de energias negativas.

Uma forma elegante de remover o acoplamento existente entre os estados de energias positiva e negativa é a aplicação de uma transformação unitária U que bloco-diagonaliza o Hamiltoniano de Dirac⁷, \hat{h}_D , de tal maneira que dois blocos de operadores desacoplados, h_+ e h_- emergem:

$$\hat{h}_{bd} = U\hat{h}_D U^\dagger = \begin{pmatrix} h_+ & \mathbf{0}_2 \\ \mathbf{0}_2 & h_- \end{pmatrix}. \quad (2.80)$$

Aqui, os operadores h_+ e h_- são responsáveis, de forma independente, pelos estados de energias positiva e negativa, respectivamente.

O Hamiltoniano de um elétron de Dirac, conforme definido pela Eq.(2.77), contém dois termos bloco-diagonais (ou *pares*, \mathcal{E}_k) e um termo não diagonal (ou *ímpar*, \mathcal{O}_k):

$$\hat{h}_D = (\beta - 1)c^2 + v + c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} \quad (2.81)$$

$$= \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{O}_0. \quad (2.82)$$

Os subscritos indicam a ordem no potencial externo v do termo correspondente.

Um esquema proposto por Douglas e Kroll [12] em 1974, e posteriormente implementado computacionalmente por Hess [13,14], consiste em um desacoplamento sequencial em termos de uma série de transformações unitárias $U = \cdots U_4 U_3 U_2 U_1 U_0$, que bloco-diagonalizam \hat{h}_D passo a passo,

$$\hat{h}_{bd} = \cdots U_4 U_3 U_2 U_1 U_0 \hat{h}_D U_0^\dagger U_1^\dagger U_2^\dagger U_3^\dagger U_4^\dagger \cdots \quad (2.83)$$

Cada matriz unitária U_i é escolhida de modo a reduzir os termos ímpares ordem por ordem. Essa bloco-diagonalização assume a existência de uma expansão do Hamiltoniano

⁷Por questão de simplicidade, a transformação unitária na Eq.(2.80) foi aplicada ao Hamiltoniano de Dirac *de um elétron* em um campo externo. A generalização para um número de partículas arbitrário pode ser derivada em termos da formulação usual de produto tensorial para a construção do Hamiltoniano multieletrônico (ver [138] para detalhes).

bloco-diagonal em termos de um parâmetro de expansão adequado. O parâmetro de expansão formal⁸ do procedimento de desacoplamento DKH é o potencial externo v .

O primeiro passo necessário [139,140] no procedimento DKH é uma transformação Foldy-Wouthuysen de partícula livre U_0 [141] para se gerar um operador $\tilde{\mathcal{O}}_1$ que é linear no potencial,

$$\hat{h}_1 = U_0 h_D U_0^\dagger = \tilde{\mathcal{E}}_0 + \tilde{\mathcal{E}}_1 + \tilde{\mathcal{O}}_1, \quad (2.84)$$

além de dois operadores pares quadridimensionais, $\tilde{\mathcal{E}}_0$ e $\tilde{\mathcal{E}}_1$, que permanecem inalterados sob todas as transformações subsequentes. Eles definem o Hamiltoniano DKH de primeira ordem (DKH1):

$$h_+^{\text{DKH1}} = \tilde{\mathcal{E}}_0 + \tilde{\mathcal{E}}_1. \quad (2.85)$$

Para expressões explícitas dos termos pares de baixa ordem, ver Ref.[142].

As transformações subsequentes são escolhidas para eliminar o termo ímpar de mais baixa ordem em um dado passo. Assim, U_1 é escolhido de tal maneira que $\tilde{\mathcal{O}}_1$ é eliminado, enquanto novos termos ímpares de mais alta ordem emergem. Então, U_2 elimina $\tilde{\mathcal{O}}_2$, e assim por diante. Felizmente, cada uma destas transformações unitárias produz duas ordens pares que permanecem inalteradas por transformações unitárias de ordem mais alta, i.e., U_1 produz a expressão final para $\tilde{\mathcal{E}}_2$ e $\tilde{\mathcal{E}}_3$, enquanto U_2 produz $\tilde{\mathcal{E}}_4$ e $\tilde{\mathcal{E}}_5$, e assim por diante. Este fato é conhecido como a regra⁹ $(2n+1)$ para a produção do Hamiltoniano DKH $(2n+1)$ a partir de $U = U_n U_{(n-1)} \dots U_0$.

A abordagem DKH é mais conhecida na forma de sua variante relativística escalar, na qual todos os termos dependentes do spin são separados dos termos escalares e finalmente negligenciados. Com a omissão das matrizes de spin de Pauli do Hamiltoniano DKH, uma consequência óbvia é a eliminação do acoplamento spin-órbita (*spin-orbit*, SO), que dá lugar a uma descrição spin-média. O formalismo resultante ainda dá conta de todos os

⁸O parâmetro de expansão *verdadeiro* é o potencial energia-atenuado, \tilde{v} , isto é, o potencial (expresso em termos de elementos de matriz numa dada base p^2) dividido por um termo de energia grande, que reduz a magnitude deste por um fator de pelo menos $1/(mc^2)$. Esse detalhe garante a convergência da série DKH (ver Ref.[139]).

⁹Para propriedades, a regra $(2n+1)$ não é válida e n transformações unitárias são requeridas para produzir o Hamiltoniano DKH n [143].

efeitos relativísticos de natureza cinemática (até a ordem escolhida no potencial).

Atualmente a teoria DKH é amplamente aplicada em cálculos quânticos de rotina principalmente em sua variante de segunda ordem (DKH2), que dificilmente requer algum esforço adicional em cálculos de energia eletrônica. Reproduzindo os principais efeitos relativísticos em estruturas moleculares e energias relativas que podem ser encontrados em uma reação química, ele é um esquema eficiente e fácil de ser implementado em pacotes de química quântica [144]. É importante mencionar que a estabilidade variacional deste Hamiltoniano foi provada [145].

Investigação da precisão dos hamiltonianos DKH3 e DKH4 foi realizada por Wolf *et al.* [146]. A análise atestou o caráter não variacional do hamiltoniano DKH3. Tal constatação levou os autores afirmarem que “se há interesse em cálculos relativísticos precisos que vão além da aproximação DKH2, é altamente recomendável que se passe diretamente para DKH4, ao invés de se proceder um cálculo DKH3” [146]. Com efeito, analisando a transformação DKH até uma ordem arbitrária, Reiher e Wolf [139] verificaram uma convergência oscilatória: os hamiltonianos de ordens ímpares DKH1, DKH3, DKH5, DKH7, ..., sempre fornecem energias que se encontram abaixo da energia quatro componentes de referência, enquanto que as energias DKH de ordem par sempre tendem a aproximar o valor de referência por cima.

Capítulo 3

Conjuntos de Funções de Base

3.1 Introdução

A princípio, conjuntos de bases arbitrários poderiam ser escolhidos para se resolver as equações de Roothaan-Hall [Eq.(2.41)], entretanto, observa-se que um dos principais entraves numéricos em cálculos SCF surge da necessidade de se calcularem as integrais de repulsão eletrônica $\langle \mu\sigma | 1/r | \lambda\nu \rangle$ que aparecem na Eq.(2.44), que são em número da ordem de M^4 , caso não seja levada em conta a simetria do conjunto de bases [147]. Essa é a fase do cálculo SCF determinante em termos de tempo computacional, já que todos os demais passos requerem menos computação; por exemplo, o custo computacional requerido para a diagonalização da matriz de Fock é proporcional a M^3 [148]. É evidente, pois, que uma escolha apropriada do conjunto de bases é essencial para se garantir a eficiência dos cálculos. Essa eficiência está relacionada à compacidade do conjunto de bases e a forma funcional das funções que o compõem, que não apenas devem permitir que as integrais SCF sejam avaliadas rapidamente, mas que também sejam úteis do ponto de vista químico.

A primeira forma funcional para AOs testada [6] foi a das Funções Tipo Slater (*Slater-type Functions*, STFs), proposta por Slater [149] e Zener [150] em 1930 e implementada em um código SCF para átomos por Roothaan e Bagus [151] em 1963:

$$\chi_{\mu}^{\text{STF}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\alpha_{\mu}}) := N_{\mu}^{\text{STF}} Y_{l_{\mu} m_{\mu}}(\theta_{\alpha_{\mu}}, \varphi_{\alpha_{\mu}}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha_{\mu}}|^{n_{\mu}-1} e^{-\zeta_{\mu} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha_{\mu}}|} \quad , \quad (3.1)$$

onde N_μ^{STF} é a constante de normalização e ζ_μ é o expoente orbital, parâmetro a ser otimizado variacionalmente. A função $Y_{l_\mu m_\mu}(\theta_{\alpha_\mu}, \varphi_{\alpha_\mu})$ é um harmônico esférico e α_μ rotula o núcleo sobre o qual a função está centrada, e, em geral, haverá várias χ_μ^{STF} , correspondentes a vários valores de μ centradas no mesmo núcleo α . Os inteiros l_μ e m_μ são os números quânticos de momento angular e o parâmetro n_μ é, por abuso de linguagem, chamado número quântico principal, em analogia com as autofunções dos átomos hidrogenóides.

Do ponto de vista físico, STFs têm um excelente comportamento em regiões muito próximas e bastante afastadas do núcleo: Quando $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha_\mu}| \rightarrow 0$, elas apresentam um “bico” (uma descontinuidade na derivada radial) conforme requerido pelo teorema de Kato [152] e decaem exponencialmente quando $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha_\mu}| \rightarrow \infty$, reproduzindo o comportamento dos orbitais hidrogenóides (ver Fig. 3.1). A presença da dependência radial exponencial garante uma convergência razoável, permitindo que STFs sejam usadas principalmente em cálculos semiempíricos atômicos e de moléculas diatômicas, onde uma alta precisão pode ser obtida a custos razoáveis [7].

É sabido, entretanto, que, apesar destas qualidades, o uso de STFs impede que as integrais de repulsão eletrônica de três ou quatro centros sejam calculadas analiticamente [7]. Esse fato, que ficou conhecido como “o pesadelo das integrais” nos primeiros dias da química quântica [6], torna o uso de STFs em cálculos *ab initio* de moléculas grandes computacionalmente proibitivo.

3.2 Funções Tipo Gaussianas

Para vencer as dificuldades computacionais encontradas na avaliação de integrais multicêntricas com STFs, Boys [3] e McWeeny [4] indicaram em 1950 o uso de Funções Tipo Gaussianas (*Gaussian-type Functions*, GTFs) cartesianas:

$$\chi_\mu^{\text{cGTF}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\alpha_\mu}) := N_\mu^{\text{cGTF}} (x - X_{\alpha_\mu})^{l_\mu^x} (y - Y_{\alpha_\mu})^{l_\mu^y} (z - Z_{\alpha_\mu})^{l_\mu^z} e^{-\zeta_\mu |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha_\mu}|^2}, \quad (3.2)$$

onde (x, y, z) e $(X_{\alpha_\mu}, Y_{\alpha_\mu}, Z_{\alpha_\mu})$ são as coordenadas cartesianas de posição do elétron e as do α -ésimo núcleo, respectivamente; os inteiros l_μ^x , l_μ^y e l_μ^z , que assumem valores que vão desde 0 a ∞ , são os chamados números quânticos orbitais. O conjunto desses inteiros

define o tipo de orbital representado pela função, sendo a sua soma $l_\mu = l_\mu^x + l_\mu^y + l_\mu^z$ comumente referida como o momento angular da função. Aquelas funções correspondentes a $l_\mu = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ são, nessa ordem, ditas de simetria s, p, d, f, g, h, \dots , seguindo a notação espectroscópica.

A grande vantagem que GTFs apresentam na avaliação de integrais multicêntricas deve-se ao fato de que o produto de quaisquer duas GTFs centradas em pontos diferentes resulta em uma GTF localizada em um ponto intermediário [153]. Por outro lado, diferentemente de STFs, GTFs possuem derivada nula sobre o núcleo e, portanto, apresentam problema em representar o comportamento adequado em regiões muito próximas a ele. Além disso, elas decaem muito rapidamente a grandes distâncias do núcleo, o que faz com que a “cauda” da função de onda seja muito mal representada. Comparação entre o comportamento radial de GTFs e STFs pode ser vista na Fig. 3.1, onde são representadas graficamente a STF $1s$ do átomo de hidrogênio (em azul) sobreposta à GTF com a mesma norma e expoente (em vermelho).

É importante ressaltar que o mau comportamento de GTFs próximo ao núcleo é relevante para cálculos não relativísticos baseados no formalismo HFR sob a aproximação de núcleos pontuais. Em se tratando de cálculos relativísticos, Ishikawa e colaboradores [154,155] mostraram que a imposição de condições de contorno de núcleo finito para as soluções das equações de Dirac-Fock resulta em uma solução que apresenta comportamento Gaussiano na origem e, portanto, GTFs são as funções de base apropriadas nesse contexto para o modelo de núcleos finitos [156].

Muito embora GTFs não tenham as propriedades físicas adequadas apresentadas por STFs, Boys mostrou que todas as integrais que aparecem na teoria SCF podem ser computadas analiticamente se GTFs cartesianas são usadas [3]. A enorme vantagem que isso representa torna possível o uso de um número muito maior de GTFs para compensar o seu mal comportamento a curtas e longas distâncias do núcleo.

A dependência angular explícita em GTFs pode ser conseguida tomando combinações lineares apropriadas de GTFs cartesianas. Este procedimento dá origem às Funções Tipo

Gaussianas esféricas:

$$\chi_{\mu}^{\text{sGTF}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\alpha_{\mu}}) := N_{\mu}^{\text{sGTF}} Y_{l_{\mu} m_{\mu}}(\theta_{\alpha_{\mu}}, \varphi_{\alpha_{\mu}}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha_{\mu}}|^{l_{\mu}} e^{-\zeta_{\mu} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha_{\mu}}|^2}. \quad (3.3)$$

Para um dado momento angular $l_{\mu} > 1$ o número de GTFs cartesianas ($2l_{\mu} + 1$) é maior que número de GTFs esféricas ($(l_{\mu} + 1)(l_{\mu} + 2)/2$) [157], ou seja, de todas as $(l_{\mu} + 1)(l_{\mu} + 2)/2$ combinações lineares funcionalmente independentes que podem ser formadas usando GTFs cartesianas de momento angular l_{μ} , a parte angular de somente $2l_{\mu} + 1$ delas torna-se proporcional ao harmônico esférico $Y_{l_{\mu} m_{\mu}}(\theta_{\alpha_{\mu}}, \varphi_{\alpha_{\mu}})$; as demais são proporcionais a harmônicos esféricos com diferentes momentos angulares. Por exemplo, existem cinco GTFs esféricas tipo d ($l_{\mu} = 2$) (proporcionais aos harmônicos esféricos $Y_{2,2}$, $Y_{2,1}$, $Y_{2,0}$, $Y_{2,-1}$, $Y_{2,-2}$), enquanto que suas correspondentes cartesianas são em número de seis (proporcionais a x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz e yz). No entanto, com estas GTFs cartesianas, podem ser construídas cinco GTFs esféricas tipo d diferentes (com partes polinomiais proporcionais a $2z^2 - x^2 - y^2$, xz , yz , $x^2 - y^2$ e xy) juntamente com uma GTF tipo s adicional ($\sim x^2 + y^2 + z^2$). Embora as integrais SCF possam ser calculadas para GTFs esféricas, a maioria dos códigos atuais dependem de eficientes algoritmos para calcular integrais com GTFs cartesianas [7,157], transformando as seis componentes cartesianas em cinco GTFs esféricas tipo d puras. Quando somente uma função d é apresentada por átomo, a economia pela remoção da função s extra é pequena, mas se muitas funções d e/ou funções de momento angular mais alto são apresentadas, a economia pode ser substancial. Além disso, a eliminação de GTFs cartesianas de menor momento angular do conjunto reduz problemas de dependência linear para conjuntos de bases grandes [7,158].

3.3 Contração de Conjuntos de Bases

Uma vez que na formação de ligações químicas as camadas atômicas mais internas não experimentam grandes distorções, assume-se que em ambiente molecular sua descrição é muito similar àquela encontrada em um átomo isolado. Essa ideia baseada na intuição química é que fundamenta um procedimento conhecido como contração do conjunto de bases.

O procedimento de contração consiste em se escrever cada uma das funções χ_μ mais internas do GBS como uma combinação linear fixa de M_μ GTFs cartesianas tendo o mesmo centro atômico \mathbf{R}_{α_μ} e mesmo conjunto de números quânticos $\{l_\mu^x, l_\mu^y, l_\mu^z\}$, mas diferentes expoentes ζ_μ^c . Nesse contexto, as Gaussianas que integram a combinação linear, que agora passaremos a denotar ξ_μ^c ($c = 1, \dots, M_\mu$), são denominadas Funções Tipo Gaussianas primitivas e as funções resultantes da combinação linear são denominadas Funções Tipo Gaussianas contraídas (*Contracted Gaussian-type Functions*, CGTFs):

$$\chi_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\alpha_\mu}) := \sum_c^{M_\mu} g_\mu^c \xi_\mu^c(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\alpha_\mu}) = (x - X_{\alpha_\mu})^{l_\mu^x} (y - Y_{\alpha_\mu})^{l_\mu^y} (z - Z_{\alpha_\mu})^{l_\mu^z} \sum_c^{M_\mu} g_\mu^c \mathcal{N}_\mu^c \exp(-\zeta_\mu^c |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha_\mu}|^2), \quad (3.4)$$

onde as constantes de normalização \mathcal{N}_μ^c foram mantidas dentro do somatório porque elas geralmente dependem dos parâmetros ζ_μ^c . Além disso, os coeficientes g_μ^c são geralmente fixados em um procedimento de ajuste em átomos isolados, fazendo valer a já mencionada intuição química de que átomos isolados não são muito diferentes de átomos em um ambiente molecular. O grau da contração refere-se ao número total de primitivas (M_p) usadas para construir todas as M_c funções contraídas, e a especificação de um conjunto de bases em termos das funções primitivas e contraídas é feito através da notação: (*funções primitivas*)/[*funções contraídas*]. Por exemplo, $(10s4p1d)/[3s2p1d]$ denota uma base formada por dez funções s e quatro funções p contraídas, respectivamente, em três e duas, além da adição de uma função d que é deixada não contraída. Embora a especificação não indique como a contração é feita, ela indica o tamanho final da base.

Para ilustrar o efeito do procedimento de contração, tomemos como exemplo a família de conjuntos de bases STO- n G de Pople e colaboradores [159]. Nesses conjuntos, n primitivas são usadas para cada função contraída, e os coeficientes g_μ^c e os expoentes ζ_μ^c são ajustados de modo que as funções contraídas apresentem comportamento radial similar ao de STFs. Na Fig. 3.1, a GTF contraída $1s$ do átomo de hidrogênio usando o conjunto de bases STO-3G é representada juntamente com as três GTFs primitivas que lhe deram origem, bem como a STF que se pretende aproximar. Pode-se observar que a GTF contraída tem um comportamento muito similar à STF em um grande intervalo de

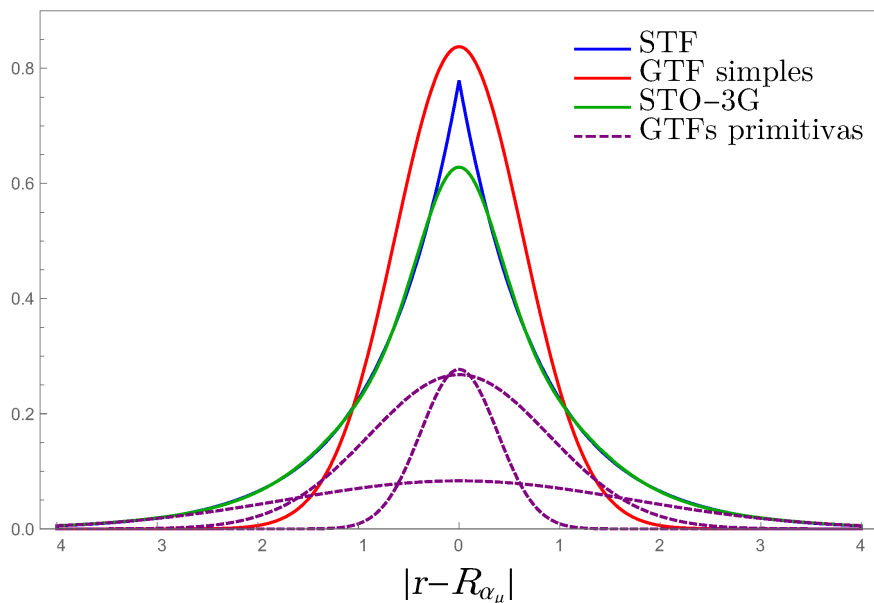


Figura 3.1: Comportamentos radiais do orbital 1s do hidrogênio utilizando STF e GTF simples e o conjunto de bases STO-3G [159].

distâncias, o que não ocorre para a GTF simples.

Obviamente, devido à restrição ao número de parâmetros variacionais, perde-se um pouco da flexibilidade do conjunto de bases ao contraí-lo. Essa redução no número de graus de liberdade na representação dos MOs geralmente tem o efeito de elevar a energia. Por outro lado, a contração reduz significativamente o custo computacional, tanto em termos de economia de tempo de CPU, quanto de armazenamento em disco. É sabido que, muito embora o número de integrais de quatro centros a serem avaliadas dependa do número de GTFs primitivas ($\sim M_p^4$), todos os passos subsequentes do procedimento iterativo SCF dependem de potências do número de CGTFs, M_c [160]. Entretanto, em um esquema SCF direto, onde as integrais são calculadas a cada passo da iteração e tomadas diretamente da memória RAM, o ganho em eficiência com a contração é menos significativo, visto que a maior vantagem da contração está associada à redução do espaço de armazenamento das integrais em disco [161]. Vale ressaltar que, frequentemente, é o armazenamento em disco e não o tempo de CPU o fator limitante de um cálculo [84].

Ademais, sabe-se que o fato de se ter os AOs mais próximos do núcleo não contraídos geralmente leva a problemas de convergência no procedimento SCF [162], sendo assim, o uso de um conjunto contraído tem o efeito de evitar essas ocorrências indesejáveis.

Existem basicamente duas maneiras de se realizar a contração de um conjunto de bases;

a contração geral [163] e a contração segmentada [159,164]. Em uma contração geral, todas as funções primitivas são permitidas contribuir para cada uma das funções contraídas, enquanto que em uma contração segmentada o conjunto de primitivas é particionado em conjuntos disjuntos, isto é, cada função primitiva é permitida contribuir para somente uma função contraída. Por vezes, esta última condição é relaxada e algumas funções primitivas podem ocorrer em mais de uma função contraída.

Uma vantagem do esquema de contração geral é que nele as CGTFs reproduzem exatamente as combinações desejadas de funções primitivas. Por exemplo, se um cálculo atômico SCF é usado para definir os coeficientes da contração em uma contração geral, a base mínima resultante irá reproduzir a energia SCF obtida com o conjunto primitivo [163].

A despeito de suas vantagens, a contração geral é computacionalmente mais custosa do que a contração segmentada. A “transformação” de um conjunto de integrais de repulsão eletrônica de uma base de GTFs primitivas para as de uma base de GTFs contraídas é um procedimento que depende de M_p^4 para uma contração segmentada, mas que depende (em geral) de $M_c M_p^4$ para uma contração geral [161]. Essa diferença, no entanto, não deve ser superestimada já que, conforme indicado na Ref. [161], a obtenção das integrais de GTFs contraídas a partir das integrais de primitivas pode ser realizada de modo mais eficiente do que os fatores acima possam sugerir, mas são necessários códigos específicos para tal.

Os pacotes *ab initio* mais populares não implementam cálculos de integrais com contrações gerais de modo eficiente. O cômputo de integrais de repulsão eletrônica com funções de base de contração geral é bastante caro se são usadas as rotinas convencionais projetadas para um esquema de contração segmentada [165].

Conjuntos de bases de contração segmentada têm sido tradicionalmente preferidos aos de contração geral, sendo as principais exceções os conjuntos ANO e os conjuntos de bases de correlação consistente [166]. A ampla utilização da contração segmentada tem ocorrido principalmente por causa da compacidade e eficiência dos conjuntos de bases assim construídos [72].

3.4 Classificação de Conjuntos de Bases

Além da forma funcional, um conjunto de bases pode ser projetado com diversas características, algumas gerais outras relativas a sua aplicação específica. A seguir, discutiremos brevemente as mais importantes para o nosso trabalho.

3.4.1 Qualidade X-Zeta de Valência

Conjuntos de bases podem ser classificados com respeito ao número de funções que possuem para descrever cada uma das subcamadas atômicas ocupadas ou, mais geralmente, as subcamadas de valência.

Um conjunto de bases mínimo ou zeta simples (*Single Zeta*, SZ) é formado por $2l + 1$ CGTFs para cada subcamada atômica ocupada, todas possuindo os mesmos expoentes e coeficientes de contração, diferindo somente no polinômio que multiplica a exponencial Gaussiana. Assim, conjuntos de bases SZ possuem apenas uma função s para os elementos H e He, duas funções s ($1s$, $2s$) para Li e Be e duas funções s ($1s$, $2s$) e um conjunto de funções p ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) para os demais elementos do segundo período. Como exemplo desse tipo de conjunto de bases temos a família STO- n G de Pople e colaboradores [159]. O conjunto de bases STO-3G para o carbono, por exemplo, é denotado por $(6s3p)/[2s1p]$.

O próximo melhoramento que pode ser conseguido em relação ao conjunto de bases mínimo é obtido dobrando-se o número de funções usadas para descrever cada subcamada atômica ocupada, produzindo uma base tipo dupla zeta (*Double Zeta*, DZ). Uma base DZ emprega, então, duas funções s ($1s$, $1s'$) para H e He e quatro funções s ($1s$, $1s'$, $2s$, $2s'$) (para Li e Be) e mais dois conjuntos de funções p ($2p$, $2p'$) para os elementos do segundo período.

O aumento no número de funções para descrever cada subcamada ocupada permite uma melhor descrição de distribuições eletrônicas diferentes em direções diferentes, no caso de ligações químicas. Todavia, considerando que em uma ligação química as maiores modificações ocorrem nos orbitais mais externos, é comum economizar no número de funções que descrevem os orbitais internos enquanto aumenta-se o número de funções descrevendo

os orbitais de valência, quimicamente mais importantes. Um conjunto construído dessa forma é dito ser de valência separada (*split-valence*). Um conjunto de bases DZ de valência separada usa duas GTFs na descrição dos orbitais de valência e apenas uma GTF para os orbitais internos.

Dando prosseguimento ao aumento no número de funções das subcamadas de valência, pode-se construir conjuntos de bases de valência separada de qualidades tripla zeta (TZ), quádrupla zeta (QZ), quádrupla zeta (5Z) e assim por diante. Conjuntos de bases assim construídos são algumas vezes identificados pelo acréscimo da letra “V”, de “valência”, no início ou no fim dos acrônimos SZ, DZ, TZ, etc.

Os conjuntos 3-21G [167], 4-31G [168], 6-31G [169] e 6-311G [170] de Pople são exemplos bem conhecidos de conjuntos de bases de valência separada que são comumente utilizados em cálculos SCF de moléculas orgânicas. Seus nomes indicam o esquema de contração, de tal forma que o número antes do traço representa quantas GTFs primitivas formam uma única CGTF para as camadas do caroço, e os números após o traço indicam como as CGTFs de valência foram contraídas. Por exemplo, o conjunto de bases 6-31G, contém seis funções primitivas contraídas em uma para descrever a subcamada de caroço 1s dos átomos pesados (o 6 antes do traço) e duas funções contraídas formadas, respectivamente, por três e uma primitivas para as subcamadas de valência 2s e 2p dos átomos pesados e para a subcamada 1s do hidrogênio (o 31 após o traço). Assim, a designação da base 6-31G do carbono é $(10s4p)/[3s2p]$ e para o hidrogênio é $(4s)/[2s]$. O conjunto de bases 6-311G, por sua vez, denota o mesmo esquema de contração, mas com uma função primitiva adicional à região de valência, isto é, $(11s5p)/[4s3p]$ para o carbono e $(5s)/[3s]$ para o hidrogênio.

3.4.2 Funções de Polarização

Visto que o ambiente molecular é altamente anisotrópico, um conjunto de bases preciso deve conter funções de base capazes de representar corretamente as distorções dos orbitais mais externos em uma ligação. Um modo de proporcionar maior flexibilidade a um conjunto para a representação dos MOs é através da adição de funções de pola-

rização, cujo momento angular é maior que o do último dos AOs ocupados. Por exemplo, um conjunto não polarizado, com funções de maior momento angular do tipo p , pode ser polarizado com funções do tipo d, f, g , etc. Como esses orbitais não são ocupados, cálculos atômicos HF não podem ser usados para determinação dos expoentes de funções de polarização, entretanto, eles podem ser adequadamente escolhidos através de cálculos atômicos correlacionados.

Tipicamente, as funções de polarização são constituídas por apenas uma GTF primitiva e os conjuntos que as contêm são designados pela adição da letra “P” ao final do nome do conjunto de bases. No caso dos conjuntos de bases de Pople [171,172] este melhoramento é indicado pela especificação – entre parênteses e após a letra “G” – do número e tipo de funções de polarização, separando átomos pesados do hidrogênio por uma vírgula. Por exemplo, o conjunto de bases 6-31G($2df, p$) trata-se do conjunto de bases original 6-31G com adição de duas funções de polarização do tipo d e uma do tipo f para os átomos pesados, e uma função de polarização p para o hidrogênio. Neste trabalho, conjuntos de bases X-zeta de valência adicionados de funções de polarização foram designados XZP.

3.4.3 Funções Difusas

Têm-se percebido de longa data [160,173] que para cálculos de propriedades moleculares que dependem da distribuição de carga em regiões afastadas dos núcleos, tais como polarizabilidade, faz-se necessário o acréscimo de funções apropriadas para descrever com precisão a “cauda” da função de onda. Essas funções, chamadas difusas, caracterizam-se por terem expoentes pequenos e são, normalmente, acrescentadas também às funções de polarização. Elas são exigidas na descrição da distribuição eletrônica de ânions, e são igualmente importantes na descrição de interações como a ligação de hidrogênio.

Um conjunto de bases acrescido de funções difusas é chamado aumentado. Este melhoramento é comumente denotado pela adição de um prefixo “aug-” ao nome do conjunto de bases. No caso dos conjuntos de bases de Pople, a inserção de um sinal “+” entre o esquema de contração e a letra “G” denota que o conjunto contém uma função difusa

na subcamadas de valência $2s$ e $2p$ de elementos pesados e um segundo “+” indica o acréscimo de uma função na subcamada $1s$ do hidrogênio. Neste trabalho, conjuntos de bases XZP aumentados com funções difusas foram denotados por AXZP.

3.5 Bases Igualmente e Bem Temperadas

A determinação variacional dos expoentes orbitais para GTFs envolve uma otimização não linear demorada. Em 1967, Cade e Huo [174] mostraram que, em um primeiro estágio, é usualmente muito mais vantajoso melhorar um conjunto de bases pela adição de funções extras do que se empenhar em uma meticulosa otimização de expoentes. Uma inspeção nos expoentes ótimos revela que a razão entre expoentes sucessivos na região de valência é aproximadamente constante, sugerindo o conceito de bases igualmente temperadas. Este nome provém da fórmula utilizada na determinação dos expoentes

$$\zeta_\mu = \alpha\beta^{\mu-1}, \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, K, \quad (3.5)$$

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

A Eq.(3.5) foi originalmente proposta por Reeves e Harrison [175] e extensivamente utilizada por Ruedenberg e colaboradores [176] e Raffenetti e Ruedenberg [177] em cálculos atômicos e moleculares. O uso deste artifício reduz o custo da otimização individual dos expoentes para somente dois parâmetros para cada simetria atômica, independente do tamanho do conjunto de bases. Além disso, os α e β otimizados podem ser parametrizados como funções de M_p , o número de primitivas, permitindo a extrapolação para um conjunto de bases bastante grande sem a necessidade de reotimização [160]. Sabe-se também que para $\beta > 1$ as funções de base são, em geral, linearmente independentes [178].

Conjuntos de bases igualmente temperados têm a mesma razão entre os expoentes em todo o intervalo, porém considerações químicas indicam que é usualmente preferível cobrir a região de valência melhor do que a região de caroço. Assim, com o propósito de obter uma melhor precisão com um conjunto de bases menor, Huzinaga e colaboradores

[179–182] propuseram uma extensão da Eq.(3.5) para incluir dois parâmetros adicionais:

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

onde $\delta > 0$ e $\beta \neq 1$. Os parâmetros γ e δ controlam os desvios dos ζ_μ da série geométrica, principalmente para os últimos termos da série. Na fórmula acima α , β , γ e δ são quatro parâmetros a serem otimizados através de um cálculo SCF para cada átomo individualmente, sendo os mesmos para uma mesma simetria atômica. As bases geradas com a fórmula Eq.(3.6) passaram a se chamar bases bem temperadas.

Huzinaga e colaboradores [183] utilizaram a Eq.(3.6) em vários sistemas atômicos e esses cálculos indicaram que bases bem temperadas evitam problemas de dependência linear e rapidamente convergem para o mínimo de energia.

3.6 O Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado

Em 1986, Mohallem e colaboradores [184] desenvolveram o método Coordenada Geradora HF (*Generator Coordinate HF*, GCHF), uma técnica interessante e poderosa que tem sido usada com sucesso para gerar conjuntos de bases de GTFs e STFs para vários sistemas atômicos e moleculares [185–192].

O método é o resultado de se empregar no modelo de partículas independentes o *ansatz* variacional introduzido por Hill, Griffin e Wheeler [193,194] em 1953-1957 no contexto do método Coordenada Geradora da Física Nuclear. Cada um dos orbitais atômicos é escrito como uma transformada integral, ao invés da combinação linear que aparece na aproximação HFR:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \int d\alpha f_i(\alpha) \chi_i(\mathbf{r}, \alpha), \quad i = 1, \dots, N/2, \quad (3.7)$$

onde χ_i são as chamadas funções geradoras (que podem ser STFs ou GTFs), f_i são as funções peso, que precisam ser determinadas, e α é a coordenada geradora. Os orbitais ϕ_i acima são usados para construir a função de onda determinantal HF, em termos da qual

o funcional energia a ser minimizado é expresso [ver Eq.(2.12)].

A aplicação do princípio variacional sobre o funcional energia resultante leva às equações de Griffin-Hill-Wheeler-HF:

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0, \quad i = 1, \dots, N/2, \quad (3.8)$$

onde ε_i são as energias orbitais e $F(\alpha, \beta)$ e $S(\alpha, \beta)$ os núcleos de Fock e de sobreposição definidos como

$$F(\alpha, \beta) = h(\alpha, \beta) + \sum_j^{N/2} [2J_j(\alpha, \beta) - K_j(\alpha, \beta)] \quad (3.9)$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \int d^3r \chi_k^*(\mathbf{r}, \alpha) \chi_k(\mathbf{r}, \beta). \quad (3.10)$$

Na Eq.(3.9) aparecem o núcleo de um elétron

$$h(\alpha, \beta) = \int d^3r \chi_k^*(\mathbf{r}, \alpha) \hat{h}(\mathbf{r}) \chi_k(\mathbf{r}, \beta), \quad (3.11)$$

e os núcleos de dois elétrons, que podem ser de dois tipos: o núcleo de Coulomb,

$$J_j(\alpha, \beta) = \iint d\alpha' d\beta' f_j^*(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta), \quad (3.12)$$

e o núcleo troca,

$$K_j(\alpha, \beta) = \iint d\alpha' d\beta' f_j^*(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta'), \quad (3.13)$$

onde

$$V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) = \iint d^3r d^3r' \frac{\chi_k^*(\mathbf{r}, \alpha) \chi_j^*(\mathbf{r}', \alpha') \chi_j(\mathbf{r}', \beta') \chi_k(\mathbf{r}, \beta)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.14)$$

e

$$V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') = \iint d^3r d^3r' \frac{\chi_k^*(\mathbf{r}, \alpha) \chi_j^*(\mathbf{r}', \alpha') \chi_k(\mathbf{r}', \beta) \chi_j(\mathbf{r}, \beta')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.15)$$

As Eqs.(3.8) são integradas numericamente através de discretização, com uma técnica que preserva a representação contínua (o caráter integral) do método GCHF. Esta técnica é a discretização integral, que foi originalmente implementada no método GCHF através de uma troca de rótulos para o espaço da coordenada geradora, a saber,

$$\Omega = \frac{\ln \alpha}{A}, \quad A > 1, \quad (3.16)$$

onde A é um parâmetro de escala determinado numericamente e o novo espaço Ω é discretizado para cada simetria atômica $s, p, d, f, \text{etc.}$, levando em conta uma malha numérica igualmente espaçada $\{\Omega_k\}$, tal que

$$\Omega_k = \frac{\ln \alpha_k}{A} = \Omega_{\min} + (k - 1)\Delta\Omega, \quad k = 1, 2, \dots, K. \quad (3.17)$$

Nesta equação, K é o número de pontos da discretização e Ω_{\min} e $\Delta\Omega$ são, respectivamente, o ponto inicial da malha e o incremento utilizado para obter os pontos subsequentes. Os pontos mínimo (Ω_{\min}) e máximo (Ω_{\max}) são escolhidos de modo a abarcar o intervalo de integração adequado da função peso f_k .

A escolha da coordenada geradora α depende do sistema físico sob estudo. Para sistemas atômicos, α representa os expoentes gaussianos atômicos e, de acordo com a Eq.(3.17), a escolha dos pontos de discretização Ω_k determina o número de expoentes α_k do conjunto de bases Gaussianas para cada simetria atômica. O número de pontos da discretização, K , define o tamanho do conjunto de bases.

Uma modificação do método GCHF, introduzida por Jorge e de Castro [195], resultou em melhoramento da energia HF atômica sem adição de novas funções de base. Nessa aproximação, o novo espaço da coordenadora geradora Ω é discretizado para cada simetria $s, p, d, f, \text{etc.}$, em três sequências aritméticas independentes,

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{\min} + (k - 1)\Delta\Omega, & k = 1, 2, \dots, I \\ \Omega'_{\min} + (k - 1)\Delta\Omega', & k = I + 1, I + 2, \dots, L \\ \Omega''_{\min} + (k - 1)\Delta\Omega'', & k = L + 1, L + 2, \dots, K \end{cases} \quad (3.18)$$

Tal procedimento foi denominado método Coordenada Geradora HF Melhorado (*Improved Generator Coordinate HF*, IGCHF). Agora, para um dado valor de K , o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria com o uso da Eq.(3.18) é três vezes maior que do método GCHF original. Jorge e de Castro [195] denominaram os conjuntos de bases gerados pelo método IGCHF de triplamente otimizados.

Devemos observar que o uso da Eq.(3.18) 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.

Capítulo 4

Conjuntos de Bases Segmentados para Todos os Elétrons de Qualidade Tripla Zeta de Valência para os Elementos da Quinta Fila

4.1 Introdução

Neste capítulo, apresentamos os conjuntos de bases de contração segmentada de qualidade tripla zeta de valência mais de funções de polarização (TZP) para os elementos da quinta fila da tabela periódica desenvolvidos neste trabalho. O conjunto de bases não relativístico TZP [196–198], também disponível nas representações DKH [198,199] e TZP aumentado (ATZP) [200–202] para os elementos que vão desde H até Xe, pode ser combinado com os conjuntos de bases aqui apresentados. O desempenho do conjunto de bases TZP-DKH foi avaliado pelas energias de ionização de alguns elementos, assim como pelo comprimento de ligação de equilíbrio (r_e), energia de dissociação (D_e) e frequência vibracional harmônica (ω_e) de uma amostra de moléculas diatômicas, para as quais existem dados experimentais na fase gasosa. Comparação com valores teóricos publicados previamente na literatura foi feita.

4.2 Determinação dos Conjuntos de Bases

Conjuntos de bases para cálculos moleculares são usualmente desenvolvidos em três etapas: i) Geração de conjuntos de bases estendidos em cálculos atômicos, ii) construção de conjuntos de bases contraídos usando esquema de contração geral ou segmentado e iii) adição de funções de polarização suplementares. O primeiro estágio neste trabalho foi feito gerando um conjunto de bases Gaussianas totalmente otimizadas. O segundo estágio foi implementado empregando o esquema de contração segmentado proposto por Dunning [164] ao invés do esquema de contração geral proposto por Raffinetti [163]. O esquema de contração segmentado foi escolhido porque o consideramos compacto e eficiente.

4.3 Conjunto de Bases Tripla Zeta de Valência para Cs–La e Hf–Rn

O conjunto de bases TZ para os átomos da quinta fila foi obtido de maneira similar àquela empregada previamente para construir o conjunto TZ [197,198] para K–Xe.

Antes de descrever o tratamento sistemático usado para obter os parâmetros do conjunto de bases, é necessário discutir os orbitais de valência atômicos da quinta fila da tabela periódica. As camadas internas para Cs, Ba e La são $1s$, $2s$, $2p$, $3p$, $3d$, $4s$, $4p$, $4d$, $5s$ e $5p$, enquanto que para Hf a Rn, o orbital $4f$ também foi incluído. Para cério e bário, somente $6s$ está ocupado nos estados fundamentais atômicos. No entanto, como já é conhecido para metais alcalinos e alcalinos terrosos, os orbitais p de valência desempenham papel preponderante na química desses elementos, então, escolhemos classificar $6p$ como orbital de valência. Por outro lado, para os metais de transição de lantânio até mercúrio e os átomos da quinta fila do grupo principal, tálio até radônio, os orbitais $5d$ estão ocupados nos estados fundamentais atômicos e esses devem ser tratados como orbitais de valência. Finalmente, para La–Hg, enquanto parte da valência pode indubitavelmente ser descrita usando somente funções $6s$ e $5d$, parece provável que funções $6p$ também sejam necessárias, particularmente para números de coordenação altos. Portanto, nós retivemos

as funções $6p$ para todos os átomos no intervalo La–Hg.

As energias totais HF dos estados selecionados foram minimizadas usando duas sub-rotinas desenvolvidas por nosso grupo de pesquisa, que foram incorporadas no programa ATOM-SCF [203]. Inicialmente, o método IGCHF [195] foi usado para otimizar o conjunto não contraído de cada átomo. A partir desses conjuntos, todos os expoentes das simetrias s , p , d e f foram otimizados com outra sub-rotina. O programa usa o procedimento SCF restrito de camada aberta. Para Cs, Ba, La e Hf–Rn, todos os expoentes para os orbitais atômicos internos e de valência foram otimizados para darem a menor energia ROHF para os estados fundamentais, a saber, Cs (2S), Ba (1S), La (2D), Hf (3F), Ta (4F), W (5D), Re (6S), Os (5D), Ir (4F), Pt (3D), Au (2S), Hg (1S), Tl (2P), Pb (3P), Bi (4S), Po (3P), At (2P) e Rn (1S).

A seguir, para cada elemento, foram realizados centenas de testes com o código ATOM-SCF [203], para verificar qual esquema de contração segmentada conduz à menor perda de energia total HF quando comparada com o resultado do conjunto não contraído correspondente. Desse modo, decidimos por [204]:

Conjunto de bases TZ: (a) Para Cs e Ba: nosso conjunto de bases totalmente otimizado ao nível atômico ($21s14p7d$) foi contraído para $[9s5p2d]$ através dos seguintes esquemas de contração: $\{8, 3, 2, 3, 1, 1, 1, 1, 1/7, 3, 2, 1, 1/5, 2\}$ e $\{8, 3, 2, 3, 1, 1, 1, 1, 1/8, 2, 2, 1, 1/5, 2\}$, respectivamente. (b) Para La: nosso conjunto de bases totalmente otimizado ao nível atômico ($21s14p10d$) foi contraído para $[9s5p5d]$ através do seguinte esquema de contração: $\{8, 3, 2, 3, 1, 1, 1, 1, 1/8, 2, 2, 1, 1/6, 1, 1, 1, 1\}$. (c) Para Hf até Hg: nosso conjunto de bases totalmente otimizado ao nível atômico ($21s14p10d4f$) foi contraído para $[9s5p5d1f]$ através dos seguintes esquemas de contração: $\{8, 3, 2, 3, 1, 1, 1, 1, 1/8, 1, 3, 1, 1/5, 2, 1, 1, 1/4\}$ para Hf, Ta, W e Pt; $\{8, 3, 2, 3, 1, 1, 1, 1, 1/7, 3, 2, 1, 1/5, 2, 1, 1, 1/4\}$ para Re e Ir; e $\{8, 3, 2, 3, 1, 1, 1, 1, 1/8, 2, 2, 1, 1/5, 2, 1, 1, 1/4\}$ para Os, Au e Hg. (d) Para Tl até Rn: nosso conjunto de bases totalmente otimizado ao nível atômico ($21s17p10d4f$) foi contraído para $[9s8p5d1f]$ através dos seguintes esquemas de contração: $\{9, 3, 2, 2, 1, 1, 1, 1, 1/8, 2, 2, 1, 1, 1, 1, 1/5, 2, 1, 1, 1/4\}$ para Tl; $\{9, 2, 2, 3, 1, 1, 1, 1, 1/8, 2, 2, 1, 1, 1, 1, 1/5, 2, 1, 1, 1/4\}$ para Pb e Bi; e $\{9, 2, 3, 2, 1, 1, 1, 1, 1/8, 2, 2, 1, 1, 1, 1, 1/5, 2, 1, 1, 1/4\}$ para Po, At e

Rn.

A partir dos esquemas de contração acima, fica claro que as funções de base correspondentes ao orbital atômico $6p$ (para Cs, Ba, La, e Hf até Hg) não podem ser determinadas desta maneira, já que esse orbital está desocupado para todos os estados atômicos considerados. Então, decidimos otimizar esses expoentes juntamente com as funções de polarização.

4.4 Funções de polarização para Cs–La e Hf–Rn

O conjunto TZP foi obtido a partir da representação TZ acima pela adição de funções de número quântico de momento angular mais alto que aqueles requeridos para descrever o átomo no estado fundamental. Então, $2d$ e $1f$ para Cs e Ba e $2f$ e $1g$ para La até Rn foram escolhidas. Os expoentes radiais associados às funções de polarização adicionadas a cada átomo foram determinadas usando o critério de mínima energia MP2 restrito de camada aberta (*Restricted Open-shell MP2*, ROMP2). Nossos cálculos foram realizados usando a aproximação de caroço congelado para a correlação eletrônica e o programa GAUSSIAN 09 [205]. Em todos os cálculos empregamos funções tipo Gaussianas harmônicas esféricas.

Tratamento especial foi necessário para o Cs, já que a aproximação de caroço congelado implica na ausência de correlação eletrônica no estado fundamental atômico, então, os expoentes $2d1f$ foram escolhidos pela otimização da energia ROMP2 da molécula Cs_2 com $r_e = 4,648 \text{ \AA}$ [206].

Finalmente, um expoente GTF para descrever o orbital de valência $6p$ (para Cs, Ba, La e Hf até Hg) foi otimizado simultaneamente com as funções de polarização ao nível ROMP2 objetivando construir conjuntos de bases apropriados para realizar cálculos correlacionados. Para a simetria p de cada átomo, a função de valência mais externa é o expoente $6p$ obtido a partir desse procedimento.

Aqui, deve-se mencionar que o conjunto de bases TZP [204], $[9s5p4d1f]$ para Cs e Ba; $[9s5p5d2f1g]$ para La; $[9s6p5d3f1g]$ para Hf, Ta, Os, Au e Hg; $[9s5p5d3f1g]$ para W, Re, Ir e Pt; e $[9s8p5d3f1g]$ para Tl até Rn, deve ser usado juntamente com a representação

TZP correspondente do H até o Xe. Podemos notar que, exceto para Hf, Ta, Os, Au e Hg, os outros metais de transição, bem como Cs e Ba, têm somente cinco funções para descrever a simetria p , *i.e.*, para estes elementos, não foi possível otimizar qualquer função associada ao orbital atômico $6p$.

4.5 Funções difusas para Cs–La e Hf–Rn

Uma metodologia similar àquela apresentada nas Refs. [200–202] foi usada, a saber, funções de simetrias s e p (para Cs) e s , p e d (para La e Hf–Rn) foram adicionadas ao conjunto de bases TZP gerado para os átomos neutros e, então, otimizadas para a energia HF do estado fundamental do ânion. Em seguida, funções de polarização foram adicionadas para cada um dos conjuntos de polarização presentes no conjunto de bases neutro, d e f (para Cs) e f e g (para La e Hf–Rn), e esses expoentes foram otimizados para a energia ROMP2 do ânion no estado fundamental. Para realizar tais cálculos, mais uma vez a aproximação de caroço congelado para a correlação eletrônica e o programa GAUSSIAN 09 [205] foram usados. Tratamento especial foi necessário para alguns átomos, cujos ânions não existem. Para Hg e Rn, os expoentes difusos foram obtidos por extrapolação polinomial dos expoentes correspondentes de La^- até Au^- e de Tl^- até At^- , respectivamente. Por outro lado, para Ba não foi possível construir a base ATZP por extrapolação, pois sua configuração eletrônica ($\text{Xe } 6s^2$) é completamente diferente daquela dos elementos da quinta fila.

O procedimento descrito acima levou ao conjunto de bases referido como ATZP [204]: $[9s6p5d2f]$ para Cs; $[9s5p5d3f2g]$ para La; $[9s7p6d4f2g]$ para Hf, Os, Au e Hg; $[9s6p6d4f2g]$ para Ta, Re, Ir e Pt; $[9s5p5d4f2g]$ para W; $[10s9p6d4f2g]$ para Tl, Po e At; e $[9s9p6d4f2g]$ para Pb, Bi e Rn.

4.6 Conjunto de bases Douglas-Kroll-Hess para Cs–La e Hf–Rn

Para reotimizar os coeficientes de contração do conjunto de bases TZP, desenvolvemos uma sub-rotina para otimizar os coeficientes de contração e, então, a acoplamos ao programa GAUSSIAN 09 [205]. O Hamiltoniano DKH2 [207] como implementado no código GAUSSIAN 09 foi usado. Esse código também foi usado para realizar cálculos moleculares.

A função de onda obtida usando o Hamiltoniano DKH, ou qualquer Hamiltoniano relativístico que se considere, tem um comportamento radial diferente, quando comparado ao da função de onda obtida a partir do Hamiltoniano de Schrödinger [13]. Essa diferença pode ter um profundo efeito sobre o resultado calculado quando conjuntos de bases contraídos não relativísticos são usados [15]. Como cálculos DKH introduzem mudanças radiais consideráveis (comparados aos raios não relativísticos), espera-se que o uso do Hamiltoniano DKH em conjunção com qualquer conjunto de bases não relativístico contraído dê resultados pobres (cf. Ref. [15]).

Com isto em mente, desenvolvemos o conjunto de bases TZP contraído DKH para Cs–La e Hf–Rn, o qual incorpora mudanças radiais na função de onda devido à contração e expansão relativística dos orbitais de caroço e valência, respectivamente. Os expoentes foram tomados do conjunto de bases não relativístico TZP. Usamos o mesmo esquema de contração do conjunto de bases contraído original, *i.e.*, somente os valores dos coeficientes de contração foram reotimizados usando o critério de energia mínima do estado fundamental DKH2 (a estabilidade variacional desse Hamiltoniano para todos os elementos conhecidos foi provada por Brummelhuis *et al.* [145]) para os átomos Cs–La e Hf–Rn. Daqui em diante esse conjunto será denotado TZP-DKH [204]. Procedimentos similares têm sido usados por outros autores (ver Ref.[23] e referências aí citadas) para construir conjuntos de bases DKH e/ou ZORA. Por exemplo, os expoentes de maior magnitude para cada momento angular α_l ($l = s, p, d$ e f) dos conjuntos de bases SARC não contraídos para Hf–Hg [23] foram determinados a partir de cálculos SCF de espaço ativo completo (*complete active space SCF*, CASSCF) não relativístico e, então, as séries de primitivas em ordem decrescente foram geradas segundo $\alpha_l \chi^{-i}$ (i é um inteiro positivo),

onde χ assume os valores 2,25, 2,50, 2,75 e 3,00, para s , p , d e f , respectivamente. Em seguida, os coeficientes de contração foram obtidos através de cálculos CASSCF escalares relativísticos. Conjuntos distintos de coeficientes de contração foram determinados dependendo do tratamento de efeitos escalares relativísticos: aqueles otimizados para o Hamiltoniano DKH2 e aqueles otimizados para a aproximação ZORA.

4.7 Resultados e Discussão

Uma vez que, para os elementos da quinta fila, efeitos relativísticos são cruciais para se alcançar resultados atômicos e moleculares precisos, somente o conjunto de bases TZP-DKH foi usado. Ele foi projetado para ser usado com o Hamiltoniano DKH. Para alguns elementos desta linha, sabe-se que o efeito do acoplamento SO já é tão grande que não é suficiente remover os desdobramentos de estrutura fina experimentais atômicos a partir da energia de ligação experimental; também é necessário levar em conta os acoplamentos SO de segunda ordem atômicos e moleculares. Assim, esses efeitos foram tomados da literatura quando disponíveis, uma vez que o código GAUSSIAN 09 somente está apto a realizar tais cálculos ao nível de teoria ECP.

Em todos os cálculos, o funcional B3LYP [124,126] foi empregado. Inicialmente, o modelo DKH2-B3LYP/TZP-DKH foi usado para determinar a geometria de equilíbrio de uma dada molécula e, então, a partir dessa geometria otimizada, frequência vibracional harmônica e energia de dissociação foram calculadas.

4.7.1 Energia de ionização

Na Tabela 4.1, energias de ionização DKH2-B3LYP/TZP-DKH [204] e aquelas obtidas com o conjunto de bases bem temperado [UWTBS, (28s21p18d12f)] [208] de alguns átomos da quinta fila da tabela periódica são reportadas. Além disso, resultados altamente acurados [método DKH-CASSCF/CASPT2 (funções de onda multiconfiguracionais com correlação dinâmica incluída usando teoria de perturbação de segunda ordem) em conjunção com os conjuntos de bases relativísticos ANO muito grandes], que não incluem

Tabela 4.1: Energias de ionização (em eV).

	TZP-DKH ^a	ANO-RCC ^b	UWTBS ^c
Cs (² S) → Cs ⁺ (¹ S)	3,881	3,826	–
Ba (¹ S) → Ba ⁺ (² S)	5,103	5,089	–
La (² D) → La ⁺ (³ F)	5,980	5,52	–
Hf (³ F) → Hf ⁺ (² D)	6,934	6,63	6,721
Ta (⁴ F) → Ta ⁺ (⁵ F)	7,071	7,49	7,472
Os (⁵ F) → Os ⁺ (⁶ D)	8,209	8,30	8,476
Ir (⁴ F) → Ir ⁺ (⁵ F)	9,468	8,84	8,895
Tl (² P) → Tl ⁺ (¹ S)	5,676	5,47	–
Pb (³ P) → Pb ⁺ (² P)	6,985	7,12	–
Bi (⁴ S) → Bi ⁺ (³ P)	8,514	8,87	–
Po (³ P) → Po ⁺ (⁴ P)	8,402	8,21	–
At (² P) → At ⁺ (³ P)	9,916	9,92	–
Rn (¹ S) → Rn ⁺ (² P)	11,700	11,69	–
MAD ^d	0,22	–	–

^aPresente investigação (DKH2-B3LYP), conjunto de bases gerado neste trabalho [204].

^bDas Refs [16–18]. Os valores foram obtidos ao nível CASSCF/CASPT2 juntamente com os conjuntos de bases ANO-RCC [12s10p8d4f] (para Cs e Ba), [24s21p15d11f4g2h] (para La–Hg), e [11s10p9d6f4g] (para Tl–At), sem a inclusão do acoplamento SO.

^cDa Ref [23]. Os valores foram obtidos ao nível DKH2-B3LYP juntamente com o conjunto de bases bem temperado não contraído (28s21p18d12f) [208], sem a inclusão do acoplamento SO.

^dDesvio absoluto médio com respeito às energias de ionização ANO-RCC.

efeitos SO, foram também incluídos com o propósito de serem usados como valores teóricos de referência.

Da Tabela 4.1, pode-se verificar que, em geral, as energias de ionização TZP-DKH comparam bem com os valores teóricos publicados previamente na literatura [16–18, 208]. Em ambos os casos [ANO-RCC (contração relativística baseada em cálculos CASSCF/CASPT2) e UWTBS] a maior diferença ocorre para Ir. Por outro lado, se usarmos o método CASSCF com os orbitais *s*, *p* e *d* no espaço ativo (nove orbitais e nove e oito elétrons para Ir e Ir⁺, respectivamente) e correlação dinâmica tratada ao nível MP2 em conjunção com o conjunto TZP-DKH, a energia de ionização de Ir reduz-se para 8,812 eV. Outro cálculo realizado por nós usando *Coupled-Cluster* com excitações simples, duplas e triplas perturbativas (*Coupled-Cluster with Single, Double and Perturbative Triple Excitations*, CCSD(T)) (41 elétrons correlacionados)/TZP-DKH fornece 8,740 eV. Ambos os resultados comparam muito bem com o valor CASSCF/CASPT2 exibido na Tabela 4.1 e com o experimento (*J-averaged*), 8,93 eV [17]. Isso mostra que o conjunto de bases

TZP-DKH pode dar resultado preciso para a energia de ionização atômica se é usado juntamente com um nível de teoria alto.

No geral, o desvio absoluto médio (*mean absolute deviation*, MAD) para as energias de ionização DKH-CASSCF/CASPT2/ANO-RCC de DKH2-B3LYP/TZP-DKH é 0,22 eV. Esse resultado reforça a ideia que em média a concordância entre nossos resultados e os valores teóricos de referência é boa. Certamente, para reduzir o MAD, faz-se necessário usar conjuntos de bases de qualidades mais altas (QZ, 5Z, 6Z, ect), já que os conjuntos ANO-RCC são muito grandes comparados com o nosso.

4.7.2 Constantes espectroscópicas

Para espécies diatômicas envolvendo elementos da quinta fila, entramos em uma região mais problemática da tabela periódica porque existem muito menos dados experimentais confiáveis com que podemos comparar. Resultados de constantes espectroscópicas obtidos ao nível de teoria DKH2-B3LYP são listados na Tabela 4.2 [204]. Para comparação, resultados experimentais das moléculas em fase gasosa, quando disponíveis, também são listados.

Na Tabela 4.2, apresentamos os resultados de r_e , ω_e e D_e para Cs_2 obtidos ao nível de teoria DKH2-B3LYP/TZP-DKH juntamente com outros resultados teóricos [16] e experimentais [206] disponíveis na literatura. Dos dados ali exibidos, nota-se que os resultados teóricos de r_e e ω_e para o dímero concordam bem entre eles e com os dados experimentais. Diferentemente dos resultados de r_e e ω_e , o valor de D_e TZP-DKH é subestimado.

Para os hidretos de cério e bário, os resultados TZP-DKH de r_e , ω_e e D_e estão em excelente concordância com os valores experimentais correspondentes. Para esses compostos, observamos que os comprimentos de ligação são maiores que os valores experimentais e as frequências harmônicas são menores. Conjuntos de bases maiores são necessários para melhorar a concordância com o experimento.

Os estados fundamentais de dímeros de alcalinos terrosos geralmente são descritos como complexos de van der Waals fracamente ligados (excetuando-se Be_2) de maneira que previsões precisas e observações experimentais são bastante difíceis.

Tabela 4.2: Comprimentos de ligação (r_e em Å), frequências vibracionais harmônicas (ω_e em cm^{-1}) e energias de ligação (D_e em eV) teóricos e experimentais para os estados fundamentais de algumas diatômicas.

		TZP-DKH ^a		Valores teóricos prévios		Expt. [206]
Cs ₂ (¹ Σ _g ⁺)	r_e	4,700	4,692	DKH-CASSCF/CASPT2/ [12s10p8d4f] [16]		4,648
	ω_e	39,35	42			42,02
	D_e	0,377	0,443			0,455
CsH (¹ Σ ⁺)	r_e	2,502	–	–		2,4938
	ω_e	871,2	–	–		891,0
	D_e	1,866	–	–		1,87275
Ba ₂ (¹ Σ _g ⁺)	r_e	4,928	5,100	DKH-CASSCF/CASPT2/ [12s10p8d4f] [16]		–
	ω_e	44,28	31			–
	D_e	0,066	0,145			–
BaH (² Σ ⁺)	r_e	2,256	–	–		2,2318
	ω_e	1148,0	–	–		1168,31
	D_e	2,058	–	–		1,896±0,151
La ₂ (¹ Σ _g ⁺)	r_e	2,729	–	–		–
	ω_e	185,2	–	–		–
	D_e	2,372	–	–		2,50±0,22 ^b [209]
Hf ₂ (³ Σ _u ⁺)	r_e	2,442	2,443	BPW91/[6s5p3d2f] [210]		2,45; 2,46; 2,52 [211]
	ω_e	166,4	215			176,2 [212]
	D_e	2,717	2,53			3,4±0,6 ^b [213]
Ta ₂ (¹ Σ _g ⁺)	r_e	2,173	–	–		–
	ω_e	324,6	–	–		–
	D_e	3,917	–	–		4±1 ^b [213]
Pt ₂ (³ Σ _g [–])	r_e	2,261	2,47	B3LYP/LANL2DZ [214]		2,33 [215]
	ω_e	278,2	205			259 [215]
	D_e	3,325	1,57			3,64±0,16 [215]
AuI (¹ Σ ⁺)	r_e	2,494	2,4705	CCSD(T)/CBS+CV [216]		2,471 [217]
	ω_e	217,6	216,72			216 [217]
	D_e	3,259	2,69			2,86 [217]
Tl ₂ (³ Π _u)	r_e	2,799	3,025	DKH-CASSCF/CASPT2/ ANO-QZP [220]		3,02 [218] 2,75 [219]
	ω_e	107,9	87,6			78 [218] 136 [219]
	D_e	1,219	1,103			0,43 [218] 0,63 [219]
TlCl (¹ Σ ⁺)	r_e	2,473	2,497	RPP-CCSD(T)/[6s6p4d3f2g] [221]		2,48483
	ω_e	285,5	282			283,75
	D_e	4,601	4,488			3,835
Pb ₂ (³ Σ _g [–])	r_e	2,864	2,893	DKH-CASSCF/CASPT2/ ANO-QZP [220]		2,932 [222]
	ω_e	133,4	128			110 [222]
	D_e	2,531	1,856			~ 1 [223]
PbO (¹ Σ ⁺)	r_e	1,899	1,939	SR-ZORA-GGA/B [224]		1,922
	ω_e	771,3	730			721
	D_e	5,255	5,51			3,87
Bi ₂ (¹ Σ _g ⁺)	r_e	2,629	2,655	SR-ZORA-GGA/B [224]		2,66
	ω_e	198,1	193			173
	D_e	2,771	2,74			2,04
At ₂ (¹ Σ _g ⁺)	r_e	2,945	3,0±0,1	CCSD(T) quatro componentes		–
	ω_e	140,5	115±10	para todos os elétrons/pVTZ [225]		–
	D_e	1,513	0,872±0,130			–

^aCálculo DKH2/B3LYP. Conjunto de bases gerado em [198,199] e neste trabalho (elementos da quinta fila) [204].^bValor de D_0 .

Até onde sabemos, Ba_2 ainda é pouco conhecido. Os dados experimentais para esse dímero são um tanto imprecisos. Resultados teóricos para os estados fundamental e excitados foram previamente reportados na literatura (ver Ref.[209] e referências aí citadas). Os ‘melhores’ resultados [16] incluindo correção relativística escalar (DKH) para a abordagem CASSCF/CASPT2/[12s10p8d4f] são $r_e=5,100 \text{ \AA}$, $\omega_e=31 \text{ cm}^{-1}$ e $D_e=0,145 \text{ eV}$ que podem ser comparados com os valores presentes $r_e=4,928 \text{ \AA}$, $\omega_e=44,28 \text{ cm}^{-1}$ e $D_e=0,066 \text{ eV}$. Para os dímeros de alcalinos terrosos, Ross *et al.* [16] verificaram que existe um erro sistemático no cálculo das distâncias de ligação deles. Elas foram superestimadas de 0,1 a 0,3 \AA . O efeito deste erro na frequência harmônica certamente deve ser apreciável. Para a energia de ligação, existe uma discrepância entre os dois valores teóricos (um é menos que a metade do outro). Isso deve ser atribuído aos métodos utilizados.

Finalmente, deve ser mencionado aqui que, para os dímeros de césio e bário, bem como para os hidretos, o efeito SO sobre as constantes espectroscópicas é desprezível.

O único dado experimental sobre o dilantânio foi obtido por Verhaegen *et al.* [226] em 1964, por meio de espectroscopia de massa por efusão de Knudsen de alta temperatura. O método de entropia absoluta foi usado para determinar $D_0(\text{La}_2)=2,50 \pm 0,22 \text{ eV}$, assumindo $r_e=2,80 \text{ \AA}$, $\omega_e=230 \text{ cm}^{-1}$ e degenerescência eletrônica efetiva do estado fundamental de 5. Esse valor tem sido reportado em muitas revisões críticas, embora a validade das suposições de modo algum seja óbvia. Nosso valor de $D_0(2,361 \text{ eV})$ está justamente dentro da incerteza experimental. A única outra informação que temos disponível sobre La_2 é um espectro de ressonância de spin eletrônico. Como é o caso para o congênico di-ítrio, Y_2 , esse espectro sugere um possível estado fundamental $^1\Sigma_g^+$ para La_2 . Mesmo inexistindo cálculos disponíveis para comparação sobre esse ponto, isso foi assumido por nós.

Para o dímero de háfnio, o espectro de ressonância Raman foi reportado por Lombardi e colaboradores [212]. Encontrou-se que a frequência vibracional do estado fundamental é $176,2 \text{ cm}^{-1}$. Morse recomendou um valor de $3,4 \pm 0,6 \text{ eV}$ para a energia de dissociação do dímero de háfnio [213], mas desde que não existe evidência experimental direta para este valor, ele deve ser tratado com cautela. Distâncias internucleares derivadas de medida de

constantes de força (2,52 Å, usando a regra de Pauling, 2,45 Å, usando a regra de Badger e 2,46 Å, usando a regra de Guggenheimer) foram reportadas [211]. Hf₂ tem um estado fundamental $^3\Sigma_u^+$. Ao nível DKH2-B3LYP/TZP-DKH, o estado $^1\Sigma_g^+$ está 0,102 eV acima do estado $^3\Sigma_u^+$. Levando em conta as barras de incerteza do valor experimental de D_e , pode-se dizer que todos os nossos resultados comparam bem com o experimento, enquanto que os valores BPW91/[6s5p2f] [210], que usam o potencial de caroço efetivo quase relativístico de 60 elétrons de Stuttgart (ECP60MWB), apresentam uma concordância mais pobre.

Atualmente, é um importante assunto de pesquisa determinar estruturas moleculares dos elementos de transição, especialmente aqueles do quinto e sexto períodos. Contudo, ainda há carência de trabalhos de pesquisa experimentais e teóricos para Ta₂. Levando em consideração várias estimativas empíricas de D_0 reportadas na literatura, um valor escolhido de 4 ± 1 eV foi sugerido por Morse [213]. Considerando as barras de incerteza, nosso resultado de D_0 , de 3,897 eV, está em excelente concordância com ele.

Pt₂ pode ser considerado somente moderadamente relativístico. É sabido que para o dímero de Pt, o estado tripleto é energeticamente mais favorável, seguido pelos estados singleto e quinteto, respectivamente. Para o estado tripleto do dímero de Pt, nosso comprimento de ligação (2,261 Å) e frequência vibracional harmônica (278,2 cm⁻¹) calculados são, respectivamente, subestimado e superestimado, quando comparados com os resultados experimentais [215] de 2,33 Å e 259 cm⁻¹. A energia de ligação calculada para o dímero de Pt é 3,325 eV, em excelente concordância com os valores experimentais de $3,64 \pm 0,16$ [215] e $3,14 \pm 0,02$ eV [227]. A concordância entre os resultados B3LYP obtidos por nós e por Sebetci [214] é pobre (cf. Tabela 4.2). Certamente, a origem das discrepâncias está no conjunto de bases (TZP-DKH neste trabalho e LANL2DZ em [214], que usa ECP relativístico de 18 elétrons para reduzir o número de elétrons considerados explicitamente no cálculo). Por outro lado, o funcional BPW91 juntamente com o conjunto de bases LANL2DZ melhora significativamente os resultados das constantes espectroscópicas para Pt₂ (2,37 Å, 234 cm⁻¹ e 3,36 eV) [214] quando comparado com o experimento e conosco.

As constantes espectroscópicas DKH2-B3LYP/TZP-DKH calculadas do iodeto de ouro

são sumarizadas na Tabela 4.2, onde também são comparadas com os valores experimentais disponíveis. Existem outros estudos teóricos desta molécula, e o leitor é direcionado à [23,216] e referências aí citadas. Um estudo que usa funções de onda altamente correlacionadas CCSD(T) e sequências sistemáticas de conjuntos de bases que se aproximam do limite do conjunto de bases completo (CBS) foi reportado por Puzzarini e Peterson [216]. Exceto para D_e , nossos resultados concordam muito bem com aqueles obtidos ao nível de teoria CCSD(T)/CBS+ correlação caroço-valência (CV). Para r_e , ω_e e D_e , estimativas do efeito SO ($-0,0040 \text{ \AA}$, $+0,59 \text{ cm}^{-1}$ e $-0,295 \text{ eV}$) foram feitas [216]. Desses resultados, vemos que o efeito SO somente é apreciável para D_e , principalmente devido ao grande desdobramento SO atômico. Adicionando estas correções aos valores DKH2-B3LYP/TZP-DKH, obtemos $2,490 \text{ \AA}$, $218,2 \text{ cm}^{-1}$ e $2,964 \text{ eV}$, que estão em excelente concordância com o experimento [217].

Os elementos $6p$ são dominados por efeitos relativísticos, incluindo o desdobramento SO. Existem uns poucos estudos teóricos, a maioria deles tendo o objetivo de testar uma abordagem teórica específica para a química quântica relativística.

Roos e Malmqvist [220] publicaram recentemente um estudo de algumas diatômicas, incluindo os dímeros de tálio e chumbo, com o objetivo de testar o desempenho do método DKH-CASSCF/CASPT2 para compostos contendo o grupo principal da quinta fila ou actinídeos. No trabalho deles foram feitas referências a estudos anteriores.

O dímero de tálio tem o estado fundamental $^3\Pi_u$. Da Tabela 4.2, podemos ver que a concordância com DKH-CASSCF/CASPT2/ANO-RCC-QZP é razoável. Principalmente para a energia de ligação, o efeito SO é consideravelmente grande [220]. Os resultados de comprimento de ligação, frequência harmônica e energia de ligação DKH2-B3LYP/TZP-DKH mais correções SO dão $2,861 \text{ \AA}$, 95 cm^{-1} e $0,554 \text{ eV}$, respectivamente. Devido aos diferentes valores dos dados experimentais [218,219], todos os valores teóricos mostram boa concordância com o experimento. Adicionalmente, deve-se ter em mente que os valores experimentais para esta molécula de modo nenhum são conhecidos precisamente.

A próxima aplicação do nosso conjunto de bases TZP-DKH diz respeito a TlCl , *i.e.*, um composto iônico. Comparando nossos resultados com dados teóricos publicados previ-

amente por outros autores, notamos considerável similaridade. Por exemplo, Metz *et al.* [221], usando o procedimento pseudo-potencial relativístico de 21 elétrons de valência (RPP)-CCSD(T)/[6s6p4d3f2g], estão em excelente concordância conosco (ver Tabela 4.2). O efeito SO estimado por eles para r_e , ω_e e D_e foram $-0,011 \text{ \AA}$, $+1 \text{ cm}^{-1}$ e $-0,684 \text{ eV}$. Pode-se verificar que os resultados DKH2-B3LYP/TZP-DKH + SO ($2,462 \text{ \AA}$, $286,5 \text{ cm}^{-1}$ e $3,917 \text{ eV}$) dão excelente concordância com o experimento [206].

O dímero de chumbo representa um difícil desafio tanto para espectroscopistas experimentais quanto para teóricos. O estado fundamental de Pb_2 é $^3\Sigma_g^-$. Não muito parece ser conhecido sobre o dímero do chumbo experimentalmente. A Tabela 4.2 mostra que os valores de r_e e ω_e obtidos com os modelos DKH2-B3LYP/TZP-DKH e DKH-CASSCF/CASPT2/ANO-RCC-QZP estão em excelente concordância, enquanto nossa D_e é cerca de $0,7 \text{ eV}$ maior. Roos e Malmqvist [220] obtiveram um alongamento da ligação devido ao efeito SO de $0,044 \text{ \AA}$ (de $2,893$ para $2,937 \text{ \AA}$). A frequência harmônica e energia de ligação deles decresceram de 128 para 104 cm^{-1} e de $1,856$ para $0,911 \text{ eV}$, respectivamente. Considerando os efeitos SO, nossos resultados vão para $2,908 \text{ \AA}$, $109,4 \text{ cm}^{-1}$ e $1,586 \text{ eV}$. Exceto para D_e , que é superestimado, a concordância com o experimento [222,223] é muito boa.

Lenthe *et al.* [224] estudaram constantes espectroscópicas de algumas diatômicas de camada fechada usando o método ZORA-GGA (aproximação gradiente generalizado) em conjunção com um conjunto de bases para todos os elétrons grande de funções tipo-Slater designado como B . As equações de Kohn-Sham relativísticas de um elétron foram resolvidas nos casos relativístico escalar e totalmente relativístico (incluindo o operador SO). Destes cálculos, os autores puderam determinar os efeitos de acoplamento SO sobre propriedades espectroscópicas moleculares.

Para PbO , podemos ver que, com exceção de ω_e , a aproximação SR-ZORA-GGA/ B dá resultados [224] próximos aos nossos DKH2-B3LYP/TZP-DKH. Mas, cálculos precisos de propriedades de elementos pesados contendo a molécula PbO requerem, além de cuidadosa consideração da correlação eletrônica e efeito relativístico escalar, que se leve em conta o acoplamento SO. Para comprimento de ligação, frequência vibracional harmônica e

energia de ligação, as correções SO reportadas na Ref [224] são iguais a $-0,002 \text{ \AA}$, -10 cm^{-1} e $-1,36 \text{ eV}$, respectivamente. Portanto, os valores DKH2-B3LYP/TZP-DKH + SO reduzem-se a $1,897 \text{ \AA}$, $761,3 \text{ cm}^{-1}$ e $3,895 \text{ eV}$. Estes resultados mostram concordância boa com o experimento, embora ω_e seja 5,5% maior que o valor experimental.

O método SR-ZORA-GGA/*B* também foi usado em cálculos realizados para Bi_2 por Lenthe *et al.* [224], que obtiveram resultados próximos aos nossos (cf. Tabela 4.2). Agora, o efeito SO estimado para r_e , ω_e e D_e são, respectivamente, $+0,030 \text{ \AA}$, -19 cm^{-1} e $-0,76 \text{ eV}$, que, adicionados aos resultados DKH2-B3LYP/TZP-DKH dão $2,659 \text{ \AA}$, $179,1 \text{ cm}^{-1}$ e $2,011 \text{ eV}$. Uma vez mais, a concordância entre teoria e experimento é excelente.

Finalmente, para At_2 , como não há dados experimentais na literatura, resultados CCSD(T)/pVTZ relativístico quatro componentes [225] foram usados como referência. Uma comparação direta entre esses resultados e os nossos não é possível. Então, adicionando as contribuições de SO PP (pseudo-potencial) + CPP (potencial caroço-polarização)/CCSD(T) ($+0,131 \text{ \AA}$, -41 cm^{-1} , $-1,07 \text{ eV}$), reportadas na Ref [228], a DKH2-B3LYP/TZP-DKH, obtivemos $r_e=3,076 \text{ \AA}$, $\omega_e=99,5 \text{ cm}^{-1}$ e $D_e=0,443 \text{ eV}$, que estão em concordância satisfatória com os dados de referência exibidos na Tabela 4.2.

Capítulo 5

Conjuntos de Bases Segmentados para Todos os Elétrons de Qualidade Dupla Zeta de Valência para os Lantanídeos

5.1 Introdução

Neste capítulo, conjuntos de bases DZP para os elementos de Ce até Lu, para serem usados com os Hamiltonianos não relativístico e DKH foram apresentados. Deve-se notar que para os elementos de H até Hf e de Ta até Rn, conjuntos de bases similares foram publicados previamente [24,26,199,229–231]. A partir do conjunto de bases DZP-DKH, energias de ionização atômicas, comprimentos de ligação de equilíbrio bem como energias de atomização DFT dos trifluoretos de lantanídeos foram calculadas e comparadas com dados teóricos de referência e experimentais.

5.2 Determinação dos conjuntos de bases

5.2.1 Conjunto de bases dupla zeta de valência para Ce–Lu

Para os lantanídeos, um procedimento similar àquele usado para desenvolver o conjunto DZ para Hf–Hg [26] foi empregado. Após o espaço de valência ($4f5p5d6s$) para estes elementos ser escolhido, o conjunto de bases não contraído de cada átomo foi otimizado considerando o critério de energia total HF mínima do estado fundamental [Ce (1G), Pr (4I), Nd (5I), Pm (6H), Sm (7F), Eu (8S), Gd (9D), Tb (6H), Dy (5I), Ho (4I), Er (3H), Tm (2F), Yb (1S) e Lu (2D)]. Neste processo, o método IGCHF [195] foi usado. Em seguida, com o propósito de melhorar a energia HF prévia de cada elemento, todos os expoentes das simetrias s , p , d e f foram otimizados usando uma sub-rotina desenvolvida por nosso grupo de pesquisa e que foi incorporada ao programa ATOM-SCF [203]. Esse programa usa o procedimento SCF restrito de camada aberta.

Ao fim do processo de otimização, expoentes difusos ($\sim 0,18$) de simetria d para Ce e Lu foram gerados, enquanto que para os demais elementos o mesmo não ocorreu. Com o propósito de descrever uma possível ocupação do orbital de valência $5d$ quando a ligação química ocorre, uma função d foi adicionada a estes últimos átomos e, então, foram otimizadas ao nível HF. Os expoentes dessas funções convergiram para $\sim 0,50$.

Em seguida, após serem realizados centenas de testes com os conjuntos de bases não contraídos otimizados, o melhor esquema de contração (menor perda de energia HF) para cada átomo foi encontrado, a saber: (a) Para Ce e Lu, o conjunto de bases totalmente otimizado ($20s14p9d5f$) foi contraído para $[8s5p4d2f]$ através dos seguintes esquemas de contração $\{8, 3, 2, 3, 1, 1, 1, 1/8, 2, 2, 1, 1/5, 2, 1, 1/4, 1\}$ e $\{10, 2, 3, 1, 1, 1, 1, 1/8, 1, 3, 1, 1/5, 2, 1, 1/4, 1\}$, respectivamente. (b) De Pr até Yb, o conjunto de bases totalmente otimizado ($20s14p10d5f$) foi contraído para $[8s5p5d2f]$ através dos seguintes esquemas de contração: $\{8, 2, 3, 3, 1, 1, 1, 1/8, 2, 2, 1, 1/6, 1, 1, 1, 1/4, 1\}$ para Pr; $\{10, 3, 2, 1, 1, 1, 1, 1/7, 3, 2, 1, 1/6, 1, 1, 1, 1/4, 1\}$ para Nd, Sm e Eu; $\{10, 2, 3, 1, 1, 1, 1, 1/7, 3, 2, 1, 1/6, 1, 1, 1, 1/4, 1\}$ para Pm; $\{10, 3, 1, 2, 1, 1, 1, 1/7, 2, 3, 1, 1/6, 1, 1, 1, 1/4, 1\}$ para Gd e Tb; $\{10, 2, 3, 1, 1, 1, 1, 1/7, 2, 3, 1, 1/6, 1, 1, 1, 1/4, 1\}$ para Dy e Yb; e $\{10, 2, 2, 2, 1, 1, 1, 1/7, 2, 3, 1, 1/6, 1, 1, 1, 1/4, 1\}$ para Ho,

Er e Tm.

Na Tabela 5.1, as energias totais HF para Ce–Lu avaliadas neste trabalho com os conjuntos de bases não contraídos [(20s14p9d5f) para Ce e Lu e (20s14p10d5f) para Pr–Yb] e DZ são exibidos [77]. Os resultados numéricos HF [232] também foram incluídos. Pode-se observar que os erros obtidos com os conjuntos não contraído e DZ em geral crescem de Ce até Lu e que os maiores desvios ocorrem para Yb (0,27869 e 22,97217 Hartree, respectivamente).

Tabela 5.1: Energias totais HF do estado fundamental em Hartree (sinal invertido) para Ce–Lu.

Átomo	Conjunto não contraído	Conjunto DZ	NHF ^a
Ce (¹ G)	8 566,248622	8 560,217932	8 566,872681
Pr (⁴ I)	8 921,007734	8 909,244729	8 921,181028
Nd (⁵ I)	9 283,795665	9 268,134876	9 283,882944
Pm (⁶ H)	9 654,995494	9 639,094619	9 655,098969
Sm (⁷ F)	10 034,83713	10 025,24412	10 034,95255
Eu (⁸ S)	10 423,41378	10 413,80094	10 423,54302
Gd (⁹ D)	10 820,46203	10 803,42812	10 820,66121
Tb (⁶ H)	11 226,39471	11 208,57945	11 226,56837
Dy (⁵ I)	11 641,26172	11 622,67160	11 641,45260
Ho (⁴ I)	12 065,06950	12 045,47532	12 065,28980
Er (³ H)	12 497,91571	12 477,89123	12 498,15278
Tm (² F)	12 939,91177	12 919,27883	12 940,17440
Yb (¹ S)	13 391,17750	13 368,48402	13 391,45619
Lu (² D)	13 851,42601	13 829,67338	13 851,80800

^aEnergias HF numéricas da Ref.[232].

5.2.2 Funções de polarização para Ce–Lu

O conjunto de bases DZP não relativístico foi obtido a partir da representação DZ pela adição de funções de números quânticos de momento angular mais altos que aqueles necessários para descrever o átomo no estado fundamental. Então, para os elementos de Ce até Lu uma função de simetria g foi adicionada e, então, otimizada usando o critério de energia ROMP2 mínima. A aproximação de caroço congelado para a correlação eletrônica, conforme disponível no programa GAUSSIAN 09 [205], foi usada. Em todos os cálculos, funções tipo Gaussianas harmônicas esféricas foram empregadas.

O conjunto de bases DZP contraído resultante é [77]: $[8s5p4d2f1g]$ (66 funções) para Ce e Lu e $[8s5p5d2f1g]$ (71 funções) para Pr até Yb. Aqui, deve-se mencionar que o conjunto de bases de valência contraída ECP de caroço pequeno $[10s8p5d4f]$ de Cao e Dolg tem 87 funções [36].

5.2.3 Conjunto de bases Douglas-Kroll-Hess para Ce–Lu

A correção relativística escalar pode ser substancial, mesmo para moléculas que contêm elementos da primeira linha (ver Ref.[15]). A aproximação DKH [12–14] tem sido usada com sucesso para estimar tais efeitos relativísticos escalares. Para evitar resultados indesejáveis em cálculos relativísticos, os conjuntos de bases cc-pVXZ ($X=D, T, Q$ e 5) não relativísticos para H, He, B–Ne, Al–Ar, e Ga–Br foram contraídos novamente ao nível de teoria DKH por de Jong *et al.* [15]. Para incorporar sistematicamente os efeitos relativísticos escalares, o conjunto de bases DZP para H–La e Hf–Rn [24,26,229–231] também foi recontraído usando o Hamiltoniano DKH. Esse conjunto foi designado como DZP-DKH [24,26,199,231].

O Hamiltoniano DKH2 [207], como implementado no programa GAUSSIAN 09 [205], foi usado para reotimizar os coeficientes de contração do conjunto de bases DZP para os elementos de Ce até Lu, enquanto que os expoentes e esquemas de contração do conjunto original não foram modificados. Neste processo, uma sub-rotina para minimizar a energia atômica do estado fundamental desenvolvida por nosso grupo de pesquisa e acoplada ao código GAUSSIAN 09 foi usada. A estabilidade variacional do Hamiltoniano DKH2 para todos os elementos da tabela periódica foi provada por Brummelhuis *et al.* [145]. Ao final desse processo, pode-se dizer que a função de onda radial muda devido à contração e expansão relativísticas dos orbitais de caroço e valência, respectivamente. Esses efeitos foram incorporados ao conjunto de bases DZP-DKH para Ce–Lu [77].

5.3 Resultados e discussão

Como para os lantanídeos é essencial levar em conta os efeitos relativísticos em cálculos atômicos e moleculares, nesta seção somente o conjunto de bases DZP-DKH com o Hamiltoniano DKH2 foi usado. Agora, o efeito de acoplamento SO pode ser tão grande que para remover os desdobramentos de estrutura fina experimentais atômicos, a energia de atomização experimental não é suficiente. Acoplamentos SO de segunda ordem atômicos e moleculares também devem ser considerados. Como esses efeitos relativísticos não podem ser computados com o código GAUSSIAN 09 usando um conjunto de bases para todos os elétrons, eles foram omitidos.

Em todos os cálculos, o funcional B3LYP [124,126] foi empregado. Para os trifluoretos de lantanídeos, as energias de atomização foram calculadas a partir das geometrias otimizadas DKH2-B3LYP/DZP-DKH. No processo de otimização, geometrias planares e piramidais foram investigadas.

5.3.1 Cálculos atômicos

Inicialmente, ao nível DKH2-HF, as energias totais do estado fundamental dos elementos de Ce até Lu foram computadas com o conjunto de bases DZP-DKH e, então, usando resultados teóricos da referência [33] obtidos com o conjunto de bases Gaussianas universal não contraído (UGBS, contendo 304 funções por átomo) de de Castro e Jorge [233], o MAD foi calculado, 12,5063 Hartree. Em contraste, quando os conjuntos de bases para todos os elétrons maiores, tais como SARC [45] e $(23s16p12d6f)/[18s12p9d3f]$ [46] foram usados, os MADs reduziram para 2,4479 e 0,4412 Hartree, respectivamente. Recordamos que a maioria das propriedades atômicas e moleculares de interesse químico e físico (energia de ionização, afinidade eletrônica, potencial químico, dureza, energia de atomização, etc.) envolvem diferenças de energia, e não os valores de energia total.

As primeiras energias de ionização (IE_1) DKH2-B3LYP/DZP-DKH [77] e experimentais [234] dos lantanídeos são exibidas na Tabela 5.2. Os resultados teóricos de referência DKH2-B3LYP/UGBS [45] também foram incluídos.

Em geral, as primeiras energias de ionização DZP-DKH comparam bem com os valores [45] computados com o UGBS. A maior diferença ocorre para Gd, 0,46 eV. No geral, o MAD dos dados teóricos de referência das energias de ionização DKH2-B3LYP/DZP-DKH é 0,16 eV. A partir deste resultado, pode-se concluir que em média a concordância entre DZP-DKH e UGBS é boa.

Tabela 5.2: Primeiras energias de ionização (em eV) dos lantanídeos.

	DZP-DKH ^a	UGBS ^b	Expt. ^c
Ce: $4f^15d^16s^2$ (¹ G) → Ce ⁺ : $4f^15d^2$ (⁴ H)	5,16 ^d	5,68 ^e	5,54
Pr: f^3s^2 (⁴ I) → Pr ⁺ : f^3s^1 (⁵ I)	5,41	5,39	5,47
Nd: f^4s^2 (⁵ I) → Nd ⁺ : f^4s^1 (⁶ I)	5,44	5,45	5,52
Pm: f^5s^2 (⁶ H) → Pm ⁺ : f^5s^1 (⁷ H)	5,51	5,51	5,58
Sm: f^6s^2 (⁷ F) → Sm ⁺ : f^6s^1 (⁸ F)	5,52	5,57	5,64
Eu: f^7s^2 (⁸ S) → Eu ⁺ : f^7s^1 (⁹ S)	5,56	5,62	5,67
Gd: $4f^75d^16s^2$ (⁹ D) → Gd ⁺ : $4f^75d^16s^1$ (¹⁰ D)	6,53	6,07	6,15
Tb: f^9s^2 (⁶ H) → Tb ⁺ : f^9s^1 (⁷ H)	5,73	5,81	5,86
Dy: $f^{10}s^2$ (⁵ I) → Dy ⁺ : $f^{10}s^1$ (⁶ I)	5,75	5,92	5,94
Ho: $f^{11}s^2$ (⁴ I) → Ho ⁺ : $f^{11}s^1$ (⁵ I)	5,76	6,01	6,02
Er: $f^{12}s^2$ (³ H) → Er ⁺ : $f^{12}s^1$ (⁴ H)	6,04	6,11	6,11
Tm: $f^{13}s^2$ (² F) → Tm ⁺ : $f^{13}s^1$ (³ F)	6,11	6,19	6,18
Yb: $f^{14}s^2$ (¹ S) → Yb ⁺ : $f^{14}s^1$ (² S)	5,89	6,28	6,25
Lu: $4f^{14}5d^16s^2$ (² D) → Lu ⁺ : $f^{14}s^2$ (¹ S)	4,97	5,39	5,43
MAD ^f	0,16	–	–

^aPresente investigação (cálculos DKH2-B3LYP). Conjunto de bases gerado neste trabalho [77].

^bDa Ref.[45] (cálculos DKH2-B3LYP). O conjunto de bases Gaussianas universal não contraído ($34s24p20d14f$)[233] foi usado.

^cDa Ref [234].

^dCálculo DKH2-CASSCF MP2 (ver o texto).

^eDa Ref [42] (cálculos DKH-CASSCF/CASPT2). O conjunto de bases ANO-RCC não contraído ($25s22p15d11f4g2h$) foi usado.

^fDesvio médio absoluto com respeito às energias de ionização UGBS.

A partir das configurações eletrônicas do estado fundamental dos lantanídeos e dos seus íons positivos mostrados na Tabela 5.2, pode-se verificar que exceto para Lu (onde um elétron $5d$ foi removido), um elétron $6s$ foi removido no processo de ionização. O primeiro processo de ionização do cério é um caso especial. Enquanto o número de elétrons $6s$ sofre redução de dois, o número de elétrons $5d$ sofre acréscimo de um. Como o estado fundamental do cério ($4f^15d^16s^2$, ¹G) não está de acordo com a regra de Hund, ele não pode ser descrito ao nível DFT, então, neste caso, o método DKH2-CASSCF MP2 foi usado. O efeito de acoplamento SO é desprezível quando um elétron $6s$ é removido e

para Ce e Lu ele é cerca de 0,20 eV [235], conseqüentemente, comparação entre os valores DZP-DKH e os experimentais é apropriada. Uma vez mais, exceto para poucos casos, a concordância é boa.

Tabela 5.3: Segunda e terceira energias de ionização (em eV) dos lantanídeos.

	IE ₂			IE ₃		
	DZP-DKH ^a	SARC ^b	Expt. ^c	DZP-DKH ^a	SARC ^b	Expt. ^c
Ce	10,83 ^d	10,72	10,85	21,06	20,45	20,20
Pr	10,20	10,80	10,55	23,64	21,77	21,62
Nd	10,04	10,97	10,73	23,09	22,48	22,08
Pm	10,93	11,14	10,90	23,39	22,91	22,28
Sm	11,02	11,30	11,07	24,57	24,13	23,42
Eu	11,12	11,45	11,24	25,61	25,18	24,92
Gd	11,23 ^d	12,36	12,09	19,21	20,45	20,62
Tb	11,42	11,77	11,52	21,75	22,22	21,91
Dy	12,35	11,86	11,67	22,57	23,30	22,80
Ho	11,58	11,99	11,80	22,25	23,49	22,84
Er	11,74	12,12	11,93	22,23	23,48	22,74
Tm	11,82	12,25	12,05	22,96	24,50	23,68
Yb	11,51	12,38	12,19	26,02	25,41	25,03
Lu	13,39	14,03	13,89	20,28	21,27	21,07
MAD ^e	0,33	0,21	–	0,87	0,44	–

^aPresente investigação [77]. Cálculos DKH2-B3LYP.

^bDa Ref. [45]. Cálculos DKH2-B3LYP.

^cDa Ref. [236].

^dCálculo DKH2-CCSD(T) (ver o texto).

^eDesvio médio absoluto com respeito aos valores experimentais.

As segundas e terceiras energias de ionização (IE₂ e IE₃) DKH2-B3LYP/DZP-DKH [77] e SARC [45] dos lantanídeos são mostradas na Tabela 5.3. Dados experimentais [236] também foram listados.

A partir desta tabela, pode se ver que as IE₂ são muito bem reproduzidas pelo conjunto de bases DZP-DKH. O maior erro (0,86 eV) ocorre para Gd. No geral, o MAD com respeito aos valores experimentais é 0,33 eV e o mesmo reduz-se para 0,21 eV com o conjunto de bases SARC. Para Ce⁺ e Gd⁺ as configurações eletrônicas mais baixas calculadas via DFT e as medidas experimentalmente podem ser diferentes, então, nestes casos, decidimos realizar cálculos CCSD(T). Para os lantanídeos, as correções SO mudam os valores da segunda energia de ionização em pelo menos 0,08 eV (ver Ref.[235]).

As terceiras energias de ionização dos lantanídeos, quando o número de ocupação $4f$ sofre alteração de um elétron, representam um desafio para métodos de química quântica. Comparadas com os nossos resultados obtidos para IE_1 e IE_2 , os maiores desvios DKH2-B3LYP são agora observados para os primeiros lantanídeos. Parte dessas discrepâncias podem ser atribuídas às barras de erro dos valores experimentais e à omissão de contribuições SO que, para IE_3 , são maiores que para IE_1 e IE_2 . Isso, em combinação com o fato que os efeitos de correlação eletrônica da subcamada $4f$ não podem ser tratados apropriadamente por B3LYP e um *ansatz* DFT simples contribuem para reduzir a precisão dos resultados.

Para IE_3 , os MADs obtidos aos níveis de teoria DZP-DKH e SARC para a primeira (segunda) metade da série de lantanídeos são 1,17 (0,56) eV e 0,38 (0,52) eV, respectivamente. Para os primeiros lantanídeos, os maiores desvios não podem ser explicados, já que para Ce–Lu a mesma sistemática foi usada para gerar o conjunto de bases apresentado neste trabalho.

Certamente, a precisão de IE_1 , IE_2 e IE_3 para os elementos $4f$ melhoram se conjuntos de bases de qualidades mais altas que DZ (*i.e.*, TZ, QZ, 5Z, etc.) forem usados.

5.3.2 Parâmetros geométricos

Os trifluoretos de lantanídeos (LnF_3) formam uma classe de moléculas que incluem todos os elementos da série $4f$, conseqüentemente, o desempenho do conjunto de bases DZP-DKH com respeito às geometrias moleculares pode ser avaliado. Vários estudos teóricos de membros particulares da família foram reportados, todavia a revisão completa realizada por Kovács e Konings [237] para uma visão geral da literatura é sugerida. A difração de elétrons na fase gasosa [238] foi usada para estudar um número grande de trifluoretos de lantanídeos [239]. A baixa volatilidade desses compostos juntamente com as altas temperaturas envolvidas nos experimentos conduzem a uma distância internuclear média térmica (uma média sobre as vibrações moleculares) muito maior que a distância de equilíbrio. Assim, o comprimento de ligação teórico deve se comparado com a distância internuclear de equilíbrio experimental ao invés da distância média térmica.

Como dados de referência empregamos os comprimentos de ligação de equilíbrio recomendados por Kovács e Konings em sua investigação de trifluoretos de lantanídeos [237]. Esses valores foram determinados a partir da análise de dados experimentais e teóricos disponíveis na literatura e são considerados as melhores estimativas reportadas até o momento. Para os valores recomendados, uma incerteza de $\pm 0,02 \text{ \AA}$ foi estimada.

Os comprimentos de ligação de equilíbrio DKH2-B3LYP/DZP-DKH [77] e recomendados [237] dos trifluoretos são listados na Tabela 5.4. Devido ao caráter altamente iônico das ligações Ln-F, o conjunto de bases DZP-DKH aumentado (ADZP-DKH) para o flúor [199,229] foi empregado nos cálculos.

Tabela 5.4: Comprimentos de ligação de equilíbrio (\AA) dos trifluoretos de lantanídeos.

	DKH2-B3LYP ^a	Valores recomendados ^b
Ce	2,03	2,07
Pr	2,06	2,06
Nd	2,06	2,05
Pm	2,04	2,04
Sm	2,04	2,03
Eu	2,03	2,02
Gd	2,01	2,01
Tb	2,01	2,00
Dy	1,99	1,99
Ho	1,98	1,98
Er	1,97	1,97
Tm	1,96	1,96
Yb	1,95	1,95
Lu	1,95	1,94

^aPresente investigação [77]. Conjuntos de bases para todos os elétrons DZP-DKH (para Ce-Lu) e ADZP-DKH (para F) [199,229].

^bDa Ref.[237]. Incerteza estimada: $\pm 0,02 \text{ \AA}$.

Um caráter linear decrescente das distâncias de equilíbrio Ln-F com o crescimento do número atômico é exibido tanto pelos dados computados quanto pelos recomendados. Isto está de acordo com a bem conhecida contração dos lantanídeos [239–241]. Essa tendência já foi observada previamente e, às vezes, tem sido usada para estimar comprimentos de ligação desconhecidos. A única exceção a este padrão ocorre para CeF_3 ao nível de teoria DZP-DKH (cf. Tabela 5.4). A contração total desde PrF_3 até LuF_3 é igual a $0,11 \text{ \AA}$. Para

cada membro da série dos fluoretos, o comprimento de ligação DZP-DKH é muito próximo ao valor de referência, sendo o maior desvio 0,04 Å para CeF_3 . Para todos os outros casos, os resultados estão sempre dentro das barras de incertezas dos dados de referência. No geral, o MAD entre os resultados obtidos com o modelo DKH2-B3LYP/DZP-DKH dos comprimentos de ligação de equilíbrios recomendados é 0,01 Å. Esse resultado promissor revela que o novo conjunto de bases combina bem com o conjunto de bases para todos os elétrons ADZP-DKH para F [199,229], garantindo balanço e consistência bons entre as linhas. O desempenho do nosso conjunto é similar àquele obtido com os conjuntos de bases para todos os elétrons SARC [45] e $(23s16p12d6f)/[18s12p9d3f]$ [46], e com os conjuntos de bases de valência ECP usados na Ref.[45]. Todos eles dão MADs DKH2-PBE0 aproximadamente iguais a 0,01 Å. Finalmente, deve-se notar que a magnitude do erro DZP-DKH é regular ao longo da linha dos lantanídeos.

Dificuldades e ambiguidades com respeito à planaridade ou não planaridade dos trihaletos de lantanídeos tem sido motivo de controvérsias [45,237,239,242]. Essas ambiguidades ainda não podem ser resolvidas por cálculos de química quântica. Uma forte dependência entre as formas dos trihaletos com o nível de teoria usado foi mostrada. Por exemplo, ao nível de teoria MCSCF/ECP_S, ECP_S*d*, Cundari *et al.* [242] verificaram que, sob otimização, todos os trifluoretos de lantanídeos chegam a uma geometria planar. Inicialmente, para os trifluoretos dos primeiros lantanídeos, estes autores obtiveram uma geometria piramidal e, então, uma geometria planar quando o critério de convergência foi refinado. A importância da correlação eletrônica dinâmica e das funções *f* dos lantanídeos para reduzir os ângulos X–Ln–X também foram discutidas previamente [243].

A piramidização dos trifluoretos representa um desafio tanto para teoria, quanto para o experimento. No entanto, a maioria dos resultados publicados até o momento na literatura indicaram que o ângulo de ligação cresceu do Ce até Lu (ver Refs. [45,237]). A origem deste comportamento está associada ao decréscimo da polarizabilidade dos lantanídeos ao longo da linha. A polarização resulta em uma distorção da densidade eletrônica ao redor do átomo, levando a geometrias piramidais. Outros efeitos secundários também são discutidos nas Refs. [45,237]. Sob a otimização ao nível DKH2-B3LYP/DZP-DKH,

a maioria das moléculas LnF_3 são preditas terem geometria planar. Exceções ocorrem para PrF_3 (114°), NdF_3 (118°), PmF_3 (117°), EuF_3 (116°) e TbF_3 (115°). Desvios da planaridade são observados somente para os primeiros lantanídeos, em concordância com a discussão acima.

5.3.3 Energia de atomização

As energias de atomização de alguns trifluoretos de lantanídeos são apresentadas na Tabela 5.5. Para comparação, os valores experimentais obtidos por Myers [244] estão incluídos. Para o Ce, o estado mais alto ^3F foi usado nos cálculos.

Em geral, os resultados apresentados neste trabalho apresentam uma concordância razoável com os dados experimentais. O menor e o maior dos erros DKH2-B3LYP/DZP-DKH ocorrem para TmF_3 (0,1 eV) e LuF_3 (2,2 eV), respectivamente. Exceto para uns poucos casos, os resultados obtidos com os três conjuntos de bases para todos os elétrons são similares. No geral, o MAD DKH2-B3LYP/DZP-DKH [77] em relação às energias de atomização experimentais é 1,0 eV, enquanto os MADs com respeito aos dados experimentais de DKH2-PBE0/SARC [45] e DKH2-PBE0/(23s16p12d6f)/[18s12p9d3f] [46] decrescem para 0,4 e 0,5 eV, respectivamente.

Os efeitos SO foram reportados na Ref.[46]. Para os trifluoretos de lantanídeos, eles não excedem 0,5 eV. Usando o modelo DKH2-PBE0/[18s12p9d3f]/TZVP, os erros de superposição de conjunto de bases (*basis set superposition errors*, BSSE) das energias de atomização dos trifluoretos de lantanídeos também foram estimados na Ref.[46]. O autor concluiu que os BSSE encontrados são toleráveis.

Considerando o BSSE, uma redução de 0,67 eV na energia de atomização de ErF_3 foi calculada com o modelo DKH2-B3LYP/DZP-DKH/ADZP-DKH, enquanto que usando os conjuntos de bases da Ref.[45] e ADZP-DKH [199,229] para Er e F, respectivamente a correção correspondente (0,04 eV) é menor. Isso está em concordância com a expectativa, *i.e.*, conjuntos de bases maiores devem dar os menores BSSE. A energia de atomização também foi avaliada com respeito aos íons Ln^{3+} e F^- . Para ErF_3 , correções *counterpoise*

Tabela 5.5: Energias de atomização de equilíbrio teóricas e valores experimentais dos trifluoretos de lantanídeos. Todos os valores estão em eV.

	DKH2-B3LYP ^a	DKH2-PBE0 ^b	DKH2-PBE0 ^c	Expt. ^d
Ce	21,4	19,8	19,8	20,1
Pr	19,4	19,0	18,8	19,1
Nd	18,2	18,5	18,1	19,0
Pm	17,2	17,8	17,7	–
Sm	16,3	16,7	16,6	17,3
Eu	15,3	15,8	15,7	17,2
Gd	21,0	19,2	19,2	19,2
Tb	20,1	18,9	18,9	19,0
Dy	16,7	17,9	18,0	17,3
Ho	18,4	17,7	17,7	17,2
Er	17,5	17,6	17,8	17,2
Tm	16,9	16,8	16,8	17,0
Yb	15,0	15,8	16,0	16,0
Lu	20,6	19,3	19,3	18,4
MAD ^e	1,0	0,4	0,5	–

^aPresente investigação [77]. Conjuntos de bases para todos os elétrons DZP-DKH (para Ce–Lu) e ADZP-DKH (para F) [199,229].

^bDa Ref.[45]. Conjunto de base para todos os elétrons SARC para Ce–Lu.

^cDa Ref. [46]. Conjunto de base para todos os elétrons ($23s16p12d6f$)/ $[18s12p9d3f]$ para Ce–Lu.

^dDa Ref. [244].

^eDesvio médio absoluto com respeito aos valores experimentais.

de 0,15 e 0,11 eV foram obtidas com os conjuntos de bases DZP-DKH e SARC, respectivamente. A redução BSSE DZP-DKH surge devido à maior dificuldade que o conjunto de bases ADZP-DKH tem para descrever os íons negativos que os átomos neutros correspondentes.

Em resumo, os comprimentos de ligação e as energias de atomização reportados neste trabalho indicam que o procedimento DKH2-B3LYP/DZP-DKH/ADZP-DKH representa um bom compromisso entre precisão e custo computacional.

Capítulo 6

Conjuntos de Bases Segmentados para Todos os Elétrons de Qualidade Dupla Zeta de Valência para os Actinídeos

6.1 Introdução

Neste capítulo, conjuntos de bases DZP não relativístico e DKH para os elementos de Th até Lr foram apresentados [245]. É importante mencionar que conjuntos de bases de qualidade similar para os elementos de H até Rn foram previamente reportados [24,26, 199,229–231]. Para os tricloreto de actinídeos, comprimento (r_e) e ângulo (θ_e) de ligação de equilíbrio, bem como cargas atômicas dos actinídeos e populações para os orbitais de valência foram calculados e comparados com dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura. Para o tricloreto e trifluoreto de urânio, as energias de dissociação também foram avaliadas.

6.2 Determinação dos conjuntos de bases

6.2.1 Conjunto de bases dupla zeta de valência para Th–Lr

Um procedimento similar àquele usado previamente para gerar o conjunto de bases DZ não relativístico para os lantanídeos [77] foi empregado aqui para desenvolver o conjunto DZ para os actinídeos, *i.e.*, o conjunto de bases não contraído foi construído através de cálculos HF e, então, o conjunto segmentado.

Inicialmente, os estados fundamentais dos elementos foram selecionados, a saber: Th (³F), Pa (⁴K), U (⁵L), Np (⁶L), Pu (⁷F), Am (⁸S), Cm (⁹D), Bk (⁶H), Cf (⁵I), Es (⁴I), Fm (³H), Md (²F), No (¹S) e Lr (²D). Então, considerando o critério de energia HF total mínima, o método IGCHF [246] foi usado para produzir uma primeira aproximação para o conjunto de bases Gaussianas não contraído. Em seguida, a energia total HF de cada elemento foi melhorada por meio de uma sub-rotina que otimiza todos os expoentes das simetrias *s*, *p*, *d* e *f* e que foi incorporada ao código ATOM-SCF [203] por nosso grupo de pesquisa. Ao fim deste processo, verificamos que somente para Th e Lr expoentes difusos de simetria *d* tinham sido gerados. Assim, para os outros elementos, mais uma função *d* foi adicionada e otimizada ao nível HF. Essa função é crucial para descrever o orbital *6d*.

Outra sub-rotina desenvolvida por nosso grupo de pesquisa foi usada para determinar o melhor esquema de contração segmentado. Neste caso, o critério da menor diferença entre as energias HF totais obtidas com os conjuntos de bases contraído e não contraído foi considerado. Finalmente, é importante mencionar que para os elementos de Th a Lr, *5f6p6d7s* foram classificados como orbitais de valência. A seguir, os esquemas de contração segmentados são listados [245]: (a) Para Th e Lr, o conjunto de bases totalmente otimizado (*21s15p11d6f*) foi contraído para [*9s6p5d3f*] através dos seguintes esquemas de contração $\{8,2,3,1,3,1,1,1,1/7,2,2,2,1,1/5,2,2,1,1/4,1,1\}$ e $\{10,2,2,2,1,1,1,1,1/7,2,2,2,1,1/5,2,2,1,1/4,1,1\}$, respectivamente. (b) De Pa até No, o conjunto de bases totalmente otimizado (*21s15p12d6f*) foi contraído para [*9s6p6d3f*] através dos seguintes esquemas de contração: $\{8,2,2,2,3,1,1,1,1/7,2,2,2,1,1/6,2,1,1,1,1/4,1,1\}$ para Pa, Np, Am, Cf, Fm e Md; $\{10,2,2,2,1,1,1,1,1/7,2,2,2,1,1/6,2,1,1,1,1/4,1,1\}$ para U, Pu, Cm, e Es; e $\{10,2,2,2,1,1,1,$

1,1/7,2,2,2,1,1/6,2,1,1,1,1/4,1,1} para Bk e No.

A Tabela 6.1 mostra as energias HF totais para os elementos de Th até Lr computadas com os conjuntos de bases DZ e não contraído reportados neste trabalho [245] e com um método numérico [232]. Em geral, os erros obtidos com os conjuntos DZ e não contraído crescem juntamente com o número atômico. Para o conjunto não contraído, eles não excedem 1,386 Hartree (para Lr), enquanto que para o conjunto DZ ele chega a 53,12 Hartree (para Lr).

Tabela 6.1: Energias HF totais do estado fundamental em Hartree (sinal invertido) para Th–Lr.

Átomo	Conjunto não contraído	Conjunto DZ	NHF ^a
Th (³ F)	24 359,39092	24 345,34296	24 359,62244
Pa (⁴ K)	25 006,57598	24 991,32797	25 007,10987
U (⁵ L)	25 663,77298	25 631,92682	25 664,33827
Np (⁶ L)	26 330,86114	26 307,16382	26 331,45496
Pu (⁷ F)	27 007,90405	26 974,36449	27 008,71944
Am (⁸ S)	27 695,03827	27 676,32334	27 695,88722
Cm (⁹ D)	28 392,00940	28 356,20600	28 392,77117
Bk (⁶ H)	29 099,08363	29 062,07466	29 099,83161
Cf (⁵ I)	29 816,35870	29 801,37989	29 817,41892
Es (⁴ I)	30 543,84900	30 504,37437	30 544,97219
Fm (³ H)	31 281,60459	31 251,25176	31 282,77760
Md (² F)	32 029,68434	32 012,53817	32 030,93297
No (¹ S)	32 788,21014	32 744,34369	32 789,51214
Lr (² D)	33 556,56431	33 504,83326	33 557,95041

^aEnergias HF numéricas da Ref.[232].

6.2.2 Funções de polarização para Th–Lr

O conjunto DZP foi gerado adicionando à representação DZ uma função de número quântico de momento angular mais alto que aquele necessário para descrever o átomo no estado fundamental. Assim, para os elementos de Th até Lr uma função de simetria g foi selecionada. O expoente relacionado a essa função Gaussiana foi otimizado usando o critério de energia ROMP2 mínima. A aproximação de caroço congelado para a correlação eletrônica como implementada no código GAUSSIAN 09 foi empregada. Deve-se mencionar que os cálculos moleculares também foram realizados com esse código. Em todos os

cálculos, funções tipo Gaussianas harmônicas esféricas foram usadas.

O conjunto de bases DZP para todos os elétrons de contração segmentada [245] resultante para Th e Lr e para Pa–No foram $[9s6p5d3f1g]$ e $[9s6p6d3f1g]$, respectivamente. Ele deve ser usado em conjunção com o conjunto DZP não relativístico para os elementos de H até Rn [24,26,77,229–231].

6.2.3 Conjunto de bases Douglas-Kroll-Hess para Th–Lr

Sabe-se que mesmo para moléculas contendo elementos da primeira e/ou segunda linhas, o efeito relativístico escalar pode ser grande e que esta correção tem sido estimada com sucesso com a abordagem DKH.

As funções de onda obtidas a partir dos Hamiltonianos DKH possuem comportamentos radiais diferentes daquelas não relativísticas. Essa diferença tem um profundo efeito sobre resultados de propriedades físicas e químicas quando um conjunto de bases contraído não relativístico é usado com o Hamiltoniano DKH. Em geral, esta combinação fornece resultados pobres (cf. Ref. [15]). Para superar essa dificuldade, de Jong *et al.* [15] recontraíram os conjuntos de bases não relativísticos cc-pVXZ (X= D, T, Q e 5) para H, He, B–Ne, Al–Ar e Ga–Br usando o Hamiltoniano DKH. Procedimento similar foi usado por Jorge *et al.* considerando o conjunto DZP para H–Rn [24,26,77,229–231]. Esse conjunto de bases foi designado como DZP-DKH [24,26,77,199,231].

Para os elementos de Th até Lr, os coeficientes de contração do conjunto DZP foram reotimizados empregando o Hamiltoniano DKH2 e uma sub-rotina desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa e que foi acoplada ao programa GAUSSIAN 09 [205]. Nesse processo, os expoentes e esquemas de contração do conjunto de bases original não foram alterados. Para todos os elementos da tabela periódica, Brummelhuis *et al.* [145] verificaram que o Hamiltoniano DKH2 é variacionalmente estável. Por razões óbvias, este conjunto também foi denotado como DZP-DKH [245].

6.3 Resultados e discussão

Conforme mencionado anteriormente, é indispensável considerar os efeitos relativísticos em cálculos envolvendo átomos pesados. Assim, a seguir, somente o conjunto de bases DZP-DKH juntamente com o Hamiltoniano DKH2 será empregado. Para os actinídeos, é conhecido que os efeitos SO podem alcançar valores grandes. No entanto, como o programa GAUSSIAN 09 não pode calcular essas correções usando um conjunto de bases para todos os elétrons, eles serão omitidos.

Como temos usado com sucesso o funcional B3LYP [124,126] em cálculos de propriedades físicas e químicas de moléculas contendo elementos pesados [26,77], este funcional parece ser uma escolha natural. A partir das geometrias otimizadas DKH2-B3LYP/DZP-DKH (geometrias planar e piramidal foram consideradas) para os tricloreto de actinídeos, análise populacional de Mulliken [247] foi realizada e energias de dissociação das ligações foram calculadas.

6.3.1 Parâmetros geométricos

Como os tricloreto de actinídeos ($AnCl_3$) compreendem todos os átomos da série $5f$, o desempenho do conjunto de bases DZP-DKH em cálculos de geometrias pode ser testado. Os tricloreto de actinídeos são frequentemente usados em tecnologias de reprocessamento [248]. Outra aplicação dos cloreto de tório e urânio é nos reatores de sal fundido [249]. Para alguns membros dos tricloreto contendo actinídeos leves ($An = Th-Cm$), valores teóricos [53,57,249,249,249] e experimentais [250,251] de várias propriedades podem ser encontradas na literatura, enquanto que para os tricloreto contendo actinídeos pesados ($An = Bk-Lr$) resultados são escassos.

Exceto para UCl_3 [250,251], dados experimentais dos comprimentos de ligação para os outros tricloreto de actinídeos não foram reportados até o momento, assim, para $AnCl_3$ ($An = Th-Cm$), valores teóricos de referência computados por Kovács *et al.* [57] usando cálculos multireferência relativísticos foram empregados para comparar com nossos comprimentos de ligação de equilíbrio. Para as moléculas $AnCl_3$ os comprimentos de

ligação dos estados fundamentais obtidos com níveis de teoria diferentes são compilados na Tabela 6.2. As multiplicidades de spin são exatamente aquelas dos íons An^{3+} .

Tabela 6.2: Parâmetros geométricos otimizados (r_e em Å e θ_e em graus) para os tricloreto de actinídeos.

AnCl ₃	Simetria	Este trabalho ^a		Valores prévios ^b	
		r_e	θ_e	r_e	θ_e
ThCl ₃	D_{3h}	2,569	120	2,573	120,0
PaCl ₃	C_{3v}	2,541	116	2,532	117,4
UCl ₃	C_{3v}	2,556	112	2,532	107,8
NpCl ₃	C_{3v}	2,519	113	2,510	107,7
PuCl ₃	C_{3v}	2,510	118	2,500	109,7
AmCl ₃	C_{3v}	2,499	108	2,491	113,2
CmCl ₃	C_{3v}	2,494	116	2,478	110,9
BkCl ₃	C_{3v}	2,492	117	–	–
CfCl ₃	C_{3v}	2,482	118	–	–
EsCl ₃	C_{3v}	2,475	116	–	–
FmCl ₃	D_{3h}	2,466	120	–	–
MdCl ₃	D_{3h}	2,476	120	–	–
NoCl ₃	D_{3h}	2,511	120	–	–
LrCl ₃	D_{3h}	2,458	120	–	–

^aPresente investigação. Resultados DKH2-B3LYP/DZP-DKH [245].

^bDa Ref.[57]. Resultados SF-CASPT2/ANO-RCC.

Da Tabela 6.2, verifica-se que os comprimentos de ligação DKH2-B3LYP/DZP-DKH [245] dos tricloreto de actinídeos decrescem monotonicamente a partir de ThCl₃. Essa tendência está mais ou menos em concordância com o raio atômico de An^{3+} [240] e com a contração dos actinídeos (ver Fig.6.1)¹. A principal razão para isso é o caráter iônico grande da ligação. Desvios dessa tendência ocorrem para uns poucos actinídeos (U, Md e No) sendo o maior para NoCl₃. De ThCl₃ até LrCl₃, a contração total chega a 0,111 Å. A concordância entre os comprimentos de ligação DKH2-B3LYP/DZP-DKH e SF-CASPT2/ANO-RCC [57] é boa, sendo o MAD igual a 0,011 Å. A maior diferença (0,024 Å) ocorre para UCl₃. Em contraste, para a última molécula, nossos resultados estão dentro das barras de incerteza experimentais (2.549 ± 0.008 Å) [250]. Esses resultados reforçam a ideia de um bom balanço e consistência do conjunto de bases DZP-DKH através das linhas da tabela periódica. Ao nível de teoria B3LYP, nosso conjunto de bases parece ser mais

¹Para Th e Es–Lr, os raios iônicos An^{3+} não são reportados na referência supracitada.

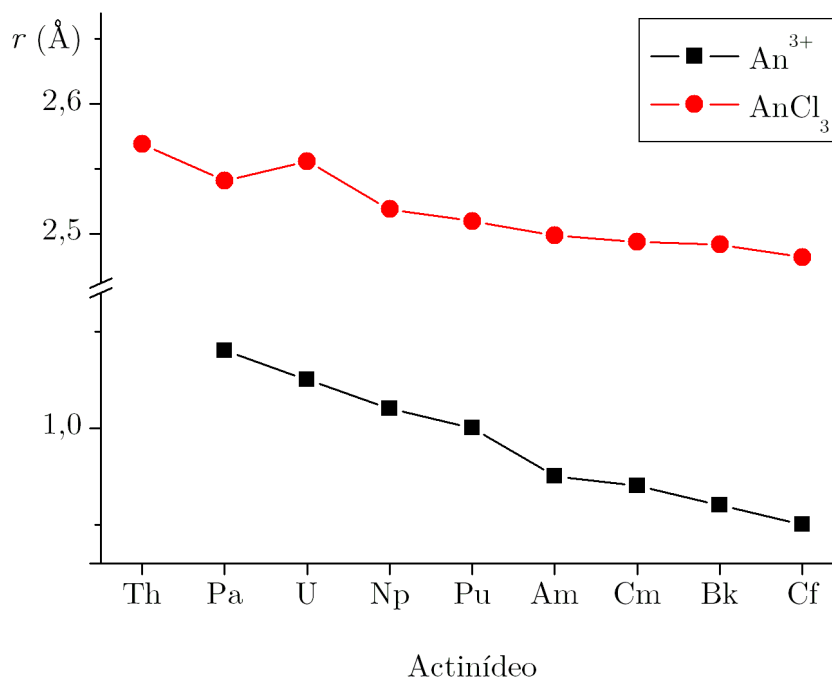


Figura 6.1: Comprimentos de ligação DKH2-B3LYP/DZP-DKH de $AnCl_3$ e raios iônicos de An^{3+} da Ref. [240].

preciso que o conjunto $[10s9p5d4f3g]$ (MAD= 0,035 Å) [57], que foi usado juntamente com o pseudo-potencial quase-relativístico de caroço pequeno do grupo de Stuttgart-Cologne (ECP60MWB).

Como os lantanídeos, a planaridade ou não planaridade dos trihaletos de actinídeos representa um desafio para os métodos de química quântica. Existe uma forte dependência entre os formatos dessas moléculas com o nível de teoria empregado. Após a otimização, encontramos [245] as geometrias planar (simetria D_{3h}) e piramidal (simetria C_{3v}) para $ThCl_3$ e para $PaCl_3$, UCl_3 , $NpCl_3$, $AmCl_3$ e $CmCl_3$, respectivamente. Esses resultados estão em completa concordância com os resultados multireferência. No entanto, as magnitudes dos ângulos de ligação DKH2-B3LYP/DZP-DKH e SF-CASPT2/ANO-RCC são em geral diferentes, sendo a maior diferença de cerca de 5° (cf. Tabela 6.2). Para UCl_3 , geometria piramidal (ângulo de ligação $95^\circ \pm 3^\circ$) também foi predita através de experimento de difração de elétrons por gases [250,251]. Até onde sabemos, este ângulo foi sobrestimado por todos os resultados teóricos reportados na literatura até o momento [57,249,249], incluindo o nosso. Essa discrepância pode ser atribuída à baixa estabilidade

deste tipo de molécula em conjunção com as altas temperaturas usadas nos experimentos do passado. Então, os ângulos teóricos parecem ser mais confiáveis. Para UCl_3 , os ângulos de ligação B3LYP obtidos neste trabalho e na Ref.[57] são sobrestimados quando comparados com os resultados CASPT2 [57,249]. Para a segunda metade da linha dos actinídeos, geometrias piramidal (BkCl_3 , CfCl_3 e EsCl_3) e planar (FmCl_3 , MdCl_3 , NoCl_3 e LrCl_3) foram obtidas por nós. Elas estão em acordância com estudo recente [77] sobre trifluoretos de lantanídeos realizado ao mesmo nível de teoria, onde planaridade também foi predita para os últimos lantanídeos.

6.3.2 Análise populacional de Mulliken

As cargas atômicas dos actinídeos (q_{An}) em AnCl_3 ($\text{An} = \text{Th-Lr}$) obtidas a partir de cálculos DKH2-B3LYP/DZP-DKH [245] são exibidas na Tabela 6.3. Tomando An^{3+} como referência para uma ligação iônica pura, os valores q_{An} estão de acordo com um caráter altamente iônico da ligação An-Cl . Para UCl_3 e PuCl_3 , as cargas dos actinídeos são menores que as dos outros compostos, assim as características iônicas da ligação são menores também. Exatamente o oposto ocorre para NpCl_3 e CmCl_3 . Entretanto, em qualquer caso, as contribuições covalentes ainda são substanciais e elas podem explicar algumas diferenças de geometrias. Por exemplo, para UCl_3 , conforme mencionado anteriormente, um maior caráter iônico na ligação U-Cl foi observado quando comparado aos outros tricloreto de actinídeos. Talvez isso possa explicar o desvio da tendência do comprimento de ligação ao longo da linha que ocorre para esta molécula (cf. Tabela 6.3).

As populações dos orbitais de valência DKH2-B3LYP/DZP-DKH [245] dos actinídeos (n_{An}) também foram incluídas na Tabela 6.3. De acordo com a intuição química, a população $5f$ cresce de ThCl_3 até LrCl_3 . Para alguns tricloreto de actinídeos (ThCl_3 , UCl_3 e PuCl_3) a contribuição orbital $5f$ para a ligação química pode ser significativa. Para os compostos AnCl_3 , pode-se notar que as ocupações orbitais $5f$ dos elementos Th, U e Pu são maiores, enquanto que as dos orbitais $7s$ e $6d$ são menores que aquelas dos outros actinídeos. Em contraste, quando a população $5f$ ultrapassa aquela da configuração eletrônica de referência (íon An^{3+}), a população $7s$ é baixa.

Tabela 6.3: Análise populacional de Mulliken dos tricloreto dos actinídeos a partir de cálculos DKH2-B3LYP/DZP-DKH.

AnCl ₃	q_{An}^{a}	n_{An}^{b}
ThCl ₃	1,62	7s(0,51), 5f(0,00), 6d(1,76)
PaCl ₃	1,98	7s(0,16), 5f(1,94), 6d(0,87)
UCl ₃	1,41	7s(0,47), 5f(2,70), 6d(1,35)
NpCl ₃	2,19	7s(0,00), 5f(4,12), 6d(0,63)
PuCl ₃	1,42	7s(0,44), 5f(4,75), 6d(1,34)
AmCl ₃	1,57	7s(0,03), 5f(6,10), 6d(1,23)
CmCl ₃	2,39	7s(0,24), 5f(6,95), 6d(0,36)
BkCl ₃	1,52	7s(0,36), 5f(7,88), 6d(1,17)
CfCl ₃	1,77	7s(0,09), 5f(9,09), 6d(0,94)
EsCl ₃	1,55	7s(0,34), 5f(9,95), 6d(1,07)
FmCl ₃	1,56	7s(0,04), 5f(11,31), 6d(0,99)
MdCl ₃	1,73	7s(0,10), 5f(12,27), 6d(0,80)
NoCl ₃	1,54	7s(0,42), 5f(12,99), 6d(0,95)
LrCl ₃	1,58	7s(0,36), 5f(13,95), 6d(1,03)

^aCarga (e) do actinídeo correspondente.

^bPopulações (e) dos orbitais de valência dos actinídeos.

6.3.3 Energia de dissociação da ligação

Nosso conjunto de bases relativístico foi também testado em cálculos de energia de dissociação da ligação (*bond dissociation energy*, BDE) de alguns compostos. UF₃ e UCl₃ foram escolhidos porque existem muitos dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura. A definição de BDE

$$\text{BDE}(\text{UX}_n) = E(\text{UX}_{n-1}) + E(\text{X}) - E(\text{UX}_n), \quad \text{X} = \text{F ou Cl} \quad (6.1)$$

foi usada.

Para UF₃, uma geometria piramidal (simetria C_{3v}) foi obtida ao nível de teoria DKH2-B3LYP/DZP-DKH, sendo os comprimentos de ligação (U–F) e ângulo de ligação (FÛF) iguais a 2,083 Å e 110°, respectivamente. Esses valores concordam bem com aqueles (2,085 Å e 107°) computados com a aproximação RECP-B3LYP/[7s6p5d3f] [249]. Para UF₂ (simetria C_{2v}), comprimentos de ligação de 2,097 Å e um ângulo de ligação de 122°

foram encontrados por nós, enquanto Batista *et al.* [249] reportaram 2,074 Å e 107,9°, respectivamente. Finalmente, para UCl₂, os parâmetros geométricos calculados neste trabalho (Ref.[249]) foram 2,563 Å (2,566 Å) e 126° (117°). Para o difluoreto de urânio, existe uma discrepância entre os ângulos preditos através dos diferentes métodos teóricos usados.

Ao nível DKH2-B3LYP/DZP-DKH, as BDEs do trifluoreto (151,79 kcal/mol) e tricloreto de urânio (113,36 kcal/mol) foram avaliadas [245]. Os erros de superposição de conjunto de bases foram considerados nesses cálculos. Comparação com resultados (148,3 e 114,7 kcal/mol) [53] obtidos a partir do método DKH3-B3LYP em conjunção com o conjunto de bases para todos os elétrons grande (*32s29p20d17f*) para U e o conjunto 6-31+G* para F e Cl, bem como com valores experimentais (147,9 e 116,3 kcal/mol) [252,253] foi feita. Pode-se verificar que os nossos resultados sobestimam e subestimam os experimentais em cerca de 2,6% e 2,5%, respectivamente. Foi mostrado que as correções SO [53] e vibracional de ponto zero [254] são pequenas e não excedem 2 kcal/mol das BDEs dessas moléculas.

Considerando todos os resultados reportados neste trabalho, pode-se dizer que o conjunto de bases para todos os elétrons DZP-DKH representa um bom compromisso entre precisão e custo computacional.

Capítulo 7

Conclusão

Os conjuntos de bases TZ segmentados reportados neste trabalho [204] foram construídos para serem precisos mas ainda acessíveis para tratamentos de todos os elétrons de Cs a La e de Hf a Rn em conjunção com os Hamiltonianos não relativísticos e relativístico escalar (DKH). O padrão de contração desses conjuntos garante sua eficiência computacional quando comparados com conjuntos de bases relativísticos de contração geral. Segundo nosso conhecimento, este é o conjunto de bases de qualidade TZ de valência para todos os elétrons de menor tamanho até agora publicado na literatura. De fato, eles permanecem suficientemente pequenos para serem usados em lugar de ECP, para estudos rotineiros de moléculas. Esses conjuntos devem ser usados juntamente com as representações correspondentes TZP, ATZP e TZP-DKH de H-Xe [196–202].

Um estudo preliminar para testar o compromisso entre alta precisão e baixo custo computacional destes conjuntos foi realizado com uma amostra de moléculas que possuem dados teóricos e/ou experimentais reportados previamente na literatura. Energia de ionização atômica e constantes espectroscópicas DKH2-B3LYP/TZP-DKH foram avaliadas. Os resultados mais importantes destes cálculos foram os seguintes [204]:

- Em média, a concordância entre as energias de ionização atômicas DKH2-B3LYP/TZP-DKH e teóricas de referência é boa. Ao mesmo nível de teoria, pode-se ver que nossos resultados não são tão diferentes daqueles obtidos com um UWTBS grande [208].

- Em geral, as constantes espectroscópicas DKH2-B3LYP/TZP-DKH comparam bem com aquelas obtidas a partir de métodos teóricos de nível mais alto.
- Para compostos contendo elementos do grupo principal, a adição de correções SO aos resultados DKH2-B3LYP/TZP-DKH sempre melhora a concordância com o experimento.
- Com poucas exceções, a concordância entre teoria e experimento é boa.

Em resumo, temos mostrado que é possível construir conjuntos de bases segmentados para todos os elétrons confiáveis que gastem pouco tempo computacional para realizar cálculos atômicos e moleculares. O conjunto TZP-DKH para todos os elétrons oferece um equilíbrio entre precisão e eficiência. Os resultados estão alinhados com outros cálculos para todos os elétrons, e o número reduzido de funções de base permite tratamento com teorias mais rigorosas ou com sistemas moleculares maiores.

Conjuntos de bases para todos os elétrons de contração segmentada DZP e DZP-DKH para Ce a Lu foram construídos [77] para serem usados com os Hamiltonianos não relativístico e DKH, respectivamente. Eles são computacionalmente mais eficientes que conjuntos de bases gerados a partir de contração geral e, até onde sabemos, os menores conjuntos de bases para todos os elétrons de qualidade dupla zeta de valência apresentados até o momento na literatura. De fato, eles são suficientemente pequenos para serem usados no lugar de ECPs. É recomendado usá-los juntamente com os conjuntos DZP e DZP-DKH correspondentes para os átomos de H até La e de Hf até Rn publicados previamente [24,26,199,229–231].

Conclusões específicas sobre os resultados DKH2-B3LYP/DZP-DKH encontrados neste trabalho foram [77]:

- Em média, a concordância entre as primeiras energias de ionização DKH2-B3LYP/DZP-DKH e teóricas de referência dos elementos $4f$ é boa. O desempenho não é tão diferente quando comparado com valores experimentais.
- Exceto para poucos casos, as segundas energias de ionização dos lantanídeos estão em boa concordância com os dados experimentais. Em contraste, para os primei-

ros lantanídeos, as terceiras energias de ionização DKH2-B3LYP/DZP-DKH são superestimadas.

- Sobre os comprimentos de ligação de equilíbrio, pode-se dizer que os valores recomendados por Kovács e Konings para os trifluoretos de lantanídeos são quase perfeitamente reproduzidos por DKH2-B3LYP/DZP-DKH.
- As energias de atomização DKH2-B3LYP/DZP-DKH concordam satisfatoriamente com os dados experimentais.

Finalmente, neste trabalho, os conjuntos de bases DZP e DZP-DKH foram estendidos para englobar os elementos de Th até Lr [245]. Eles devem ser usados juntamente com os Hamiltonianos não relativístico e DKH, respectivamente. Tais conjuntos são suficientemente compactos para serem usados em lugar de conjuntos de bases de ECPs e são os menores conjuntos de bases para todos os elétrons até o presente reportados na literatura. Recordamos que conjuntos segmentados são mais eficientes que os que adotam a contração geral em cálculos DFT de moléculas grandes. Espera-se um melhor desempenho dos mesmos quando empregados juntamente com os conjuntos DZP e DZP-DKH para os elementos de H até Rn [24,26,77,199,229–231].

Dos resultados obtidos neste trabalho, podemos concluir que [245]:

- Em geral, uma redução sistemática do comprimento de ligação DKH2-B3LYP/DZP-DKH é observada de ThCl_3 até LrCl_3 . Tendência similar foi encontrada para os trifluoretos de lantanídeos [77] ao mesmo nível de teoria.
- Para os tricloreto dos primeiros actinídeos, os comprimentos de ligação DKH2-B3LYP/DZP-DKH são próximos aos obtidos ao nível de teoria mais alto SF-CASPT2/ANO-RCC. Para UCl_3 , a diferença entre nossos resultados e o experimento é somente 0,007 Å. Exceto para ThCl_3 , PaCl_3 e PuCl_3 , os ângulos de ligação DKH2-B3LYP/DZP-DKH sobrestimam os resultados teóricos de referência.
- A análise populacional de Mulliken obtida a partir do procedimento DKH2-B3LYP/DZP-DKH confirma que, em geral, existe um caráter iônico maior que covalente para as ligações An-Cl e que a ocupação $5f$ cresce partindo de ThCl_3 até LrCl_3 .

- As BDEs DKH2-B3LYP/DZP-DKH para UF_3 e UCl_3 concordam bem com os valores experimentais.

Os conjuntos de bases desenvolvidos neste trabalho estão disponíveis no endereço <http://www.cce.ufes.br/qcgv/pub/>. Eles estão devidamente formatados para os programas computacionais mais comumente usados, a saber: GAMESS, GAUSSIAN, DALTON, HYPERCHEM, NWCHEM, MOLCAS, MOLPRO e TURBOMOLE.

Referências Bibliográficas

- [1] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.*, **23**, p. 69–89, (1951).
- [2] Hall, G. G. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A205**, p. 541–552, (1951).
- [3] Boys, S. F. *Proc. R. Soc. (London)*, **A200**, p. 542–554, (1950).
- [4] McWeeny, R. *Nature*, **166**, p. 21–22, (1950).
- [5] Cancès, E; DeFranceschi, M.; Kutzelnigg, W.; Le Bris, C.; Maday, Y. In P. Ciarlet; C. Le Bris (Eds). *Handbook of numerical analysis. Volume X: Special volume: Computational chemistry*. Elsevier, (2003).
- [6] Pople, J. A. *Rev. Mod. Phys.*, **71**, p. 1267–1274, (1999).
- [7] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. 2nd edition, Wiley, Chichester, (2007).
- [8] Pyykkö, P. *Chem. Rev.*, **88**, p. 563–594, (1988).
- [9] Dolg, M. In Grotendorst, J. (Ed). *Effective core potentials, in Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, 2nd ed.*, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, (2000).
- [10] Frenking, G.; Antes, I.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Jonas, V.; Neuhaus, A.; Otto, M.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Vyboishchikov, S. F. *Rev. Comp. Chem.*, **8**, p. 63–144, (1996).
- [11] Feller, D.; Peterson, K. A.; de Jong, W. A.; Dixon, D. A. *J. Chem. Phys.*, **118**, p. 3510–3522, (2003).
- [12] Douglas, M.; Kroll, N. M. *Ann. Phys.*, **82**, p. 89–155, (1974).
- [13] Hess, B. A. *Phys. Rev. A*, **32**, p. 756–763, (1985).
- [14] Hess, B. A. *Phys. Rev. A*, **33**, p. 3742–3748, (1986).
- [15] de Jong, W. A.; Harrison, R. J.; Dixon, D. A. *J. Chem. Phys.*, **114**, p. 48–53, (2001).
- [16] Roos, B. O.; Veryazov, V.; Widmark, P. -O. *Theor. Chem. Acc.*, **111**, p. 345–351, (2004).
- [17] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. -Å.; Veryazov, V.; Widmark, P. -O. *J. Phys. Chem. A*, **109**, p. 6575–6579, (2005).

- [18] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. -Å.; Veryazov, V.; Widmark, P. -O. *J. Phys. Chem. A*, **108**, p. 2851–2858, (2004).
- [19] Balabanov, N. B.; Peterson, K. A. *J. Chem. Phys.*, **123**, p. 064107–1–064107–15, (2005).
- [20] Nakajima, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, **116**, p. 8270–8275, (2002).
- [21] Watanabe, Y.; Tatewaki, H.; Koga, T.; Matsuoka, O. *J. Comput. Chem.*, **27**, p. 48–52, (2006).
- [22] Faegri, K. *Theor. Chem. Acc.*, **105**, p. 252–258, (2001).
- [23] Pantazis, D. A.; Chen, X. -Y.; Landis, C. R.; Neese, F. *J. Chem. Theory Comput.*, **4**, p. 908–919, (2008).
- [24] de Berrêdo, R. C.; Jorge, F. E. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **961**, p. 107–112, (2010).
- [25] de Berrêdo, R. C.; Jorge, F. E.; Jorge, Sara S.; Centoducatte, R. *Comput. Theor. Chem.*, **965**, p. 236–239, (2011).
- [26] Canal Neto, A.; Jorge, F. E. *Chem. Phys. Lett.*, **582**, p. 158–162, (2013).
- [27] Paschoal, D.; Marcial, B. L.; Lopes, J. F.; de Almeida, W. B.; dos Santos, H. F. *J. Comput. Chem.*, **33**, p. 2292–2302, (2012).
- [28] Bünzli, J. C. G.; Piguet, C. *Chem. Rev.*, **102**, p. 1897–1928, (2002).
- [29] Sakamoto, M.; Manseki, K.; Ōkawa, H. *Coord. Chem. Rev.*, **219**, p. 379–414, (2001).
- [30] Kido, J.; Okamoto, Y. *Chem. Rev.*, **102**, p. 2357–2368, (2002).
- [31] Fricker, S. P. *Chem. Soc. Rev.*, **35**, p. 524–533, (2006).
- [32] Reinhold, J. In Salahub, D. R.; Zerner, M. C. (Eds). *The challenge of d and f electrons. Theory and computation*, ACS symposium series, vol. 394. American Chemical Society, Washington. 1989.
- [33] Ross, R. B.; Gayen, S.; Ermler, W. C. *J. Chem. Phys.*, **100**, p. 8145–8155, (1994).
- [34] Cundari, T. R.; Stevens, W. J. *J. Chem. Phys.*, **98**, p. 5555–5565, (1993).
- [35] Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta*, **85**, p. 441–450, (1993).
- [36] Cao, X.; Dolg, M. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **581**, p. 139–147, (2002).
- [37] Hülsen, M.; Weigand, A.; Dolg, M. *Theor. Chem. Acc.*, **122**, p. 23–29, (2008).
- [38] Güell, M.; Luis, J. M.; Solá, M.; Swart, M. *J. Phys. Chem. A*, **112**, p. 6384–6391, (2008).
- [39] Vyboishchikov, S. F.; Sierralta, A.; Frenking, G. *J. Comp. Chem.*, **18**, p. 416–429, (1997).
- [40] Cirera, J.; Ruiz, E. *C. R. Chim.*, **11**, p. 1227–1234, (2008).
- [41] te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comp. Chem.*, **22**, p. 931–967, (2001).

- [42] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. -Å.; Veryazov, V.; Widmark, P. -O.; Borin, A. C. *J. Phys. Chem. A*, **112**, p. 11431–11435, (2008).
- [43] Tsuchiya, T.; Abe, M.; Nakajima, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, **115**, p. 4463–4472, (2001).
- [44] Sekiya, M.; Noro, T.; Miyoshi, E.; Osanai, Y.; Koga, T. *J. Comput. Chem.*, **27**, p. 463–470, (2006).
- [45] Pantazis, D. A.; Neese, F. *J. Chem. Theory Comput.*, **5**, p. 2229–2238, (2009).
- [46] Dolg, M. *J. Chem. Theory Comput.*, **7**, p. 3131–3142, (2011).
- [47] Weast, R. C. (Ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics. A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data, 56th ed.* CRC Press, Cleveland, (1975).
- [48] Gasparini, G. M.; Grossi, G. *Sep. Sci. Technol.*, **15**, p. 825–828, (1980).
- [49] Kaltsoyannis, N.; Hay, P. J.; Li, J.; Blaudeau, J. P.; Bursten, B. E. In Morss, L. R.; Edelstein, N.; Fuger, J. (Eds). *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, 3rd edn.* Springer, Dordrecht, (2006).
- [50] Schreckenbach, G.; Shamov, G. A. *Acc. Chem. Res.*, **43**, p. 19–29, (2010).
- [51] Kaltsoyannis, N. *Chem. Soc. Rev.*, **32**, p. 9–16, (2003).
- [52] Cao, X.; Dolg, M. *Coord. Chem. Rev.*, **250**, p. 900–910, (2006).
- [53] Peralta, J. E.; Batista, E. R.; Scuseria, G. E.; Martin, R. L. *J. Chem. Theory Comput.*, **1**, p. 612–616, (2005).
- [54] Vallet, V.; Macak, P.; Wahlgren, U.; Grenthe, I. *Theor. Chem. Acc.*, **115**, p. 145–160, (2006).
- [55] Yin, Y.-P.; Dong, C.-Z.; Du, L.-Q.; Wu, F.-X.; Ding, X.-B. *Eur. Phys. J. D*, **68**, p. 1–6, (2014).
- [56] Schreckenbach G; Hay PJ; Martin RL. *J. Comput. Chem.*, **20**, p. 70–90, (1999).
- [57] Kovács, A.; Konings, R. J. M.; Varga, Z.; Szieberth, D. *J. Phys. Chem. A*, **117**, p. 11357–11363, (2013).
- [58] Moritz, A.; Cao, V.; Dolg, M. *Theor. Chem. Acc.*, **117**, p. 473–481, (2007).
- [59] Tsipis, A. C.; Kefalidis, C. E.; Tsipis, C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, p. 9144–9155, (2008).
- [60] Vetere, V.; Maldivi, P.; Roos, B. O.; Adamo, C. *J. Phys. Chem. A*, **113**, p. 14760–14765, (2009).
- [61] Hayton, T. W. *Dalton Trans.*, **39**, p. 1145–1158, (2010).
- [62] Kirker, I.; Kaltsoyannis, N. *Dalton Trans.*, **40**, p. 124–131, (2011).
- [63] de Jong, W. A.; Harrison, R. J.; Nichols, J. A.; Dixon, D. A. *Theor. Chem. Acc.*, **107**, p. 22–26, (2001).

- [64] Ermler, W. C.; Ross, R. B.; Christiansen, P. A. *Int. J. Quantum Chem.*, **40**, p. 829–846, (1991).
- [65] Hay, P. J.; Martin, R. L. *J. Chem. Phys.*, **109**, p. 3875–3881, (1998).
- [66] Cao, X.; Dolg, M.; Stoll, H. *J. Chem. Phys.*, **118**, p. 487–496, (2003).
- [67] Dolg, M.; Cao, X. *J. Phys. Chem. A*, **113**, p. 12573–12581, (2009).
- [68] Iché-Tarrat, N.; Marsden, C. J. *J. Phys. Chem. A*, **112**, p. 7632–7642, (2008).
- [69] Schreckenbach, G. *Int. J. Quantum Chem.*, **101**, p. 372–380, (2005).
- [70] Jorge, F. E.; Librelon, P. R.; Neto, A. C. *J. Comput. Chem.*, **19**, p. 858–865, (1998).
- [71] Dylla, K. *Theor. Chem. Acc.*, **117**, p. 491–500, (2007).
- [72] Noro, T.; Sekiya, M.; Osanai, Y.; Koga, T.; Matsuyama, H. *J. Comput. Chem.*, **28**, p. 2511–2516, (2007).
- [73] Laikov, D. N. *Chem. Phys. Lett.*, **416**, p. 116–120, (2005).
- [74] Te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; Van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.*, **22**, p. 931–967, (2001).
- [75] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. -Å.; Veryazov, V.; Widmark, P. -O.; Borin, A. C. *Chem. Phys. Lett.*, **409**, p. 295–299, (2005).
- [76] Pantazis, D. A.; Neese, F. *J. Chem. Theory Comput.*, **7**, p. 677–684, (2011).
- [77] Jorge, F. E.; Martins, L. S. C.; Franco, M. L. *Chem. Phys. Lett.*, **643**, p. 84–88, (2016).
- [78] Fock, V. *Z. Physik*, **61**, p. 126–148, (1930).
- [79] Slater, J. C. *Phys. Rev.*, **35**, p. 210–211, (1930).
- [80] Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, p. 89–110, (1928).
- [81] Shull, H.; Hall, G. G. *Nature*, **184**, p. 1559–1560, (1959).
- [82] Born, M.; Huang, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, London, (1954).
- [83] Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Phys. Leipzig*, **84**, p. 457–484, (1927).
- [84] Echenique, P.; Alonso, J. L. *Mol. Phys.*, **105**, p. 3057–3098, (2007).
- [85] Koopmans, T. *Physica*, **1**, p. 104–113, (1934).
- [86] Schlegel, H. B.; McDouall, J. J. W. *Computational Advances in Organic Chemistry: Molecular Structure and Reactivity*. Kluwer Academic, Altinoluk, (1991).
- [87] Slater, J. C. *Phys. Rev.*, **81**, p. 385–390, (1951).
- [88] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, New York, (1996).
- [89] Bally, T.; Borden, W. T. *Rev. Comp. Chem.*, **13**, p. 1–97, (1999).

- [90] Pople, J. A.; Nesbet, R. K. *J. Chem. Phys.*, **22**, p. 571–572, (1954).
- [91] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.*, **32**, p. 179–185, (1960).
- [92] Guseinov, I. I.; Mamedov, B. A.; Ertürk, M.; Aksu, H.; Sahin, E. *Few-Body Systems*, **41**, p. 211–220, (2007).
- [93] Kobus, J. *Adv. Quantum Chem.*, **28**, p. 1–14, (1997).
- [94] Kobus, J. *Comp. Phys. Commun.*, **184**, p. 799–811, (2013).
- [95] Jensen, F. *Theo. Chem. Acc.*, **113**, p. 267–273, (2005).
- [96] Löwdin, P. O. *Adv. Chem. Phys.*, **2**, p. 207–322, (1959).
- [97] Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.*, **46**, p. 618–622, (1934).
- [98] Sakurai, J. J.; Napolitano, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. 2nd edition, Addison-Wesley, San Francisco, (2010).
- [99] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F. *Quantum Mechanics*, volume 2. Wiley, New York, (1977).
- [100] Shankar, R. *Principles of Quantum Mechanics*. 2nd edition, Plenum Press, New York, (1994).
- [101] Rayleigh, J. W. S. *Theory of Sound*, volume I. 2nd edition, Macmillan, London, (1894).
- [102] Schrödinger, E. *Annalen der Physik*, **385**, p. 437–490, (1926).
- [103] Del Ben, M.; Hutter, J.; VandeVondele, J. *J. Chem. Theory Comput.*, **8**, p. 4177–4188, (2012).
- [104] Lewars, E. G. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. 2nd edition, Springer, New York, (2011).
- [105] Brueckner, K. A. *Phys. Rev.*, **100**, p. 36–45, (1955).
- [106] Goldstone, J. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A239**, p. 267–279, (1957).
- [107] Sousa, S. F.; Fernandes, P. A.; Ramos, M. J. *J. Phys. Chem. A*, **111**, p. 10439–10452, (2007).
- [108] Fermi, E. *Accad. Naz. Linei.*, **6**, p. 602–607, (1927).
- [109] Thomas, L. H. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, **23**, p. 542–548, (1927).
- [110] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B*, **136**, p. 864–871, (1964).
- [111] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A*, **140**, p. 1133–1138, (1965).
- [112] Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, (1989).
- [113] Dirac, P. A. M. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **26**, p. 376–385, (1930).
- [114] Gell-Mann, M.; Brueckner, K. A. *Phys. Rev.*, **106**, p. 364–368, (1957).

- [115] Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, p. 566–569, (1980).
- [116] Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B*, **23**, p. 5048–5079, (1981).
- [117] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B*, **45**, p. 13244–13249, (1992).
- [118] Vosko, S. J.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.*, **58**, p. 1200–1211, (1980).
- [119] Capelle, K. *Braz. J. Phys.*, **36**, p. 1318–1343, (2006).
- [120] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, p. 3865–3868, (1996).
- [121] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, p. 1396–1396, (1997).
- [122] Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **38**, p. 3098–3100, (1988).
- [123] Burke, K.; Perdew, J. P.; Wang, Y. In J. F. Dobson; Vignale, G.; Das, M. P. (Eds). *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Plenum, New York. (1998).
- [124] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **37**, p. 785–789, (1988).
- [125] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **33**, p. 8822–8824, (1986).
- [126] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **98**, p. 5648–5652, (1993).
- [127] Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, **120**, p. 8425–8433, (2004).
- [128] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.*, **393**, p. 51–57, (2004).
- [129] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **104**, p. 1040–1046, (1996).
- [130] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.*, **110**, p. 6158–6169, (1999).
- [131] Morgon, N. H.; Coutinho, K. (Eds.). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, São Paulo, (2007).
- [132] Sun, J.; Marsman, M.; Ruzsinszky, A.; Kresse, G.; Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **83**, p. 121410–1–121410–4, (2011).
- [133] Pyykkö, P. *Chem. Rev.*, **88**, p. 563–594, (1988).
- [134] Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc. (London) A*, **117**, p. 610–624, (1928).
- [135] Schwabl, F. *Quantenmechanik für Fortgeschrittene, 3rd edn.* Springer, Berlin Heidelberg, (2004).
- [136] Reiher, M.; Hinze, J. In Hess, B. A. (Ed). *Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics*, Wiley, Chichester, (2002).
- [137] Reiher, M. *Theor. Chem. Acc.*, **116**, p. 241–252, (2006).
- [138] Wolf, A.; Reiher, M.; Hess, B. A. In Hirao, K.; Ishikawa, Y. (Eds). *Transgressing theory boundaries: the generalized Douglas-Kroll transformation*. World Scientific Publishing, Singapore, (2004).
- [139] Reiher, M.; Wolf, A. *J. Chem. Phys.*, **121**, p. 2037–2047, (2004).

- [140] Reiher, M.; Wolf, A. *Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamental Theory of Molecular Science*, 2nd ed. Wiley-VCH, Weinheim, (2015).
- [141] Foldy, L. L.; Wouthuysen, S. A. *Phys. Rev.*, **78**, p. 29–36, (1950).
- [142] Reiher, M.; Hess, B. A. *J. Chem. Phys.*, **117**, p. 9215–9226, (2002).
- [143] Wolf, A.; Reiher, M. *J. Chem. Phys.*, **124**, p. 064102–1–064102–11, (2006).
- [144] Reiher, M. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2**, p. 139–149, (2012).
- [145] Brummelhuis, R.; Siedentop, H.; Stockmeyer, E. *Doc. Math.*, **7**, p. 167–182, (2002).
- [146] Wolf, A.; Reiher, M.; Hess, B. A. In Schwerdtfeger, P. (Ed). *Relativistic Electronic Structure Theory - Part 1. Fundamentals*, Elsevier, Amsterdam, (2002).
- [147] Brailsford, D. F.; Hall, G. G. *Int. J. Quant. Chem.*, **5**, p. 657–668, (1971).
- [148] In Schalley, C. A. (Ed). *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, pp. 2nd edition, 760, Wiley-VCH, Weinheim. (2012).
- [149] Slater, J. C. *Phys. Rev.*, **36**, p. 57–64, (1930).
- [150] Zener, C. *Phys. Rev.*, **36**, p. 51–56, (1930).
- [151] Roothaan, C. C. J.; Bagus, P. S. *Methods in Computational Physics*, volume II. Academic Press, New York, (1963).
- [152] Kato, T. *Commun. Pure Appl. Math.*, **10**, p. 151–177, (1957).
- [153] Shavitt, I. In Alder, B.; Fernbach, S.; Rotenberg, M. (Eds). *Methods in Computational Physics, Vol. 2*, pp. 1–45. Academic Press, (1963).
- [154] Ishikawa, Y.; Baretty, R.; Binning Jr., R. C. *Chem. Phys. Lett.*, **121**, p. 130–133, (1985).
- [155] Ishikawa, Y.; Quincy, H. M. *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **21**, p. 523, (1987).
- [156] Silva, A. B. F.; Trsic, M. *Electronic Atomic and Molecular Calculations Applying the Generator Coordinate Method*. Elsevier, Amsterdam, (2007).
- [157] Schlegel, H. B.; Frisch, M. J. *Int. J. Quat. Chem.*, **54**, p. 83–87, (1995).
- [158] In Schleyer, P. v. R. (Ed). *Encyclopedia of Computational Chemistry, Vol. I*, 1st edition, p. 94, John Wiley & Sons, Chichester. (1998).
- [159] Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **51**, p. 2657–2662, (1969).
- [160] Davidson, E. R.; Feller, D. *Chem. Rev.*, **86**, p. 681–696, (1986).
- [161] In Yarkony, D. R. (Ed). *Modern Electronic Structure Theory, Vol. 2*, World Scientific Publishing, London. (1995).
- [162] Young, D. C. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. John Wiley & Sons, New York, (2001).
- [163] Raffanetti, R. C. *J. Chem. Phys.*, **58**, p. 4452–4458, (1973).
- [164] Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.*, **53**, p. 2823–2833, (1970).

- [165] Yanai, T.; Ishida, K.; Nakano, H.; Hirao, K. *Int. J. Quant. Chem.*, **76**, p. 396–406, (1999).
- [166] Jensen, F. *J. Chem. Phys.*, **122**, p. 074111–1–074111–11, (2005).
- [167] Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, p. 939–947, (1980).
- [168] Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **54**, p. 724–728, (1971).
- [169] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **56**, p. 2257–2261, (1972).
- [170] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **72**, p. 650–654, (1972).
- [171] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta*, **28**, p. 213–222, (1973).
- [172] Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.*, **80**, p. 3265–3269, (1984).
- [173] Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. v. R. *J. Comput. Chem.*, **4**, p. 294–301, (1983).
- [174] Cade, P. E.; Huo, W. M. *J. Chem. Phys.*, **47**, p. 614–618, (1967).
- [175] Reeves, C. M.; Harrison, M. C. *J. Chem. Phys.*, **39**, p. 11–17, (1963).
- [176] Ruedenberg, K.; Raffanetti, R. C.; Bardo, R. D. In Smith, D. W.; McRae, W. B. (Eds). *Proceedings of the 1972 Boulder Summer Research Conference on Teoretical Chemistry*, pp. 137–226, John Wiley & Sons, New York. (1973).
- [177] Raffanetti, R. C.; Ruedenberg, K. *J. Chem. Phys.*, **59**, p. 11–17, (1973).
- [178] Diercksen, G. H. F.; Wilson, S. *Methods in Computational Molecular Physics*. Springer, New York, (1983).
- [179] Huzinaga, S.; Klobukowski, M.; Tatewaki, H. *Can. J. Chem.*, **63**, p. 1812–1828, (1985).
- [180] Huzinaga, S.; Klobukowski, M. *Chem. Phys. Lett.*, **120**, p. 509–512, (1985).
- [181] Huzinaga, S.; Miguel, B. *Chem. Phys. Lett.*, **175**, p. 289–291, (1990).
- [182] Klobukowski, M. *Can. J. Chem.*, **72**, p. 1741–1752, (1994).
- [183] Huzinaga, S.; Klobukowski, M.; Miguel, B. *Well-Tempered Gaussian Basis Sets*. Department of Chemistry, University of Alberta, Canada, (1993).
- [184] Mohallem, J. R.; Dreizler, R. M.; Trsic, M. *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, **20**, p. 45–55, (1986).
- [185] Silva, A. B. F.; Costa, H. F. M.; Trsic, M. *Mol. Phys.*, **68**, p. 433–445, (1989).
- [186] Silva, A. B. F.; Trsic, M. *Can. J. Chem.*, **74**, p. 1526–1534, (1996).
- [187] Jorge, F. E.; Martins, R. F. *Chem. Phys.*, **233**, p. 1–7, (1998).
- [188] Jorge, F. E.; Fantin, P. A. *Chem. Phys.*, **249**, p. 105–111, (1999).
- [189] Jorge, F. E.; Muniz, E. P. *Int. J. Quantum Chem.*, **71**, p. 307–312, (1999).

- [190] Jorge, F. E.; Franco, M. L. *Chem. Phys.*, **253**, p. 21–26, (2000).
- [191] Jorge, F. E.; Aboul Hosn, H. M. *Chem. Phys. Lett.*, **255**, p. 265–265, (2001).
- [192] Savedra, R. M. L.; Pinheiro, J. C.; Treu Filho, O.; Kondo, R. T. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **587**, p. 9–17, (2002).
- [193] Hill, D. L.; Wheeler, J. A. *Phys. Rev.*, **89**, p. 1102–1145, (1953).
- [194] Griffin, J. J.; Wheeler, J. A. *Phys. Rev.*, **108**, p. 311–327, (1957).
- [195] Jorge, F. E.; de Castro, E. V. R. *Chem. Phys. Lett.*, **302**, p. 454–460, (1999).
- [196] Barbieri, P. L.; Fantin, P. A.; Jorge, F. E. *Mol. Phys.*, **104**, p. 2945–2954, (2006).
- [197] Machado, S. F.; Camiletti, G. G.; Canal Neto, A.; Jorge, F. E.; Jorge, R. S. *Mol. Phys.*, **107**, p. 1713–1727, (2009).
- [198] Campos, C. T.; Jorge, F. E. *Mol. Phys.*, **111**, p. 167–173, (2013).
- [199] Jorge, F. E.; Canal Neto, A.; Camiletti, G. G.; Machado, S. F. *J. Chem. Phys.*, **130**, p. 064108–1–064108–6, (2009).
- [200] Fantin, P. A.; Barbieri, P. L.; Canal Neto, A.; Jorge, F. E. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **810**, p. 103–111, (2007).
- [201] Camiletti, G. G.; Canal Neto, A.; Jorge, F. E.; Machado, S. F. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **910**, p. 122–125, (2009).
- [202] Martins, L. S. C.; de Souza, F. A. L.; Ceolin, G. A.; Jorge, F. E.; de Berrêdo, R. C.; Campos, C. T. *Comput. Theor. Chem.*, **1013**, p. 62–69, (2013).
- [203] Chakravorty, S. J.; Corongiu, G.; Flores, J. R.; Sonnad, V.; Clementi, E.; Carra-
vetta, V.; Cacelli, I. *Modern Techniques in Computational Chemistry MOTTECC-89*.
ESCOM, Leiden, (1989).
- [204] Martins, L. S. C.; Jorge, F. E.; Machado, S. F. *Mol. Phys.*, **113**, p. 3578–3586,
(2015).
- [205] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Chee-
seman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji,
H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.;
Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.;
Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgo-
mery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.;
Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.;
Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam,
J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.;
Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli,
C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.;
Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman,
J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian
Inc., Wallingford CT, (2009).
- [206] In Lide, D. R. (Ed). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, London.
(1994).

- [207] Jansen, G.; Hess, B. A. *Phys. Rev. A*, **39**, p. 6016–6017, (1989).
- [208] Huzinaga, S.; Kolbukowski, M. *Chem. Phys. Lett.*, **212**, p. 260–264, (1993).
- [209] Allouche, A. R.; Aubert-Frécon, M.; Nicolas, G.; Spiegelmann, F. *Chem. Phys.*, **200**, p. 63–77, (1995).
- [210] Bauschlicher Jr., C. W. *Chem. Phys. Lett.*, **462**, p. 183–187, (2008).
- [211] Jules, J. L.; Lombardi, J. R. *J. Phys. Chem. A*, **107**, p. 1268–1273, (2003).
- [212] Hu, Z.; Dong, J. G.; Lombardi, J. R.; Lindsay, D. M. *J. Phys. Chem.*, **97**, p. 9263–9265, (1993).
- [213] Morse, M. D. *Chem. Rev.*, **86**, p. 1049–1109, (1986).
- [214] Sebetci, A. *Chem. Phys.*, **331**, p. 9–18, (2006).
- [215] Gupta, S. K.; Nappi, B. M.; Gingerich, K. A. *Inorg. Chem.*, **20**, p. 966–969, (1981).
- [216] Puzzarini, C.; Peterson, K. A. *Chem. Phys.*, **311**, p. 177–186, (2005).
- [217] Reynard, L. M.; Evans, C. J.; Gerry, M. C. L. *J. Mol. Spectrosc.*, **205**, p. 344–346, (2001).
- [218] Froben, F. W.; Schulze, W.; Kloss, U. *Chem. Phys. Lett.*, **99**, p. 500–502, (1983).
- [219] Balasubramanian, K. *Relativistic Effects in Chemistry - Part B*. Wiley, New York, (1997).
- [220] Roos, B. O.; Malmqvist, P. -Å. *Phys. Chem.*, **6**, p. 2919–2927, (2004).
- [221] Metz, B.; Schweizer, M.; Stoll, H.; Dolg, M.; Liu, W. *Theor. Chem. Acc.*, **104**, p. 22–28, (2000).
- [222] Sonntag, H.; Weber, R. *J. Mol. Spectrosc.*, **100**, p. 75–81, (1983).
- [223] Stranz, D. D.; Khanna, R. K. *J. Chem. Phys.*, **74**, p. 2116–2119, (1981).
- [224] Lenthe, E. van; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.*, **105**, p. 6505–6516, (1996).
- [225] Visscher, L.; Dyall, K. G. *J. Chem. Phys.*, **104**, p. 9040–9046, (1996).
- [226] Verhaegen, G.; Smoes, S.; Drowart, J. *J. Chem. Phys.*, **40**, p. 239–241, (1964).
- [227] Taylor, S.; Lemire, G. W.; Hamrick, Y. M.; Fu, Z.; Morse, M. D. *J. Chem. Phys.*, **89**, p. 5517–5523, (1988).
- [228] Dolg, M. *Mol. Phys.*, **88**, p. 1645–1655, (1996).
- [229] Canal Neto, A.; Muniz, E. P.; Centoducatte, R.; Jorge, F. E. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **718**, p. 219–224, (2005).
- [230] Camiletti, G. G.; Machado, S. F.; Jorge, F. E. *J. Comput. Chem.*, **29**, p. 2434–2444, (2008).
- [231] Barros, C. L.; de Oliveira, P. J. P.; Jorge, F. E.; Canal Neto, A.; Campos, M. *Mol. Phys.*, **108**, p. 1965–1972, (2010).

- [232] Koga, T.; Watanabe, S.; Thakkar, A. J. *Int. J. Quantum Chem.*, **54**, p. 261–263, (1995).
- [233] de Castro, E. V. R.; Jorge, F. E. *J. Chem. Phys.*, **108**, p. 5225–5229, (1998).
- [234] Linstrom, P.J.; Mallard, W.G. (Eds.). *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2005.
- [235] Cao, X.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.*, **115**, p. 7348–7355, (2001).
- [236] Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. 2nd edition, John Wiley & Sons, Chichester, 2006, p. 208.
- [237] Kovács, A.; Konings, R. J. M. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **33**, p. 377–404, (2004).
- [238] Brockway, L. O. *Rev. Mod. Phys.*, **8**, p. 231–266, (1936).
- [239] M. Hargittai. *Chem. Rev.*, **100**, p. 2233–2302, (2000).
- [240] Shannon, R. D. *Acta Cryst. A*, **32**, p. 751–767, (1976).
- [241] M. Hargittai. *Coord. Chem. Rev.*, **91**, p. 35–88, (1988).
- [242] Cundari, T. R.; Sommerer, S. O.; Strohecker, L. A.; Tippett, L. *J. Chem. Phys.*, **103**, p. 7058–7063, (1995).
- [243] Kovács, A. *Chem. Phys. Lett.*, **319**, p. 238–246, (2000).
- [244] Myers, C. E. *Inorg. Chem.*, **14**, p. 199–201, (1975).
- [245] Martins, L. S. C.; Jorge, F. E.; Franco, M. L.; Ferreira, I. B. *J. Chem. Phys.*, **145**, p. 244113–1–244113–6, (2016).
- [246] Pinheiro, J. C.; Jorge, F. E.; de Castro, E. V. R. *Int. J. Quantum Chem.*, **78**, p. 15–23, (2000).
- [247] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.*, **23**, p. 1833–1840, (1955).
- [248] Souček, P.; Malmbeck, R.; Nourry, C.; Glatz, J.-P. *Energy Procedia*, **7**, p. 396–404, (2010).
- [249] Joubert, L.; Maldivi, P. *J. Phys. Chem. A*, **105**, p. 9068–9076, (2001).
- [250] Bazhanov, V. I.; Ezhov, Y. S.; Komarov, S. A. *J. Struct. Chem.*, **31**, p. 986–987, (1990).
- [251] Bazhanov, V. I.; Ezhov, Y. S.; Komarov, S. A. *Zh. Strukt. Khim.*, **31**, p. 152–153, (1990).
- [252] Hildenbrand, D. L.; Lau, K. H. *J. Chem. Phys.*, **94**, p. 1420–1425, (1991).
- [253] Hildenbrand, D. L.; Lau, K. H. *Pure Appl. Chem.*, **64**, p. 87–92, (1992).
- [254] LeBlanc, D. *Nucl. Eng. Des.*, **240**, p. 1644–1656, (2010).