

Universidade Federal do Espírito Santo
Centro de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

Amanda Ziviani de Oliveira

**Conjuntos de bases segmentados para todos elétrons
de qualidades dupla (Fr–Ac) e tripla (Fr–Lr) zeta de
valência**

Vitória

2019

Amanda Ziviani de Oliveira

Conjuntos de bases segmentados para todos elétrons de qualidades dupla (Fr–Ac) e tripla (Fr–Lr) zeta de valência

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Física na área de concentração em Física Atômica e Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Elias Jorge

Universidade Federal do Espírito Santo
Centro de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

Vitória
2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

O48c Oliveira, Amanda Ziviani de, 1990-
Conjuntos de bases segmentados para todos elétrons de qualidades dupla (Fr-Ac) e tripla (Fr-Lr) zeta de valência. / Amanda Ziviani de Oliveira. - 2019.
105 f. : il.

Orientador: Francisco Elias Jorge.
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Bases gaussianas;. 2. Douglas-Kroll-Hess;. 3. B3LYP;. I. Jorge, Francisco Elias. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 53



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

“Conjuntos de bases segmentados para todos elétrons de qualidades dupla (Fr-Ac) e tripla (Fr-Lr) zeta de valência”

Amanda Ziviani de Oliveira

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

Aprovada por:

Prof. Dr. Luiz Guilherme Machado de Macedo
(UFSJ)

Prof. Dr. Francisco Elias Jorge
(Orientador - PPGFis/UFES)

Prof. Dr. Moacyr Comar Júnior
(UFU)

Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel
(PPGFis/UFES)

Prof. Dr. Geovane de Araújo Ceolin
(IFES-Serra)

Vitória-ES, 28 de novembro de 2019.

Agradecimentos

A minha família por todo apoio recebido até o fim desta jornada.

Ao professor Francisco Elias Jorge pela orientação, oportunidade de trabalho e conhecimento transmitido.

Ao Laboratório de Química Quântica Computacional da Universidade Federal do Espírito Santo (LQQC-Ufes).

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo (PPGFis-Ufes).

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (Capes) - Código de Financiamento 001.

*“O senhor vê: existe cachoeira; e pois? Mas cachoeira é barranco de chão,
e água se caindo por ele, retombando; o senhor consome essa água,
ou desfaz o barranco, sobra cachoeira alguma? Viver é negócio muito perigoso...
Viver é muito perigoso... Querer o bem com demais força, de incerto jeito,
pode já estar sendo se querendo o mal, por principiar...
Sabe o senhor: sertão é onde o pensamento da gente se forma mais forte
do que o poder do lugar. Viver é muito perigoso...
Ah, tem uma repetição, que sempre outras vezes em minha vida acontece.
Eu atravesso as coisas – e no meio da travessia não vejo!
só estava era entretido na idéia dos lugares de saída e de chegada.
Assaz o senhor sabe: a gente quer passar um rio a nado, e passa;
mas vai dar na outra banda é num ponto muito mais embaixo,
bem diverso do em que primeiro se pensou. Viver nem não é muito perigoso?
No real da vida, as coisas acabam com menos formato, nem acabam. Melhor assim.
Pelejar por exato, dá erro contra a gente. Não se queira. Viver é muito perigoso...
Tem coisas que não são de ruindade em si, mas danam, porque é ao caso de virarem,
feito o que não é feito. Feito a garapa que se azeda.
Viver é muito perigoso, já disse ao senhor.”
(João Guimarães Rosa, Grande Sertão: Veredas)*

Resumo

Conjuntos de bases segmentados para todos elétrons de qualidades dupla (Fr–Ac) e tripla (Fr–Lr) zeta de valência mais funções de polarização (DZP e TZP) foram construídos para serem usados em conjunção com os Hamiltonianos não relativístico e Douglas–Kroll–Hess (DKH). Com o objetivo de descrever com acurácia as propriedades associadas a elétrons distantes dos núcleos, os conjuntos aumentados correspondentes (ADZP, ADZP-DKH, ATZP e ATZP-DKH) também foram reportados. Dos elementos de Fr até Ac, ao nível DKH2–B3LYP, primeira energia de ionização atômicas, bem como comprimentos de ligação, energias de dissociação de equilíbrio e polarizabilidades foram calculadas para uma amostra de moléculas diatômicas contendo esses elementos. De Th até Lr, a partir de seus respectivos monóxidos, comprimentos de ligação, energias de dissociação, cargas naturais, índices de ligação de Wiberg e populações dos orbitais de valência dos actínídeos foram calculados com o procedimento B3LYP/TZP-DKH. Para Am e No, as polarizabilidades de dipolo média estáticas B3LYP/ATZP-DKH também foram reportadas. A fim de avaliar o desempenho desses conjuntos de bases para todos elétrons, comparação com dados teóricos e experimentais relatados anteriormente na literatura foi feita. Verifica-se que, apesar do tamanho pequeno dos conjuntos de bases gerados neste trabalho, eles são confiáveis e devem ser úteis em cálculos de propriedades envolvendo simultaneamente elétrons do caroço e de valência.

Palavras-chave: conjuntos de bases não relativístico e relativístico. contração segmentada. cálculos DKH2–B3LYP. elementos Fr–Lr.

Abstract

Segmented all-electron Gaussian basis sets of valence double (Fr–Ac) and triple (Fr–Lr) zeta qualities plus polarization functions (DZP and TZP) were generated using the non-relativistic and Douglas–Kroll–Hess (DKH) Hamiltonians. In order to accurately describe the properties that depend on a good description of the electrons far away from the nuclei, the corresponding augmented sets (ADZP, ADZP-DKH, ATZP and ATZP-DKH) are also reported. For Fr, Ra and Ac, at the DKH2–B3LYP level, first atomic ionization energies, as well as bond lengths, dissociation energies, and polarizabilities of a sample of diatomic molecules containing these elements are calculated. From Th to Lr, for the actinide monoxides, bond distances, equilibrium dissociation energies, natural charges and populations of the valence orbitals of the actinides, and bond indices are computed with the B3LYP/TZP-DKH procedure. For Am and No, the B3LYP/ATZP-DKH static mean dipole polarizabilities are also computed. To assess the performance of these all-electron basis sets, comparison with theoretical and experimental data reported previously in the literature is done. It is verified that despite the small sizes of the basis sets, they are reliable and must be also helpful on calculations of properties involving simultaneously core and valence electrons.

Keywords: non-relativistic and relativistic basis sets. segmented contraction. DKH2–B3LYP calculations. Fr–Lr elements.

Lista de tabelas

Tabela 1 - Energias HF totais (em Hartree) dos estados fundamentais (sinal invertido) de Fr-Ac.	62
Tabela 2 - Primeira energia de ionização para Fr-Ac (em eV).	65
Tabela 3 - Comprimentos de ligação (r_e em Å) e energias de dissociação (D_e em eV) teóricos para o estado fundamental de algumas moléculas diatômicas.	68
Tabela 4 - Polarizabilidades de dipolo média estáticas (em u.a.) para os dímeros de Cs, Fr, Ra e Ac.	69
Tabela 5 - Energias HF totais (em Hartree) do estado fundamental (sinal invertido) para Th-Lr.	73
Tabela 6 - Análise dos orbitais naturais de ligação dos monóxidos de actínídeos a partir dos cálculos de DKH2-B3LYP/TZP-DKH.	77
Tabela 7 - Comprimentos de ligação de equilíbrio (Å) dos monóxidos de actínídeos.	79
Tabela 8 - Energias de dissociação (kJ/mol) dos monóxidos de actínídeos.	81

Lista de abreviaturas e siglas

ADZP	<i>Augmented DZP</i>
ANO	<i>Atomic natural orbital</i>
ANO-RCC	<i>ANO relativistic correlation-consistent basis sets</i>
ANO-VTZP	<i>ANO-RCC of valence triple zeta plus polarization functions</i>
AO	<i>Atomic orbital</i>
ATZP	<i>Augmented TZP</i>
aug-cc-pVXZ	<i>Augmented cc-pVXZ</i>
BSSE	<i>Basis set superposition error</i>
CAM	<i>Coulomb-attenuating method</i>
CASPT2	<i>Complete active space second-order perturbation theory</i>
CC	<i>Coupled-cluster</i>
CCSD(T)	<i>CC with single and double excitations and perturbative triple excitations</i>
cc-pVXZ	<i>Correlation-consistent polarized valence basis set of X zeta quality (X= D, T, Q e 5)</i>
CI	<i>Configuration interaction</i>
CS	<i>Condon-Slater</i>
DFT	<i>Density functional theory</i>
DKH	<i>Douglas-Kroll-Hess</i>
DKH2	<i>Second-order DKH</i>
DZ	<i>Basis set of double zeta valence quality</i>
DZP	<i>DZ plus polarization functions</i>
ECP	<i>Effective core potential</i>
FW	<i>Foldy-Wouthuysen</i>

GCHF	<i>Generator coordinate HF</i>
GGA	<i>Generalized-gradient approximation</i>
GTF	<i>Gaussian-type function</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HFR	<i>Hartree-Fock-Roothaan</i>
HK	<i>Hohenberg-Kohn</i>
IGCHF	<i>Improved GCHF</i>
KS	<i>Kohn-Sham</i>
LDA	<i>Local density approximation</i>
LSDA	<i>Local-spin-density approximation</i>
MO	<i>Molecular orbital</i>
MP	<i>Møller-Plesset</i>
MP2	<i>MP second-order perturbation theory</i>
NBO	<i>Natural bond orbital</i>
PP	<i>Pseudo-potential</i>
RHF	<i>Restricted HF</i>
ROHF	<i>Restricted open-shell HF</i>
ROMP2	<i>Restricted open-shell MP2</i>
SARC	<i>Segmented all-electron relativistically contracted</i>
SCF	<i>Self-consistent field</i>
SO	<i>Spin-orbital</i>
STF	<i>Slater-type function</i>
TZ	<i>Basis set of triple zeta valence quality</i>
TZP	<i>TZ plus polarization functions</i>
WBI	<i>Wiberg bond index</i>
UHF	<i>Unrestricted HF</i>
ZORA	<i>Zeroth-order regular approximation</i>

Sumário

	Introdução	13
I	MÉTODOS <i>AB INITIO</i>, TEORIA DE PERTURBAÇÃO MØLLER–PLESSET, TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE E APROXIMAÇÃO DOUGLAS–KROLL–HESS	19
1	MÉTODOS TEÓRICOS	20
1.1	Introdução	20
1.2	Método de Hartree	21
1.3	Método Hartree–Fock para moléculas	23
1.4	Método Hartree–Fock–Roothaan	28
1.5	Teoria de perturbação Møller–Plesset	31
1.6	Teoria do funcional da densidade	35
1.7	Aproximação Douglas–Kroll–Hess	41
II	CONJUNTOS DE BASES E FUNÇÕES DE BASE	47
2	CONJUNTOS DE BASES E FUNÇÕES DE BASE	48
2.1	Introdução	48
2.2	Orbitais hidrogenoides	48
2.3	Funções tipo Slater	49
2.4	Funções tipo Gaussianas	50
2.5	Conjunto de bases mínimo	51
2.6	Conjuntos de bases dupla zeta e estendido	52
2.7	Bases de valência	53
2.8	Base de valência separada	53
2.9	Funções de polarização	53
2.10	Funções difusas	55
2.11	Método coordenada geradora Hartree–Fock melhorado	56

III	CONJUNTOS DE BASES SEGMENTADOS PARA TODOS ELÉ- TRONS DE QUALIDADES DUPLA (Fr–Ac) E TRIPLA (Fr–Lr) ZETA DE VALÊNCIA: APLICAÇÕES EM CÁLCULOS DFT DE PROPRIE- DADES ATÔMICA E MOLECULAR	59
3	CONJUNTOS DE BASES DE QUALIDADES DUPLA E TRIPLA ZETA PARA Fr–Ac	60
3.1	Introdução	60
3.2	Geração dos conjuntos de bases	60
3.2.1	Conjuntos de bases de qualidades dupla e tripla zeta de valência para Fr–Ac	60
3.2.2	Funções de polarização para Fr–Ac	62
3.2.3	Funções difusas para Fr–Ac	63
3.2.4	Conjuntos de bases Douglas–Kroll–Hess para Fr–Ac	63
3.3	Resultados e discussão	64
3.3.1	Primeira energia de ionização	65
3.3.2	Comprimento de ligação e energia de dissociação	66
3.3.3	Polarizabilidade	69
4	CONJUNTOS DE BASES DE QUALIDADE TRIPLA ZETA PARA Th–Lr	71
4.1	Introdução	71
4.2	Geração dos conjuntos de bases	71
4.2.1	Conjunto de bases de qualidade tripla zeta de valência para Th–Lr	71
4.2.2	Funções de polarização para Th–Lr	73
4.2.3	Funções difusas para Th–Lr	74
4.2.3.1	Conjuntos de bases Douglas–Kroll–Hess para Th–Lr	74
4.3	Resultados e discussão	75
4.3.1	Análise dos orbitais naturais de ligação	76
4.3.2	Comprimento de ligação	77
4.3.3	Energia de dissociação	80
4.3.4	Polarizabilidade	83
5	CONCLUSÕES	84
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

Introdução

Atualmente, é comum em cálculos *ab initio* ou teoria do funcional da densidade (*density functional theory*, DFT) de estruturas eletrônicas de sistemas atômicos e moleculares o uso de conjuntos de bases Gaussianas para expandir os orbitais moleculares (*molecular orbitals*, MOs) ou Kohn-Sham (KS). No entanto, é importante ter em mente que o conjunto de bases deve ser criteriosamente escolhido. Para isso, os critérios básicos de tamanho e acurácia têm sido considerados ao selecionar um conjunto de bases para realizar um cálculo, isto é, é desejável que o custo computacional seja tão pequeno quanto possível para um dado nível de acurácia dos resultados. Além disso, o conjunto deve ser um membro de uma sequência hierárquica de conjuntos de bases que sistematicamente reduz o erro de truncamento de conjunto de bases.

São bem conhecidos os problemas que surgem quando os métodos de química quântica são aplicados a qualquer elemento pesado [1-3]. Deve ser considerado ao mesmo tempo um número grande de elétrons e orbitais, assim como correlação eletrônica e efeitos relativísticos. Para superar essas dificuldades, muitas abordagens teóricas foram propostas. Entre elas, podemos citar os potenciais de caroço efetivo (*effective core potentials*, ECPs) relativísticos [4] que são conhecidos por reduzir o tempo computacional dos cálculos, pois apenas os elétrons de valência são considerados. Em cálculos de geometria e energia relativa de moléculas e cristais contendo átomos pesados, essa aproximação obtém resultados comparáveis àqueles obtidos com modelos para todos elétrons [5]. Algumas deficiências dos ECPs foram apontadas na literatura [6-8], como a deficiência inerente a todos os métodos pseudo-potenciais (*pseudo potentials*, PPs) na superestimação de algumas integrais de troca devido ao uso de orbitais de pseudo-valência

com uma estrutura nodal radial simplificada que pode levar a pequenos erros, agora perceptíveis [9]. Além disso, é óbvio que essa metodologia não pode lidar com propriedades que envolvam elétrons de camada interna, a saber: ressonância paramagnética eletrônica, análise topológica de densidade eletrônica e espectros de absorção de raios X e Mössbauer [10]. Assim, é obrigatório ter conjuntos de bases para todos elétrons acurados para serem usados em conjunção com métodos correlacionados e relativísticos. Uma alternativa para superar essas limitações é usar a DFT juntamente com um conjunto de bases compacto para todos elétrons em conjunção com o Hamiltoniano Douglas-Kroll-Hess (DKH) [11-13] ou a aproximação regular de ordem zero (*zeroth-order regular approximation*, ZORA) [14-16]. Aqui, deve ser mencionado que o método DKH [11-13, 17] considera a maior parte dos efeitos relativísticos escalares [17].

Para Fr, Ra e Ac, existem muitos conjuntos de bases para todos elétrons não contraídos [18-21] disponíveis na literatura. Contudo, seu uso é limitado principalmente às moléculas diatômicas. Sobre os conjuntos de bases para todos elétrons contraídos, podemos citar os conjuntos de bases de orbitais naturais atômicos (*atomic natural orbital*, ANO) relativísticos de Roos e colaboradores [22,23], que são apropriados para serem usados com o método DKH-CASPT2 em cálculos de moléculas pequenas, e os conjuntos de funções tipo Slater (*Slater-type functions*, STFs) relativísticos implementados no código ADF [24]. Infelizmente, o número de códigos computacionais que podem eficientemente manusear STFs é limitado. Como os conjuntos de bases ANO foram desenvolvidos a partir de esquemas de contração geral, seu desempenho em cálculos DFT de moléculas grandes é reduzido, porque o custo computacional está diretamente associado ao número de integrais de dois elétrons a serem avaliadas.

O elemento Rádio foi identificado em 1898 por Curie e Curie [25] ao notarem a presença de novas linhas espectrais após o refino de uma amostra

de uraninita, indicando a existência de um novo elemento radioativo. Actínio foi descoberto independentemente por Debierne em 1899 [26] e Giesel em 1902 [27] ao ser extraído da uraninita, também pode ser produzido pelo bombardeamento de Rádio com nêutrons em reator nuclear [28]. Frâncio foi identificado em 1949 por Perey [29] numa análise da sequência do decaimento do Actínio. Embora ocorra naturalmente em pequenas quantidades, pode ser produzido pelo bombardeamento de Tório com prótons ou Rádio com nêutrons [30]. Algumas das aplicações do elemento Ra é na produção de Radônio para tratar alguns tipos de câncer [31].

Entre os actinídeos, apenas Tório e Urânio podem ser encontrados na natureza. Urânio foi descoberto por Klaproth em 1789 [32] ao analisar uma amostra de uraninita e sua radioatividade foi observada pela primeira vez em 1896 por Becquerel [33]. Tório foi identificado por Berzelius em 1829 [34] através de uma amostra de torita, sua radioatividade foi observada pela primeira vez em 1898 por Schmidt [35] seguida por Curie três meses depois [36]. Protactínio foi descoberto por Fajans e Göhring em 1913 com a observação do ^{234}Pa através do decaimento do Urânio [37]. Os elementos de Np até Cf foram produzidos a partir de bombardeamentos no ciclotron de 60 polegadas de Berkeley [38]. Netúnio é o primeiro elemento transurânico e foi sintetizado em 1940 por McMillan e Abelson pela ativação de um alvo de UO_3 com nêutrons [39]. Plutônio, Amerício e Cúrio foram sintetizados por Kennedy e colaboradores pelo bombardeamento de nêutrons, deuterons ou partículas alfa em alvos de Urânio ou Plutônio [40]. Berquélio e Califórnio foram descobertos em 1950 por Thompson e colaboradores, o material alvo composto por miligramas de Amerício e microgramas de Cúrio foi bombardeado com íons de Hélio [41-44]. Einstênio e Férmio foram produzidos em amostras de Urânio expostas ao extremo fluxo de nêutrons da explosão termonuclear “Mike” em 1942 [45-47]. Mendelévio, Nobélio e Laurêncio foram produzidos por reações de fusão nuclear induzidas por íons pesados

[48–51]. Algumas das aplicações principais dos elementos Th ao Pu são na produção de energia elétrica e como catalisadores em reações químicas [31].

Devido às várias dificuldades (radioatividade, toxicidade e instabilidade) que surgem ao estudar compostos actinídicos em laboratório, modelos teóricos tornaram-se uma alternativa promissora para entender a química dos actinídeos. Conseqüentemente, o número de trabalhos teóricos sobre actinídeos tem aumentado consideravelmente nos últimos dez anos [52–63]. No entanto, a quantidade de complicações que aparece em um tratamento teórico de um composto actinídico não é tão diferente daquela realizada numa medida experimental. Agora, diferentemente dos lantanídeos, como a energia do orbital $5f$ dos actinídeos está próxima daquelas dos orbitais $6p$, $6d$ e $7s$, a quantidade de estados de oxidação acessíveis aumenta [64–66]. Além disso, os efeitos relativísticos bem como as correções de correlação eletrônica são primordiais [67] e devem ser incluídos nos cálculos.

Diferentemente do que acontece com os elementos leves, o número de conjuntos de bases para todos elétrons para os actinídeos encontrados na literatura é significativamente menor. Vale a pena mencionar os conjuntos de bases ANO [22], os conjuntos de bases ZORA de STFs e os conjuntos de bases contraídos relativísticos disponíveis nos códigos ADF [24] e PRIRODA-04 [68], respectivamente. Devemos também citar as sequências hierárquicas de conjuntos de bases de consistente correlação desenvolvidos por Peterson e colaboradores [56, 69] e por Dyllal [70] para uso com os Hamiltonianos DKH e Dirac–Hartree–Fock, respectivamente. O uso eficiente de STFs é restrito a funcionais não híbridos e a um número limitado de códigos como STOP [71] e SMILES [72], enquanto os conjuntos de bases ANO de contração geral são apropriados para cálculos *ab initio* acurados de moléculas pequenas. A eficiência computacional de conjuntos de bases de esquema de contração geral é significativamente reduzida quando eles são usados em códigos

de estrutura eletrônica escritos para conjuntos de esquema de contração segmentada [73]. Por outro lado, um programa para conjuntos de bases de contração geral pode manusear conjuntos de contração segmentada sem qualquer perda de eficiência, pois o esquema de contração segmentada é um caso especial do geral [74, 75]. Para moléculas de médio e grande porte, onde o uso da triagem integral (*integral screening*) torna-se muito importante para reduzir o custo computacional dos cálculos, a triagem funciona de forma mais eficiente para conjuntos de bases de contração segmentada do que para conjuntos de contração geral [73]. Conjuntos de bases segmentados e contraídos relativisticamente para todos elétrons (*segmented all-electron relativistically contracted*, SARC) para os actinídeos e para serem usados com o Hamiltoniano DKH de segunda ordem (DKH2) [76] e ZORA foram desenvolvidos por Pantazis e Neese [77]. Os conjuntos de bases SARC não contraído ($29s20p16d12f$) e contraído [$21s13p10d7f$] contêm 253 e 159 funções de base, respectivamente.

Conjuntos de bases segmentados para todos elétrons não relativístico e relativístico de qualidades dupla e tripla zeta de valência mais funções de polarização (DZP e TZP) e os conjuntos aumentados correspondentes (ADZP e ATZP) para os elementos H-Rn foram gerados por Jorge e colaboradores [78–92]. Esses conjuntos são compactos suficientemente para ter um equilíbrio bom entre custo computacional e acurácia e, conseqüentemente, têm sido usados com sucesso em cálculos de propriedades de átomos, moléculas e aglomerados [93–96]. Assim, o objetivo principal deste trabalho foi estender os conjuntos de bases DZP, ADZP, DZP-DKH e ADZP-DKH para os elementos de Fr até Ac e TZP, ATZP, TZP-DKH e ATZP-DKH para os elementos de Fr até Lr. Lembramos que as configurações eletrônicas dos elementos Fr, Ra e Ac são diferentes daquelas dos lantanídeos e actinídeos. Para Fr-Ac, ao nível DKH2-B3LYP, primeira energia de ionização atômicas, bem como comprimentos de ligação, energias de dissociação de equilíbrio

e polarizabilidades foram calculados [97] para uma amostra de diatômicas contendo esses elementos. Para os monóxidos de actinídeos, comprimentos de ligação, energias de dissociação, análise dos orbitais naturais de ligação (*natural bond orbitals*, NBOs), bem como cargas naturais e populações dos orbitais de valência dos actinídeos e índices de ligação foram calculados [98] ao nível de teoria DKH2-B3LYP/TZP-DKH. Além disso, polarizabilidades de dipolo média estáticas ATZP-DKH de Am e No foram relatadas. Comparação com dados teóricos e experimentais publicados anteriormente na literatura foi realizada.

O presente trabalho divide-se em três partes: a Parte I corresponde ao Capítulo 1 com uma revisão de alguns métodos teóricos importantes usados em química quântica. A Parte II corresponde ao Capítulo 2 e são apresentados os principais conjuntos de bases e funções de base usados em cálculos *ab initio* e DFT. A Parte III é o trabalho aqui desenvolvido, composto pelos Capítulos 3, 4 e 5. O Capítulo 3 corresponde ao desenvolvimento dos conjuntos de bases segmentados para todos elétrons de qualidades dupla e tripla zeta de valência para os elementos de Fr até Ac e o Capítulo 4 ao desenvolvimento dos conjuntos de bases de qualidade tripla zeta de valência para os elementos de Th até Lr. Por fim, apresentam-se as conclusões, os trabalhos realizados e propostas de trabalhos futuros no Capítulo 5.

Parte I

*Métodos *ab initio**, teoria de perturbação

Møller–Plesset, teoria do funcional da

densidade e aproximação

Douglas–Kroll–Hess

1 Métodos teóricos

1.1 Introdução

Neste Capítulo é apresentado o formalismo do método Hartree–Fock (HF) que usa a aproximação de campo central para simplificar a equação de Schrödinger para um sistema de muitos elétrons [99]. Essa aproximação baseia-se no movimento de um elétron sob influência de um potencial efetivo de simetria esférica criado pelo núcleo e demais elétrons. Com o intuito de considerar a correlação eletrônica, apresenta-se um tratamento perturbativo para átomos e moléculas em que a função de onda não perturbada é a função HF [100]. Os fundamentos da DFT são discutidos. Essa teoria é uma alternativa aos métodos *ab initio*, utiliza o conceito de densidade de probabilidade eletrônica, considera a correlação eletrônica e demanda menos tempo computacional que métodos *ab initio* correlacionados.

O uso do Hamiltoniano relativístico de Dirac é a melhor maneira de considerar efeitos relativísticos em cálculos atômicos e moleculares. No entanto, sua utilização exige mais recursos computacionais que o Hamiltoniano de Schrödinger, o que gera limites no tamanho dos conjuntos de bases e no tratamento da correlação eletrônica [101]. Ao longo dos anos, vários métodos foram desenvolvidos para incorporar de maneira apropriada os efeitos relativísticos ao Hamiltoniano. A aproximação DKH, conhecida por incorporar a maior parte dos efeitos relativísticos escalares [11–13, 17, 76, 102], também será discutida neste Capítulo.

1.2 Método de Hartree

O operador Hamiltoniano, considerando um núcleo puntiforme e infinitamente pesado, para um átomo de q elétrons é dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^q \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^q \frac{Ze'^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{q-1} \sum_{j=i+1}^q \frac{e'^2}{r_{ij}}, \quad (1.1)$$

onde o primeiro termo em (1.1) é o operador energia cinética para o i -ésimo elétron, o segundo termo é a energia potencial de atração entre o i -ésimo elétron e o núcleo de carga Ze' . Para um átomo neutro, $Z = q$. O último termo é a energia potencial de interação intereletrônica. A restrição $j > i$ evita a contagem dupla de cada repulsão intereletrônica e evita termos como e'^2/r_{ii} . Note que $e'^2 \equiv e^2/4\pi\epsilon_0$. A interação spin-órbita e outras correções menores foram omitidas do operador Hamiltoniano acima [99].

Devido ao termo de repulsão intereletrônica e'^2/r_{ij} , a equação de Schrödinger não é separável em q equações tridimensionais de um elétron. Hartree propôs [103] em 1928 que a função de onda total de um átomo de muitos elétrons fosse aproximada por um simples produto de orbitais atômicos (*atomic orbitals*, AOs)

$$|\varphi\rangle = |g_1(r_1, \theta_1, \phi_1)\rangle \otimes |g_2(r_2, \theta_2, \phi_2)\rangle \otimes \cdots \otimes |g_q(r_q, \theta_q, \phi_q)\rangle = |g_1, g_2, \dots, g_q\rangle, \quad (1.2)$$

onde $|g_i\rangle$ é a função associada ao i -ésimo elétron, sendo aproximada pelo produto de um fator radial e um harmônico esférico

$$|g_i\rangle = |h_i(r_i)Y_l^{m_i}(\theta_i, \phi_i)\rangle. \quad (1.3)$$

Cada $|g\rangle$ é uma autofunção de um operador monoelétrônico. Para o i -ésimo elétron

$$\hat{O}_i |g_i\rangle = \epsilon_i |g_i\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, q, \quad (1.4)$$

onde o autovalor ϵ_i é a energia de um elétron e é chamado de energia orbital.

O operador monoelétrônico [104] é dado por

$$\hat{O}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^q \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^q \frac{Ze'^2}{r_i} + V_i, \quad (1.5)$$

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

A energia potencial média de repulsão entre um elétron em $|g_i\rangle$ e um em $|g_j\rangle$ é dada por

$$V_{ij} = e'^2 \int \frac{\|g_i\|^2 \|g_j\|^2}{r_{ij}} dv_j, \quad (1.6)$$

onde dv_j é um elemento infinitesimal de volume em coordenadas esféricas. O número de integrais V_{ij} é igual ao número de elétrons que interagem com o i -ésimo elétron. Dessa forma

$$V_i = e'^2 \sum_{j \neq i}^q \int \frac{\|g_j\|^2}{r_{ij}} dv_j, \quad (1.7)$$

e substituindo (1.7) em (1.5), obtém-se

$$\hat{O}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^q \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^q \frac{Ze'^2}{r_i} + e'^2 \sum_{j \neq i}^q \int \frac{\|g_j\|^2}{r_{ij}} dv_j. \quad (1.8)$$

A partir das equações (1.4) e (1.8), determina-se $|g_i\rangle$ que depende dos demais orbitais. Esse procedimento aplica-se a cada orbital. Portanto, inicialmente, escolhe-se um conjunto arbitrário de orbitais $|g_1, g_2, \dots, g_q\rangle$, onde cada orbital depende de um princípio variacional. Para cada elétron, usa-se os orbitais considerados para calcular o potencial que aparece em (1.7) e, a seguir, constrói-se o operador em (1.8). Resolve-se (1.4) para cada elétron e obtém-se um novo conjunto de orbitais $|g_1^1, g_2^1, \dots, g_q^1\rangle$. Repete-se o procedimento até que se obtenha um conjunto de orbitais $|g_1^{k+1}, g_2^{k+1}, \dots, g_q^{k+1}\rangle$, que dentro de uma acurácia pré-estabelecida, seja igual ao conjunto de orbitais $|g_1^k, g_2^k, \dots, g_q^k\rangle$ utilizado no passo precedente. Esse conjunto de orbitais final fornece a função de onda total de campo autoconsistente (*self-consistent field*, SCF) de Hartree.

Para determinar a energia atômica na aproximação SCF, parece natural fazer a soma das energias orbitais $\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_q$, mas esse procedimento não é correto. Calculando a energia do orbital ϵ_1 , resolve-se iterativa-

mente a equação de Schrödinger de um elétron (1.8). A energia potencial em (1.8) inclui, numa média, a energia das repulsões entre os elétrons 1 e 2, 1 e 3, ..., 1 e q . Quando se resolve para ϵ_2 , a equação de Schrödinger de um elétron inclui repulsões entre os elétrons 2 e 1, 2 e 3, ..., 2 e q . Portanto, $\sum_i \epsilon_i$, contará cada repulsão intereletrônica duas vezes. Para obter a expressão da energia total E do átomo, deve-se fazer

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^q \epsilon_i - e'^2 \sum_{i=1}^{q-1} \sum_{j=i+1}^q \iint \frac{\|g_i\|^2 \|g_j\|^2}{r_{ij}} dv_i dv_j, \\ &= \sum_i \epsilon_i - \sum_i \sum_{j>i} J_{ij}, \end{aligned} \quad (1.9)$$

onde as repulsões médias dos elétrons nos orbitais (1.2) foram subtraídas da soma das energias orbitais e a notação J_{ij} é chamada de integral de Coulomb [99].

1.3 Método Hartree–Fock para moléculas

Embora a teoria de Hartree tenha dado alguma atenção ao spin e ao princípio de Pauli ao colocar não mais que dois elétrons em cada orbital espacial, qualquer aproximação para a função de onda verdadeira deveria incluir explicitamente o spin e ser antissimétrica para a troca de dois elétrons quaisquer. Então, em vez de orbitais espaciais, deve-se usar spin-orbitais (*spin-orbitals*, SOs) e considerar uma combinação linear antissimétrica de produtos de SOs. Isso foi proposto simultaneamente por Fock [105] e Slater [106] em 1930. Um cálculo SCF que utiliza SOs antissimetrizados é chamado cálculo HF.

As equações diferenciais para determinar os orbitais HF têm a mesma forma geral que (1.4)

$$\hat{F} |u_i\rangle = \epsilon_i |u_i\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, q, \quad (1.10)$$

onde $|u_i\rangle$ é o i -ésimo SO, \hat{F} é chamado de operador de Fock e é o Hamiltoniano HF efetivo e ϵ_i é o autovalor de energia do SO i . Contudo, \hat{F} possui termos

extras quando comparado com o Hamiltoniano efetivo de Hartree dado por (1.5). A expressão da energia HF total do átomo envolve a integral de troca K_{ij} em adição a integral de Coulomb J_{ij} que ocorre na expressão (1.9).

Os princípios de cálculos SCF moleculares são essencialmente os mesmos que os usados em cálculos SCF atômicos. Neste trabalho, somente as configurações de subcamadas fechadas são consideradas. Para subcamadas abertas, as equações são mais complicadas. Para calcular a energia e outras propriedades moleculares a partir da função de onda HF, integrais da forma $\langle D' | \hat{A} | D \rangle$, onde D' e D são determinantes de Slater de SOs ortonormais e \hat{A} é um operador de dois elétrons [99, 104], devem ser computadas.

A função de onda molecular HF é escrita como um produto antissimétrizado de SOs, cada SO $|u_i\rangle$ é um produto de um orbital espacial $|\theta_i\rangle$ e uma função de spin $|\sigma_i\rangle$, sendo σ_i igual a $|\alpha\rangle$ ou $|\beta\rangle$. Portanto, tem-se $|u_i\rangle = |\theta_i\rangle \otimes |\sigma_i\rangle$ e $\langle u_i(1) | u_j(1) \rangle = \delta_{ij}$, onde $\langle u_i(1) | u_j(1) \rangle$ envolve a soma sobre as coordenadas de spin do elétron 1 e uma integração sobre suas coordenadas espaciais. Se $|u_i\rangle$ e $|u_j\rangle$ têm funções de spin diferentes, então, a ortonormalidade de $|u_i\rangle$ e $|u_j\rangle$ é assegurada. Se $|u_i\rangle$ e $|u_j\rangle$ têm a mesma função de spin, então, a ortonormalidade é devido aos orbitais espaciais $|\theta_i\rangle$ e $|\theta_j\rangle$. Se nenhuma restrição for feita aos MOs, o método é chamado de HF não restrito (*unrestricted HF*, UHF) [107], usado geralmente para sistemas de camadas abertas, sendo que nesse caso os spin-orbitais poderão ter ambas partes espacial e de spin distintas. Se for feita a restrição de que cada MO seja associado a dois elétrons, um com spin $|\alpha\rangle$ e outro com $|\beta\rangle$, o método é chamado de HF restrito (*restricted HF*, RHF) [108], que é usado para sistemas de estado eletrônico de camada fechada. Sistemas de camada aberta também podem ser descritos utilizando restrições aos spin-orbitais, esse método é chamado de HF restrito de camada aberta (*restricted open-shell HF*, ROHF) [109] e leva em conta a parte dos orbitais de camada fechada e a parte relativa aos orbitais de camada aberta.

Para um sistema de q elétrons, D é dado por

$$D = \frac{1}{\sqrt{q!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \cdots & u_q(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \cdots & u_q(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(q) & u_2(q) & \cdots & u_q(q) \end{vmatrix}. \quad (1.11)$$

O operador \hat{A} tipicamente possui a forma

$$\hat{A} = \sum_i \hat{a}_i + \sum_j \sum_{i>j} \hat{b}_{ij}, \quad (1.12)$$

onde o operador de um elétron \hat{a}_i pode ser escrito em termo dos elementos de matriz e envolve somente operadores coordenadas e momento do elétron i e o operador de dois elétrons \hat{b}_{ij} envolve operadores coordenadas e momentos dos elétrons i e j .

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

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{q/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{q/2} \sum_{j=1}^{q/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}, \quad (1.13)$$

$$H_{ii}^{core} = \left\langle \varphi_i(1) \left| \hat{H}^{core}(1) \right| \varphi_i(1) \right\rangle = \left\langle \varphi_i(1) \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \right| \varphi_i(1) \right\rangle, \quad (1.14)$$

$$J_{ij} = \left\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(1) \varphi_j(2) \right\rangle, \quad K_{ij} = \left\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j(1) \varphi_i(2) \right\rangle, \quad (1.15)$$

onde o símbolo do operador de um elétron foi trocado de \hat{a}_1 para $\hat{H}^{core}(1)$. O Hamiltoniano $\hat{H}^{core}(1)$ omite as interações do elétron 1 com os outros elétrons. As somas sobre i e j são sobre os $q/2$ orbitais espaciais ocupados $|\varphi_i\rangle$ dos q elétrons da molécula. Nas integrais de Coulomb e de troca, a integração é sobre as coordenadas espaciais dos elétrons 1 e 2.

O método HF procura por orbitais que minimizam a energia E_{HF} . Cada MO é considerado ortonormalizado: $\langle \varphi_i(1) | \varphi_j(1) \rangle = \delta_{ij}$. Pode-se pensar que uma energia mais baixa poderá ser obtida caso a restrição de ortogonalidade seja omitida, mas isso não ocorre [110]. Uma função de onda antissimétrica é um determinante de Slater. Propriedades de determinantes podem ser usadas para mostrar que um determinante de Slater de orbitais não ortogonais é igual a um determinante de Slater cujos orbitais foram ortogonalizados pelo procedimento de Schmidt ou outro qualquer [99]. De fato, o requisito de antissimetria remove a não ortogonalidade dos orbitais.

A derivação da equação que determina os $|\varphi_i\rangle$'s ortonormais que minimiza E_{HF} é complicada e será omitida [111]. Os MOs HF de subcamadas fechadas ortogonais satisfazem

$$\hat{F}(1) |\varphi_i(1)\rangle = \epsilon_i |\varphi_i(1)\rangle, \quad (1.16)$$

em unidades atômicas \hat{F} é

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{core}(1) + \sum_{j=1}^{q/2} \left[2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right], \quad (1.17)$$

$$\hat{H}^{core}(1) \equiv -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}, \quad (1.18)$$

onde os operadores de Coulomb \hat{J}_j e de troca \hat{K}_j são definidos como

$$\hat{J}_j f(1) = f(1) \int \frac{\|\varphi_1(2)\|^2}{r_{12}} dv_2, \quad (1.19)$$

$$\hat{K}_j f(1) = \varphi_j(1) \int \frac{\varphi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2, \quad (1.20)$$

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

O primeiro termo a direita de (1.18) é o operador energia cinética de um elétron. O segundo termo é o operador energia potencial para as atrações entre um elétron e os núcleos. O operador de Coulomb é a energia potencial de interação entre o elétron 1 e uma nuvem eletrônica com densidade $-\|\varphi_j(2)\|^2$. O fator 2 em (1.17) ocorre porque existem dois elétrons em cada orbital espacial. O operador de troca não tem uma interpretação física simples, mas surge a partir da restrição da função de onda total ser antissimetrizada com respeito à troca de elétrons. O operador de troca está ausente nas equações de Hartree (1.4). Os MOs HF $|\varphi_i\rangle$ em (1.16) são autofunções do mesmo operador \hat{F} , cujos autovalores são as energias orbitais ϵ_i .

O operador Hamiltoniano e a função de onda verdadeira envolvem as coordenadas de todos q elétrons. O operador \hat{F} é um operador de um elétron (isto é, envolve as coordenadas de somente um elétron) e (1.16) é uma equação diferencial de um elétron. Isso foi indicado em (1.16) escrevendo \hat{F} e $|\varphi_i\rangle$ como funções das coordenadas do elétron 1. Obviamente as coordenadas de qualquer elétron poderiam ser usadas. O operador \hat{F} é peculiar no sentido que depende apenas de suas próprias autofunções [ver (1.16) a (1.20)], que não são conhecidas inicialmente. Assim, as equações HF devem ser resolvidas por um processo iterativo.

Para obter a expressão das energias orbitais ϵ_i , aplica-se $\langle\varphi_i(1)|$ em (1.16), e utilizando a propriedade de ortonormalidade, obtém-se

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

$$\epsilon_i = H_{ii}^{core} + \sum_{j=1}^{q/2} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (1.21)$$

onde H_{ii}^{core} , J_{ij} e K_{ij} foram definidos em (1.14) e (1.15).

Somando (1.21) sobre os $q/2$ orbitais ocupados, obtém-se

$$\sum_{i=1}^{q/2} \epsilon_i = \sum_{i=1}^{q/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{q/2} \sum_{j=1}^{q/2} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (1.22)$$

Resolvendo essa equação para $\sum_i H_{ii}^{core}$ e substituindo o resultado em (1.13), obtém-se a energia HF total em termos de ϵ_i

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{q/2} \epsilon_i - \sum_{i=1}^{q/2} \sum_{j=1}^{q/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}. \quad (1.23)$$

Como existem apenas dois elétrons por MO, a quantidade $2 \sum_i \epsilon_i$ é a soma das energias orbitais e a subtração pelo segundo termo em (1.23) evita a contagem dupla de cada repulsão intereletrônica.

1.4 Método Hartree–Fock–Roothaan

Um desenvolvimento que tornou possível o cálculo de funções de onda SCF acuradas a um custo computacional mais baixo foi proposto por Roothaan [108]. Este método que possibilitou cálculos *ab initio* com moléculas, consiste em expandir os orbitais espaciais $|\varphi_i\rangle$ como combinações lineares de um conjunto de funções de base conhecidas $|\chi_s\rangle$,

$$|\varphi_i\rangle = \sum_{s=1}^b c_{si} |\chi_s\rangle. \quad (1.24)$$

Para representar corretamente os MOs, as funções de base $|\chi_s\rangle$ devem formar um conjunto completo, isto é, ter um número infinito de funções de base. Na prática, deve-se usar um número finito b de funções de base. Se b é suficientemente grande e as funções $|\chi_s\rangle$ são criteriosamente escolhidas, pode-se representar os MOs com erros pequenos. A fim de evitar confusão, usam-se as letras r, s, t e u para rotular as funções de base $|\chi\rangle$ e as letras i, j, k e l para rotular os MOs $|\varphi\rangle$.

Substituindo a expansão (1.24) nas equações HF (1.16), obtém-se

$$\sum_s c_{si} \hat{F} |\chi_s\rangle = \epsilon_i \sum_s c_{si} |\chi_s\rangle. \quad (1.25)$$

Aplicando $\langle \chi_r |$, têm-se as equações de Hartree-Fock-Roothaan (HFR)

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b. \quad (1.26)$$

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle, \quad S_{rs} \equiv \langle \chi_r | \chi_s \rangle. \quad (1.27)$$

As equações (1.26) formam um conjunto de b equações homogêneas lineares simultâneas nas b incógnitas c_{si} ($s = 1, 2, \dots, b$), que descrevem o MO $|\varphi_i\rangle$ em (1.24). Para uma solução não trivial, tem-se

$$\det(F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0. \quad (1.28)$$

Essa é a equação secular cujas raízes dão as energias orbitais ϵ_i . As equações HFR (1.26) devem ser resolvidas através de um processo iterativo, uma vez que as integrais F_{rs} dependem dos orbitais $|\varphi_i\rangle$, os quais por sua vez dependem dos coeficientes desconhecidos c_{si} .

Inicia-se com um conjunto de MOs ocupados da forma de (1.24). Esse conjunto inicial de MOs é usado para calcular o operador \hat{F} a partir das equações (1.17) até (1.20). Então, os elementos de matriz (1.27) são calculados e a equação secular (1.28) é resolvida para dar um conjunto inicial de ϵ_i 's. Esses ϵ_i 's são usados para resolver (1.26) a fim de obter um conjunto de coeficientes melhorado, isto é, um conjunto de MOs melhorados, os quais são usados para calcular um \hat{F} melhorado, e assim por diante. O procedimento é repetido até não ocorrer melhoramentos nos coeficientes dos MOs e nas energias de um ciclo para o próximo, dentro de uma acurácia previamente estabelecida.

Para resolver as equações HFR (1.26), primeiro expressa-se os elementos de matriz F_{rs} em termos das funções de base $|\chi\rangle$,

$$F_{rs} = \langle \chi_r(1) | \hat{F}(1) | \chi_s(1) \rangle, \\ F_{rs} = \langle \chi_r(1) | \hat{H}^{core}(1) | \chi_s(1) \rangle + \sum_{j=1}^{q/2} \left[2 \langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) \chi_s(1) \rangle - \langle \chi_r(1) | \hat{K}_j(1) \chi_s(1) \rangle \right]. \quad (1.29)$$

Substituindo f por $|\chi_s\rangle$ em (1.19) e integrando sobre todas as coordenadas do elétron 1, obtém-se

$$\hat{J}_j(1)|\chi_s(1)\rangle = \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} dv_2 |\chi_s(1)\rangle = \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \int \frac{\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}} dv_2 |\chi_s(1)\rangle. \quad (1.30)$$

Multiplicando por $\langle\chi_r(1)|$ e integrando sobre todas as coordenadas do elétron 1, obtém-se

$$\begin{aligned} \langle\chi_r(1)|\hat{J}_j(1)\chi_s(1)\rangle &= \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \iint \frac{\chi_r^*(1)\chi_s(1)\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2, \\ &= \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (rs|tu), \end{aligned} \quad (1.31)$$

onde a integral de repulsão de dois elétrons é definida como

$$(rs|tu) = \iint \frac{\chi_r^*(1)\chi_s(1)\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2. \quad (1.32)$$

A notação de (1.32) não deve ser interpretada como uma integral de recobrimento.

Analogamente, substituindo f por $|\chi_s\rangle$ em (1.20), obtém-se

$$\langle\chi_r(1)|\hat{K}_j(1)\chi_s(1)\rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (ru|ts). \quad (1.33)$$

Substituindo (1.33) e (1.31) em (1.29) e mudando a ordem da somatória, encontra-se a expressão desejada para F_{rs} em termos das integrais sobre as funções de base $|\chi\rangle$

$$F_{rs} = H_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b P_{tu} \left[(rs|tu) - \frac{1}{2}(ru|ts) \right], \quad (1.34)$$

$$P_{tu} = 2 \sum_{j=1}^{q/2} c_{tj}^* c_{uj}, \quad t, u = 1, 2, \dots, b. \quad (1.35)$$

As quantidades P_{tu} são chamadas de elementos da matriz densidade. Substituindo a expansão (1.24) na função densidade de probabilidade eletrônica $\rho(x, y, z) = \sum_j n_j \|\varphi_j\|^2$ para uma molécula de subcamadas fechadas [112], obtém-se

$$\rho = 2 \sum_{j=1}^{q/2} \varphi_j^* \varphi_j = \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} \chi_r^* \chi_s. \quad (1.36)$$

Para expressar a energia HF em termos das integrais sobre as funções de base $|\chi\rangle$, primeiro resolve-se (1.22) para $\sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$ e, então, o resultado é substituído em (1.23) para obter

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{q/2} \epsilon_i + \sum_{i=1}^{q/2} H_{ii}^{core} + V_{NN}.$$

Usando a expansão (1.24) tem-se

$$\begin{aligned} H_{ii}^{core} &= \langle \varphi_i | \hat{H}^{core} | \varphi_i \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} \langle \chi_r | \hat{H}^{core} | \chi_s \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{core}. \\ E_{HF} &= \sum_{i=1}^{q/2} \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} H_{rs}^{core} + V_{NN}. \end{aligned} \quad (1.37)$$

No procedimento de Roothaan quanto maior for o conjunto de funções de base $|\chi_s\rangle$, maior será o grau de flexibilidade na expansão dos orbitais e menor será o valor esperado da energia total. Conjuntos de bases maiores tendem a diminuir a energia HF até um determinado limite. Esse valor limite para a energia é o mais baixo valor que se pode obter com uma função de onda de um único determinante e é chamado de limite HF. Em princípio, qualquer número finito de funções de base levará a uma energia acima do limite HF.

1.5 Teoria de perturbação Møller–Plesset

A fim de melhorar a acurácia de resultados HF, foram desenvolvidos métodos perturbativos para tratar sistemas de muitas partículas interagentes. Møller e Plesset propuseram [100] em 1934 um tratamento perturbativo de átomos e moléculas no qual a função de onda não perturbada é a função HF. Esse método foi chamado teoria de perturbação Møller–Plesset (MP). As aplicações do método MP a moléculas iniciaram-se com os trabalhos de Pople e colaboradores [113] em 1975 e Bartlett e colaboradores [114] em 1981.

Nesta Seção, o tratamento será restrito a moléculas de camada fechada no estado fundamental. O desenvolvimento usará SOs $|u_i\rangle$ ao invés

de orbitais espaciais $|\varphi_i\rangle$. Para SOs, as equações HF (1.16) e (1.17) para o elétron m em uma molécula com q elétrons têm as formas

$$\hat{f}(m) |u_i(m)\rangle = \epsilon_i |u_i(m)\rangle, \quad (1.38)$$

$$\hat{f}(m) \equiv -\frac{1}{2}\nabla_m^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{m\alpha}} + \sum_{j=1}^q [\hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m)] \quad (1.39)$$

onde $\hat{j}_j(m)$ e $\hat{k}_j(m)$ são os operadores de Coulomb e de troca definidos em (1.31) e (1.33) com os orbitais espaciais substituídos por SOs e as integrais sobre coordenadas espaciais de um elétron substituídas pela integração sobre coordenadas espaciais e somatória sobre as coordenadas de spin daquele elétron.

O Hamiltoniano não perturbado MP é considerado como a soma dos operadores de Fock de um elétron $\hat{f}(m)$ em (1.38)

$$\hat{H}^{(0)} \equiv \sum_{m=1}^q \hat{f}(m) \quad (1.40)$$

A função de onda HF do estado fundamental Φ_0 é um determinante de Slater $|u_1 u_2 \cdots u_q|$, que é um produto antissimetrizado de SOs, e quando expandida é a soma de $q!$ termos, com cada termo envolvendo uma permutação diferente dos elétrons entre os SOs. Cada termo na expansão de Φ_0 é uma autofunção do \hat{H}^0 MP. Desde que Φ_0 é uma combinação desses $q!$ termos, Φ_0 é uma autofunção de \hat{H}^0 com autovalor

$$\hat{H}^0 \Phi_0 = \left(\sum_{m=1}^q \epsilon_m \right) \Phi_0 = E^{(0)} \Phi_0. \quad (1.41)$$

As autofunções do Hamiltoniano não perturbado \hat{H}^0 são as funções de onda de ordem zero (não perturbada), então a função do estado fundamental HF Φ_0 é uma das funções de onda de ordem zero. O operador Hermitiano $\hat{f}(m)$ tem um conjunto completo de autofunções. Os q SOs de energias mais baixas estão ocupados, e existe um número infinito de orbitais não ocupados (virtuais). O operador $\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^q \hat{f}(m)$ é a soma dos operadores $\hat{f}(m)$. Entretanto, as funções de onda devem ser antissimétricas e, então,

deve-se antissimetrizar essas funções de onda de ordem zero formando determinantes de Slater. Assim, as funções de onda de ordem zero são todos determinantes de Slater possíveis formados usando qualquer q do número infinito de possíveis SOs. Certamente, todos os q SOs escolhidos deverão ser diferentes ou o determinante será nulo.

A perturbação \hat{H}' é a diferença entre o Hamiltoniano eletrônico molecular verdadeiro \hat{H} e \hat{H}^0 . Uma vez que $\hat{H} = -1/2 \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha Z_\alpha / r_{i\alpha} - \sum_i \sum_{j>i} 1/r_{ij}$ (em unidades atômicas) e \hat{H}^0 foi definido em (1.41),

$$\hat{H}' = \sum_l \sum_{m>l} \frac{1}{r_{lm}} - \sum_{m=l}^q \sum_{j=l}^q \left[\hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m) \right]. \quad (1.42)$$

A perturbação \hat{H}' é a diferença entre as repulsões intereletrônicas e o potencial intereletrônico HF (que é um potencial médio).

A correção de primeira ordem MP, $E_0^{(1)}$, para a energia do estado fundamental é $E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$ [99], uma vez que $\psi_0^{(0)} = \Phi_0$. O subscrito 0 denota o estado fundamental. Então temos,

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle.$$

Desde que $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$ é a integral variacional da função de onda HF Φ_0 , ela é igual a energia HF (1.13),

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

Para melhorar a E_{HF} , deve-se encontrar a correção de energia de segunda ordem $E_0^{(2)}$. Pode-se mostrar [99] que

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}}. \quad (1.43)$$

Discutiu-se acima que as funções de onda não perturbadas $\psi_s^{(0)}$ são todos os possíveis determinantes de Slater formados a partir de q SOs diferentes. Considerando que i, j, k, l, \dots denotam os SOs ocupados na função

HF do estado fundamental Φ_0 , e que a, b, c, d, \dots denotam os SOs não ocupados (virtuais). Cada função de onda não perturbada pode ser classificada pelo número de SOs virtuais que contém; esse número é chamado de nível de excitação. Considere que Φ_i^a denota um único determinante excitado que difere de Φ_0 pela substituição de $|u_i\rangle$ pelo SO virtual $|u_a\rangle$. Considere que Φ_{ij}^{ab} denota o determinante duplamente excitado formado a partir de Φ_0 pela substituição de $|u_i\rangle$ por $|u_a\rangle$ e $|u_j\rangle$ por $|u_b\rangle$, e assim por diante.

Considere os elementos de matriz $\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$ em (1.43), onde Φ_0 é um único determinante de camada fechada. Verifica-se que essa integral desaparece para todas $\psi_s^{(0)}$'s simplesmente excitadas [112], isto é, $\langle \Phi_i^a | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = 0$ para todo i e a . Também, $\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$ desaparece para todas $\psi_s^{(0)}$'s cujo nível de excitação é três ou mais. Isto se segue das regras de Condon–Slater (CS) [99, 115]. Então, faz-se necessário considerar somente excitações duplas de $\psi_s^{(0)}$'s para encontrar $E_0^{(2)}$.

A função duplamente excitada Φ_{ab}^{ij} é uma autofunção $\hat{H}^0 = \sum_m \hat{f}(m)$ com um autovalor que difere do autovalor de Φ_0 somente pela substituição de ϵ_i por ϵ_a e ϵ_j por ϵ_b . Então em (1.43), $E_0^{(0)} - E_s^{(0)} = \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b$ para $\psi_s^{(0)} = \Phi_{ij}^{ab}$. O uso de (1.41) para \hat{H}' e das regras CS permite calcular as integrais envolvendo Φ_{ij}^{ab} ,

$$E_0^{(2)} = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^q \sum_{j=1}^{q-1} \frac{\left\| \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle - \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ji \rangle \right\|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}, \quad (1.44)$$

onde q é o número de elétrons e

$$\left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ij \right\rangle = \iint u_a^*(1) u_b^*(2) u_i(1) u_j(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (1.45)$$

As integrais sobre SOs são prontamente calculadas em termos de integrais de repulsão eletrônica. As somas sobre a, b, i , e j em (1.44) provém da inclusão de todas as substituições duplas $\psi_s^{(0)}$ em (1.43).

Fazendo a energia molecular como $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E^{(2)}$, resulta em um cálculo designado como MP2 (*MP second-order perturbation theory*,

MP2) em que 2 indica a inclusão de correções de energia até segunda ordem.

Para fazer um cálculo de correlação eletrônica MP, primeiro escolhe-se um conjunto de bases e realiza-se um cálculo SCF para obter Φ_0 , E_{HF} e os orbitais virtuais. Então, calcula-se $E^{(2)}$ através das integrais sobre SOs em (1.44) em termos de integrais sobre as funções de base. Esse conjunto de bases deve ser completo para expandir os SOs. O cálculo SCF produzirá a energia HF exata e dará um número infinito de orbitais virtuais. As duas primeiras somas em (1.44) conterão um número infinito de termos. Certamente, sempre se usa um conjunto de bases incompleto, que produz um número finito de orbitais virtuais, e as somas em (1.44) contém somente um número finito de termos. Portanto, tem-se um erro de truncamento do conjunto de bases em adição ao truncamento da energia de perturbação MP ao nível $E^{(2)}$.

Em relação à eficiência computacional, truncamento de cálculos MP de qualquer ordem será de tamanho consistente [112]. Entretanto, cálculos MP não são variacionais e podem produzir uma energia abaixo da energia verdadeira. Atualmente, tamanho consistente é visto como sendo mais importante que ser variacional.

1.6 Teoria do funcional da densidade

Métodos *ab initio* sempre começam com a aproximação HF cujas equações são primeiro resolvidas para obter SOs que são utilizados para construir a função de onda total do sistema ou uma combinação linear de determinantes de Slater. Atualmente, os métodos interação de configurações (*configuration interaction*, CI), *coupled-cluster* (CC) com excitações simples, duplas e triplas por teoria de perturbação [*CC with single and double excitations and perturbative triple excitations*, CCSD(T)] e MP2 são largamente usados por químicos teóricos. Entretanto, eles têm limitações, em particular

a dificuldade computacional de realizar cálculos acurados com conjuntos de bases grandes em moléculas contendo muitos átomos [116].

Uma alternativa aos métodos CI, CCSD(T) e MP2 é a DFT. Em contraste aos métodos *ab initio*, a DFT começa com o conceito de densidade de probabilidade eletrônica. Uma razão para a crescente popularidade da DFT, que considera a correlação eletrônica, é que demanda menos tempo computacional pelo fato de transformar os $3q$ graus de liberdade da função de onda eletrônica (as coordenadas espaciais de todos os q átomos no sistema) em apenas 3 graus de liberdade (as três coordenadas espaciais da densidade eletrônica). Essa é a vantagem. Entretanto, só é possível calcular a energia para o estado fundamental. A DFT conduz a resultados em concordância boa com os experimentais a um custo computacional semelhante ao método HF.

A ideia básica da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade de probabilidade total, ρ [117, 118]. Para um sistema de q elétrons, $\rho(\mathbf{r})$ denota a densidade eletrônica total num ponto \mathbf{r} do espaço. A energia eletrônica E é dita ser um funcional da densidade eletrônica, representada por $E[\rho(\mathbf{r})]$, no sentido que para uma dada função $\rho(\mathbf{r})$ existe uma única energia correspondente.

O conceito de um funcional da densidade para a energia foi a base de alguns modelos úteis, como o modelo de Thomas–Fermi [119]. Entretanto, foi apenas após 1964 que uma prova final foi dada por Hohenberg e Kohn [120] que a energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela densidade eletrônica. Infelizmente, o teorema de Hohenberg–Kohn (HK) não esclarece nada a respeito da variação da energia com a densidade. Esse afirma somente que tal funcional existe. O passo sucessivo para o desenvolvimento da DFT vem com a derivação de um conjunto de equações de um elétron a partir das quais, em teoria, pode-se obter a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Nesta Seção, trataremos exclusivamente de sistemas cujos elétrons

emparelhados possuem o mesmo orbital espacial (como na teoria HF restrita). Kohn e Sham mostraram que a energia eletrônica exata do estado fundamental de um sistema de q elétrons [121] pode ser escrita como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = -e'^2 \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\mathbf{r}_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^q \langle \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_1) \rangle + \frac{e'^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (1.46)$$

onde $\theta_i^{KS}(\mathbf{r})$ são os orbitais espaciais KS de um elétron. O primeiro termo em (1.46) representa a atração núcleo-elétron com a soma sobre todos os núcleos com índice α e número atômico Z_{α} . O segundo termo representa a energia cinética dos elétrons. O terceiro termo representa a interação de Coulomb entre a distribuição de carga total (somada sobre todos os orbitais) em \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 . O último termo $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca-correlação do sistema que também é o funcional da densidade e considera todas as interações elétron-elétron não clássicas. Desses termos, apenas o último não se sabe como obtê-lo exatamente. Embora o teorema HK diga que E e E_{xc} devem ser funcionais da densidade eletrônica, nada se sabe sobre a forma analítica exata de E_{xc} , então, utilizam-se formas aproximadas para ele.

A densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental da molécula é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^q \|\theta_i^{KS}(\mathbf{r})\|^2, \quad (1.47)$$

onde $\theta_i^{KS}(\mathbf{r})$ são os orbitais KS encontrados ao resolver as equações KS que podem ser resolvidas aplicando o princípio variacional para a energia dos elétrons E com a densidade de carga dada por (1.47). As equações KS para os orbitais de um elétron $\theta_i^{KS}(\mathbf{r})$ possuem a forma

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.48)$$

Caso E_{xc} seja conhecida, v_{xc} pode ser prontamente obtido. A importância dos orbitais KS é que eles permitem que ρ seja computado a partir de (1.47).

As equações KS são resolvidas de maneira autoconsistente. Inicialmente a densidade de carga ρ é escolhida (para sistemas moleculares frequentemente usa-se uma superposição de densidades atômicas). Usando alguma função aproximada, que é fixada em todas as iterações, para a dependência funcional de E_{xc} com a densidade ρ , calcula-se ν_{xc} como função de \mathbf{r} . Resolve-se o conjunto de equações KS a fim de obter um conjunto inicial de orbitais KS. Esse conjunto é usado para computar uma densidade melhorada a partir de (1.47), e o processo é repetido até que a densidade de probabilidade e a energia de troca-correlação tenham convergido. A energia eletrônica é então encontrada a partir de (1.46).

Os orbitais KS de cada iteração podem ser encontrados numericamente ou podem ser expressos em termos de um conjunto de funções de base. No último caso, resolvem-se as equações KS para encontrar os coeficientes da expansão do conjunto de bases. Como no método HF, uma variedade de conjuntos de funções de base pode ser usada.

Para obter uma forma aproximada do funcional de energia de troca-correlação, vários esquemas diferentes têm sido utilizados. A principal fonte de erro na DFT surge da natureza aproximativa de E_{xc} . Na aproximação de densidade local (*local density approximation*, LDA)

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r}, \quad (1.49)$$

onde $\epsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca-correlação de um elétron, num gás de elétrons homogêneo, com densidade eletrônica ρ constante. Num gás de elétrons homogêneo hipotético, um número infinito de elétrons viaja através de um espaço de volume infinito, onde há uma distribuição contínua e uniforme de carga positiva para manter a eletroneutralidade [99].

A expressão acima para a energia de troca-correlação é nitidamente uma aproximação, uma vez que cargas positivas e negativas não estão uniformemente distribuídas em moléculas. A fim de considerar a não ho-

mogeneidade da densidade eletrônica, frequentemente, uma correção não local envolvendo o gradiente de ρ na energia de troca-correlação em (1.49) é adicionada.

Para moléculas com camada aberta e geometrias moleculares próximas à dissociação, a aproximação de densidade de spin local (*local-spin-density approximation*, LSDA) conduz a resultados melhores que a LDA. Na LDA, elétrons com spins opostos emparelhados um com o outro têm o mesmo orbital espacial KS, enquanto a LSDA permite tais elétrons terem diferentes orbitais KS espaciais. Ambas aproximações baseiam-se no modelo de gás de elétron uniforme, que é apropriado para um sistema em que ρ varia pouco com a posição. A LSDA lida separadamente com as densidades eletrônicas $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ (elétrons de spin- α) e $\rho^\beta(\mathbf{r})$ (elétrons de spin- β). Funcionais que vão além da LSDA têm como objetivo corrigir a LSDA devido a variação da densidade eletrônica com a posição. Isso é feito adicionando os gradientes de $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ e $\rho^\beta(\mathbf{r})$ ao integrando

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r})] = \int f[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (1.50)$$

onde f é alguma função das densidades de spin e de seus gradientes. As letras GGA significam aproximação do gradiente generalizado (*generalized-gradient approximation*, GGA). O funcional $E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r})]$ é usualmente separado em integrais de troca e de correlação, os quais são modelados separadamente,

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (1.51)$$

Alguns funcionais de troca E_x de gradiente generalizado comumente usados são os de Perdew e Wang de 1986 (PW86) [122] e o de Becke de 1988 (B) [123]. A forma explícita do funcional de troca B é

$$E_x^B = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \ln[\chi_\sigma + (\chi_\sigma^2 + 1)^{1/2}]} d\mathbf{r}, \quad (1.52)$$

onde $\chi_\sigma \equiv \|\nabla\rho^\sigma\|/(\rho^\sigma)^{4/3}$ e b é um parâmetro empírico cujo valor é 0,0042 em unidades atômicas, determinado ao ajustar-se as energias HF de troca

conhecidas de vários átomos, e

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int \left[\rho^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3} \right] d\mathbf{r}. \quad (1.53)$$

Funcionais de correlação de gradiente generalizado E_c comumente usados incluem o de Lee–Yang–Parr (LYP) [124], que inclui ambos termos local e não local, o de correlação de Perdew (P86) [125] e o de correlação de gradiente corrigido de Perdew–Yang de 1991 (PW91) [126]. Um funcional GGA frequentemente usado é o BP86, composto por B para E_x e P86 para E_c [127].

Funcionais de troca–correlação híbridos são largamente usados. A ideia básica por trás dos funcionais híbridos é misturar o funcional de energia de troca calculado a partir de algum método SCF com aqueles obtidos a partir da DFT a fim de melhorar o desempenho. Por exemplo, o funcional híbrido B3LYP [128] (onde o 3 indica um funcional de três parâmetros), idealizado em 1993, é definido como

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA} + a_x E_x^B + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} + a_0 E_x^{exact}, \quad (1.54)$$

onde E_c^{VWN} é o funcional de correlação de Vosko, Wilk, e Nusair [129]. Os valores dos parâmetros $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$ foram ajustados para fornecerem energias de atomização molecular em concordância boa com os resultados experimentais. E_x^{exact} usa a definição de HF para E_x e é dado por

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q \left\langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \right\rangle. \quad (1.55)$$

A parte não Coulombiana dos funcionais de troca tipicamente decresce muito rapidamente, tornando-se não acurada a distâncias grandes, e imprópria para modelar alguns processos como a polarizabilidade de cadeias longas e excitações com transferência de carga. Vários esquemas foram desenvolvidos para lidar com esses casos, como a correção de longo alcance do funcional B3LYP, que usa o método de Coulomb atenuado (*Coulomb-attenuating method*, CAM), denominado CAM–B3LYP [130]. O funcional

CAM-B3LYP combina as características de funcionais híbridos, como aquelas do B3LYP, com os funcionais de Hirao e colaboradores [131] corrigidos para longo alcance.

1.7 Aproximação Douglas–Kroll–Hess

Sistemas poliatômicos que contêm elementos pesados são envolvidos numa variedade de fenômenos de interesses físico e químico. A consideração de efeitos relativísticos é essencial para a descrição teórica de estruturas moleculares, atividades químicas e propriedades de elementos pesados [1, 132]. Para tratar teoricamente os efeitos relativísticos, a equação de Dirac é comumente usada ao invés da equação de Schrödinger (1.1). O Hamiltoniano de Dirac de um elétron com um potencial externo $V(\mathbf{r})$ é escrito como

$$\hat{H}_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta c^2 + V(\mathbf{r}), \quad (1.56)$$

onde c é a velocidade da luz, $\hat{\mathbf{p}}$ é o operador momento, $\boldsymbol{\alpha}$ e β são as matrizes 4x4 de Dirac, com $\boldsymbol{\alpha}$ escrita em termos das matrizes de Pauli e β escrita em termos das entradas diagonais (1, 1, -1, -1) [133].

As autofunções do Hamiltoniano de Dirac são quadrispinores $\psi(\mathbf{r}) \equiv \begin{pmatrix} \psi_L(\mathbf{r}) \\ \psi_S(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$ caracterizando o estado quântico de um elétron. O bispinor de baixo ($\psi_S(\mathbf{r})$) é usualmente pequeno quando comparado com o de cima ($\psi_L(\mathbf{r})$), por isso são chamados de componente pequena (S) e grande (L), respectivamente. Os termos fora da diagonal em $\boldsymbol{\alpha}$ acoplam essas componentes, de modo que a equação de Dirac não pode ser resolvida independentemente para esses bispinores.

Como a equação de Dirac é válida apenas para um sistema de um elétron, o Hamiltoniano de Dirac foi estendido a um Hamiltoniano de muitos elétrons a fim de tratar sistemas químicos de interesse. Os métodos HF e KS, nos quais usam Hamiltonianos multieletrônicos, tornaram-se poderosas

abordagens relativísticas a medida que algoritmos computacionais eficientes foram desenvolvidos [134-136].

Entretanto, apesar das recentes implementações, as equações compostas de quadrispinores ainda demandam custos computacionais altos para serem resolvidas e são difíceis de aplicar a moléculas de grande porte. Como uma alternativa para resolver a equação relativística de quatro componentes, muitas aproximações quase relativísticas de duas componentes têm sido propostas e aplicadas em sistemas contendo elementos pesados. A motivação da aproximação relativística de duas componentes é obter o estado eletrônico sem tratar explicitamente a solução de energia negativa.

A aproximação DK desacopla os spinores de Dirac como um vetor composto por dois bispinores na presença de um potencial externo pela repetição de várias transformações unitárias. A transformação DK é uma variante da transformação Foldy-Wouthuysen (FW) [137] e adota o potencial externo $V(\mathbf{r})$ como um parâmetro de expansão ao invés da velocidade da luz, que é usada na transformação FW [133].

A solução da equação de Dirac de um elétron em termo de (1.56) é dada por

$$\hat{H}_D \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V + c^2 & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} & V - c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_S \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_S \end{pmatrix}, \quad (1.57)$$

onde ψ_L e ψ_S são os spinores desacoplados e E é a energia da partícula. A aproximação relativística de duas componentes pode ser obtida pela diagonalização em blocos do Hamiltoniano de Dirac com uma transformação linear \hat{U} , escolhida ser unitária a fim de preservar a normalização dos estados bem como os espectros do Hamiltoniano, que remove os blocos fora da diagonal da seguinte forma

$$\hat{U} \hat{H}_D \hat{U}^\dagger = \begin{pmatrix} \hat{H}_+ & 0 \\ 0 & \hat{H}_- \end{pmatrix}, \quad (1.58)$$

fazendo emergir os Hamiltonianos de dimensão reduzida \hat{H}_+ e \hat{H}_- . O Ha-

miltoniano \hat{H}_+ é válido apenas para a descrição relativística de elétrons (o bloco inferior \hat{H}_- , responsável pelos estados de energia negativa, é então negligenciado).

O quadrispinor transformado ϕ é obtido como

$$\phi = \hat{U}\psi = \hat{U} \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{LL} \psi_L & U_{LS} \psi_S \\ U_{SL} \psi_L & U_{SS} \psi_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_L \\ \phi_S \end{pmatrix}, \quad (1.59)$$

com $\phi_S = 0$ para estados eletrônicos. Conseqüentemente, a equação de duas componentes pode ser resolvida como

$$\hat{H}_+ \phi_L = E_+ \phi_L, \quad (1.60)$$

que fornece os autovalores para a solução eletrônica da equação original de Dirac. Douglas e Kroll [137] propuseram um procedimento para decompor a transformação \hat{U} em uma sequência de transformações unitárias mais simples

$$\hat{U} = \dots \hat{U}_3 \hat{U}_2 \hat{U}_1 \hat{U}_0. \quad (1.61)$$

O primeiro passo na transformação DK é a transformação FW da partícula livre no espaço de momentos, pois é difícil obter uma forma analítica do operador unitário, exceto no caso da partícula livre. Usando as soluções da partícula livre do Hamiltoniano de Dirac associadas aos autovalores de energia positiva, o operador unitário na transformação FW de partícula livre é dado como

$$\hat{U}_0 = \begin{pmatrix} A & AR \\ -AR & A \end{pmatrix}, \quad (1.62)$$

com os operadores cinemáticos A e R definidos como $A \equiv (E_0 + c^2/2E_0)^{1/2}$ e $R \equiv c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{p}/(E_0 + c^2)$, com $E_0 \equiv (p^2 c^2 + c^4)^{1/2}$. Se Ω é uma autofunção de p^2 com autovalor κ^2 , então

$$E_0 |\Omega\rangle = (\kappa^2 c^2 + c^4)^{1/2} |\Omega\rangle = \epsilon(\kappa^2) |\Omega\rangle, \quad (1.63)$$

$$A |\Omega\rangle = \left[\frac{\epsilon(\kappa^2) + c^2}{2\epsilon(\kappa^2)} \right]^{1/2} |\Omega\rangle \quad (1.64)$$

e assim por diante. A aplicação do operador unitário da eq. (1.62) em \hat{H}_D resulta em

$$\hat{H}_1 = \hat{U}_0 \hat{H}_D \hat{U}_0^\dagger = \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & -E_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & O_1 \\ -O_1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.65)$$

com $E_1 = AVA + ARVRA$, e $O_1 = ARVA - AVRA$.

O Hamiltoniano resultante produz o Hamiltoniano FW da partícula livre que também é conhecido como Hamiltoniano DK de primeira ordem (DK1) no contexto da aproximação DK. A redução do formalismo de quatro componentes para o formalismo de duas componentes eletrônicas é realizado mantendo o bloco diagonal superior de todos os operadores. A fim de corresponder ao limite não relativístico, o resultado do Hamiltoniano de duas componentes é deslocado por $-2c^2$. Por isso o Hamiltoniano DK1 é dado como

$$H_{DK1} = E_0 - c^2 + E_1. \quad (1.66)$$

Douglas e Kroll sugeriram que é possível remover termos ímpares de ordens arbitrárias do potencial externo através de sucessivas transformações unitárias, como se segue

$$\hat{U}_q = \left(\mathbb{1} + \hat{W}^2 \right)^{1/2} + \hat{W}_q, \quad (1.67)$$

onde

$$\hat{W}_q = -\hat{W}_q^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & \hat{W}_q \\ -\hat{W}_q^\dagger & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.68)$$

aqui, \hat{W}_q é um operador anti-Hermitiano de q -ésima ordem em V .

A transformação DK correta para segunda ordem no potencial externo foi extensamente estudada por Hess e colaboradores [13,76] e tem se tornado uma das aproximações quase relativísticas mais familiares. O método DKH é outro termo frequentemente usado para o método DK em homenagem ao trabalho pioneiro de Hess. O Hamiltoniano DKH2 na forma de duas componentes é dado como

$$H_{DKH2} = H_{DKH1} - \frac{1}{2} \left[\hat{W}_1, [\hat{W}_1, \hat{E}_0]_+ \right]_+ \quad (1.69)$$

onde $[\hat{a}, \hat{b}]_+$ denota o anticomutador e \hat{W}_1 é determinado por

$$\hat{W}_1 \hat{E}_0 + \hat{E}_0 \hat{W}_1 = \hat{O}_1. \quad (1.70)$$

É importante mencionar que a estabilidade variacional do Hamiltoniano DKH2 foi provada [138]. A equação (1.70) não pode ser invertida diretamente para obter \hat{W}_1 ; entretanto os elementos de matriz de \hat{W}_1 entre duas autofunções, Ω_i e Ω_j , são

$$\langle \Omega_i | \hat{W}_1 | \Omega_j \rangle = \frac{\langle \Omega_i | \hat{O}_1 | \Omega_j \rangle}{\epsilon(\kappa_i^2) + \epsilon(\kappa_j^2)}, \quad (1.71)$$

desde que Ω_i e Ω_j são autofunções de E_0 com autovalores $\epsilon(\kappa_i^2)$ e $\epsilon(\kappa_j^2)$, respectivamente, nos quais foram definidos em (1.63). Hess e colaboradores reportaram várias aplicações DKH2 em sistemas atômicos, moleculares e cristalinos contendo elementos pesados. Suas aplicações incluem os cálculos de constantes espectroscópicas, geometria molecular, frequência e energia de dissociação, bem como propriedades elétricas, coeficientes de dispersão, dentre outras propriedades [139–141]. Independente do trabalho do grupo de Hess, a aproximação DKH2 juntamente com a DFT foram usadas por Rösch e colaboradores [142] na investigação de estruturas eletrônicas de moléculas diatômicas e grandes [133].

A abordagem DKH é mais conhecida na forma de sua variante relativística escalar, isto é, 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, conseqüentemente há a eliminação do acoplamento spin-órbita, resultando numa descrição spin-média. O formalismo resultante ainda leva em conta todos os efeitos relativísticos de natureza cinemática [101, 133].

Investigação da acurácia dos Hamiltonianos de ordem superior DKH3 e DKH4 foi realizada por Wolf e colaboradores [143]. A análise atestou o caráter não variacional do Hamiltoniano DKH3. Reiher e Wolf, analisando a

transformação DKH até uma ordem arbitrária, verificaram uma convergência oscilatória: os Hamiltonianos de ordens ímpares sempre fornecem energias que se encontram abaixo da energia de quatro componentes de referência, enquanto as energias de ordens pares sempre tendem a aproximar o valor de referência por cima [101].

No Capítulo 2, apresentam-se os principais conjuntos de bases e funções de base usados em cálculos *ab initio* e DFT.

Parte II

Conjuntos de bases e funções de base

2 Conjuntos de bases e funções de base

2.1 Introdução

Cálculos atômicos utilizavam originalmente métodos de integração numérica para resolver as equações HF. As funções radiais resultantes dessas equações foram tabeladas para vários valores de r . Roothaan propôs [144] em 1951 representar os orbitais HF como uma combinação linear de um conjunto completo de funções conhecidas, chamadas funções de base. Desde então, com o desenvolvimento do método HFR e com o crescente número de aplicações desse método, tem havido uma procura grande por funções de base que descrevam melhor as propriedades físicas e químicas de sistemas moleculares. A escolha da base é fundamental em cálculos HFR. As bases são denominadas de acordo com o tipo, número e características das funções utilizadas. Essas características estão associadas aos parâmetros a serem otimizados.

Neste Capítulo, são apresentados os conjuntos de bases e funções de base mais utilizados na literatura. São discutidas as STFs e Gaussianas (*Gaussian-type functions*, GTFs), suas vantagens e desvantagens. É feita uma discussão a respeito do número de funções utilizadas para representar AOs. Funções de polarização e difusa, presentes em alguns conjuntos de bases, são discutidas devido a sua importância na descrição de elétrons que participam efetivamente da ligação química.

2.2 Orbitais hidrogenoides

As soluções exatas da equação de Schrödinger do átomo de Hidrogênio foram utilizadas inicialmente como funções de átomos multieletrônicos. A

forma geral [145] dos orbitais hidrogenoides (1.3) é

$$|g_{n,l,m}\rangle = |R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)\rangle, \quad (2.1)$$

onde $R_{n,l}(r)$ é uma função radial e $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos. Essas funções possuem a seguinte forma

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4[(n+l)!]^3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{2\alpha}{n}\right)^l e^{-\alpha/n} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2\alpha}{n}\right), \quad (2.2)$$

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi}, \quad (2.3)$$

onde $\alpha = Zr/a_0$, sendo Z o número atômico e a_0 o raio de Bohr. n , l e m são os números quânticos principal, angular e magnético, respectivamente. $L_{n+l}^{2l+1}(2\alpha/n)$ são os polinômios associados de Laguerre. $P^{|m|}(\cos\theta)$ são os polinômios de Legendre [146].

No modelo de partículas independentes, isto é, em que os elétrons não interagem entre si, os orbitais hidrogenoides são funções de um elétron e dependem dos números quânticos e das coordenadas espaciais. Cálculos atômicos utilizando esses orbitais geram integrais difíceis de serem calculadas devido à complexidade dos polinômios envolvidos, isto é, apesar das bases serem ortogonais, a convergência é lenta em cálculos SCF e a medida que o número quântico aumenta a situação computacional torna-se mais difícil.

2.3 Funções tipo Slater

Devido a dificuldade em expressar os AOs em termos de funções radiais hidrogenoides, Slater propôs [147] em 1930 representar um AO usando funções exponenciais sem nós radiais,

$$R_{n',s}(r) = r^{n'-1} e^{-(Z-s)r/n'}, \quad (2.4)$$

onde n' é o número quântico principal efetivo e s é uma constante de blindagem, ambos dados pelas regras de Slater [147] e válidos para quase toda a Tabela Periódica.

Para $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ e $n' = 1, 2, 3, 3,7, 4,0, \dots$, pelas regras de Slater,

$$R_{1s} \approx \exp(-\zeta_{1s}r),$$

$$R_{2s} \approx r \exp(-\zeta_{2s}r),$$

$$R_{3s} \approx r^2 \exp(-\zeta_{3s}r),$$

$$R_{4s} \approx r^{n'-1} \exp(-\zeta_{4s}r),$$

onde $\zeta_{ns} = (Z - s)r/n'$ é um parâmetro variacional.

Bagus e colaboradores [148] desenvolveram em 1972 um programa SCF atômico geral e eficiente que se baseia no método de expansão analítica. Utilizando esse programa Clementi e Roetti [149] em 1974 calcularam um número grande de AOs analíticos para os átomos de He até Kr. As funções de base utilizadas por Clementi e Roetti possuem a seguinte forma radial

$$R_{n,l} = (2\zeta)^{n+1/2} (2!)^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (2.5)$$

onde o expoente orbital ζ foi determinado através da minimização da energia eletrônica total do átomo e n assume somente valores inteiros. Estas funções são conhecidas como STFs.

2.4 Funções tipo Gaussianas

Boys [150] e McWeeny [151] propuseram de forma independente em 1950 o uso de GTFs em cálculos moleculares, para facilitar a solução de integrais envolvendo mais que dois núcleos, uma vez que o uso de STFs torna-se muito complicado nesses casos. Ao nível atômico, STFs dão maior acurácia que GTFs [152]. As GTFs possuem a seguinte forma radial

$$R_{\zeta,n,l,m}(r) = r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2/a_0^2}, \quad (2.6)$$

onde ζ é um parâmetro variacional.

As GTFs apresentam certa deficiência na descrição de regiões próximas e afastadas do núcleo. Conseqüentemente, deve-se utilizar mais GTFs do que STFs para descrever satisfatoriamente essas regiões dos OAs [150]. O tempo computacional cresce com o número de parâmetros a serem otimizados, portanto, em geral usam-se GTFs contraídas com o objetivo de diminuir o número de coeficientes a serem otimizados [152]. Em cálculos de estruturas moleculares torna-se inviável o uso de STFs devido às dificuldades dos cálculos de integrais multicêntricas de dois elétrons [153]. Para contornar esse problema, faz-se uso de GTFs, uma vez que duas GTFs de centros diferentes equivalem a uma GTF centrada em um único ponto [154].

O uso de GTFs em cálculos de estruturas eletrônicas moleculares requer uma contração, desde que aumenta a eficiência computacional e implica numa perda controlada de acurácia [155]. O esquema de contração pode ser segmentado [156, 157], isto é, as primitivas são divididas em conjuntos disjuntos ou quase disjuntos, ou pode ser geral [158], onde cada primitiva pode aparecer em todas as contrações [159]. Conjuntos segmentados frequentemente perdem energia em relação aos conjuntos não contraídos. Por outro lado, o problema de perda de energia atômica SCF [160] pode ser evitado numa contração geral [158, 161]. O esforço computacional de procedimentos HF é dominado pelo cálculo de integrais e as contrações gerais necessitam de um programa especial para este propósito [162]. Nesse caso, programas designados para contração segmentada podem ser muito ineficientes.

2.5 Conjunto de bases mínimo

O conjunto de bases mínimo, também conhecido como zeta simples, usa uma única função de base para representar cada AO ocupado com números quânticos n e l . Por exemplo, para H e He têm-se apenas uma única

função para representar o orbital $1s$, do Li até Ne têm-se cinco funções para representar os orbitais $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, do Na até Ar têm-se nove funções para representar os orbitais $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3s$, $3p_x$, $3p_y$ e $3p_z$, e assim por diante. Devido às limitações desse conjunto, ele nos fornece apenas informações qualitativas a respeito da ligação química [99].

Para um conjunto de bases mínimo, deve-se ter uma função de base acurada, de modo que possa compensar o número reduzido de funções utilizadas em cálculos atômicos e moleculares. Como os resultados de várias propriedades físicas obtidas com bases mínimas não foram satisfatórios [163, 164], conjuntos maiores foram propostos.

2.6 Conjuntos de bases dupla zeta e estendido

Com a finalidade de melhorar a acurácia dos resultados gerados por uma base mínima, utilizam-se duas funções de base para descrever cada AO correspondente. A esse conjunto dá-se o nome de dupla zeta (*double zeta*, DZ), como o conjunto de bases Dunning–Huzinaga (D95) [165], onde se representa cada orbital por uma combinação linear de duas GTFs de expoentes distintos. Conjuntos de bases DZ podem ser utilizados em cálculos de moléculas de tamanho médio.

Para melhorar a acurácia da função de onda total, faz-se necessário aumentar o número de funções de base. A qualquer conjunto maior que o DZ dá-se o nome de conjunto estendido. Esse último, em geral, é utilizado em cálculos de propriedades de moléculas pequenas. Similarmente, conjuntos de bases tripla zeta (*triple zeta*, TZ), como o conjunto de bases 6–311G [74, 166–173], usam três funções de base para descrever cada AO correspondente [174].

2.7 Bases de valência

Em cálculos moleculares, pode-se também utilizar um conjunto de bases de valência. Bases de valência são aquelas formadas somente pelos orbitais externos (orbitais de valência) dos átomos que participam das ligações químicas. Geralmente, utilizam-se as bases de valência em cálculos semi-empíricos de moléculas grandes [175].

2.8 Base de valência separada

As bases de valência separada nada mais são que uma extensão das bases de valência. Nessas bases, usam-se duas ou mais funções de base para cada AO de valência mas apenas uma função para cada orbital de camada interna [99]. As bases de valência separada 3-21G [176-180], 4-31G [181-184] e 6-31G [167, 171, 181-188] têm duas funções de base para cada orbital de valência, enquanto uma única função é usada para descrever cada orbital da camada interna, uma vez que as camadas internas atômicas contribuem pouco para a maioria das propriedades físicas e químicas de moléculas.

A forma da base 6-31G é idêntica à 4-31G, exceto que os orbitais das camadas internas são substituídos por uma combinação linear de seis Gaussianas. A diferença da base 6-311G para a base 6-31G é que se adiciona mais uma função Gaussiana primitiva para descrever a camada externa, flexibilizando mais a descrição dos elétrons dos AOs de valência.

2.9 Funções de polarização

Conjuntos de bases de valência separada permitem que os orbitais mudem de tamanho, mas não de forma. Conjuntos de bases polarizados removem essa limitação pela adição de AOs com momento angular além

daqueles requeridos para a descrição do estado fundamental de cada átomo [174]. A adição de funções de polarização aos conjuntos de bases atômicos permite uma melhor descrição dos elétrons em um MO, uma vez que se consegue uma descrição apropriada das deformações sofridas pelos AOs que participam de uma ligação química. O AO é a região do espaço onde há maior densidade de probabilidade de encontrar o elétron. Mesmo sabendo que para regiões afastadas do núcleo a probabilidade de encontrar o elétron é pequena (mesmo para átomos no estado fundamental), em cálculos atômicos acurados, deve-se considerar a probabilidade de encontrar o elétron em orbitais vazios.

É possível obter bons resultados de propriedades químicas de moléculas como energia de dissociação, momento de dipolo *etc.*, através da inclusão de funções de polarização ao conjunto de bases. Dentre os conjuntos de bases contendo funções de polarização mais utilizados na literatura destacam-se: 6-21G*, 6-21G**, 4-31G*, 4-31G** e 6-31G*. Os conjuntos de bases 6-21G* e 6-21G** são formados pela adição de funções de polarização à base 6-21G. Um asterisco (*) indica que funções de polarização de simetria *d* foram adicionadas aos átomos pesados, a presença de dois asteriscos (**) indica que além de adicionar funções de polarização de simetria *d* aos átomos pesados, uma função de polarização de simetria *p* foi adicionada ao átomo de Hidrogênio.

Neste trabalho, utilizamos conjuntos de bases contraídos com adição de funções de polarização para calcular a primeira energia de ionização atômica, comprimento de ligação e energia de dissociação de equilíbrio, além de realizar análise dos orbitais naturais de ligação de algumas moléculas.

2.10 Funções difusas

A adição de funções difusas permite descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados. Utilizam-se essas funções para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas a longas distâncias. Os conjuntos 3-21+G; 6-31+G* são formados a partir dos conjuntos 3-21G e 6-31G* através da adição de quatro funções altamente difusas (s , p_x , p_y e p_z) a cada átomo pesado. Os conjuntos 3-21++G e 6-31++G* também incluem uma função s altamente difusa em cada átomo de Hidrogênio.

Funções difusas são usadas em moléculas com pares isolados, ânions e outros sistemas com carga negativa significativa, sistemas em seus estados excitados, sistemas com potenciais de ionização baixos, descrição de acidez absoluta [174], em átomos metálicos em seu estado neutro, com o propósito de descrever satisfatoriamente os complexos metálicos, uma vez que átomos metálicos possuem orbitais de simetria d , que têm característica difusa, ou seja, possuem regiões de densidades eletrônicas significativas afastadas do núcleo [189] e polarizabilidade de átomos e moléculas [190].

A polarizabilidade de dipolo elétrica de um átomo ou molécula descreve a resposta linear de uma distribuição de carga eletrônica em relação a um campo elétrico aplicado externamente [191, 192]. Polarizabilidades atômicas e moleculares são importantes em muitas aplicações que variam de fenômenos óticos, como constantes dielétricas e índices de refração, a mudanças de radiação no corpo negro, informação quântica, interações interatômicas, campos de força polarizáveis, dentre outras [192, 193]. Ter valores de polarizabilidades acurados é de extrema importância para a física atômica e molecular [194].

Neste trabalho, utilizamos funções difusas adicionadas ao conjunto de bases contraído com adição de funções de polarização para calcular a

polarizabilidade DKH de alguns átomos e moléculas.

2.11 Método coordenada geradora Hartree–Fock melhorado

Mohallem e colaboradores [195] desenvolveram o método coordenada geradora HF (*generator coordinate HF*, GCHF) que tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases de GTFs e STFs para vários sistemas atômicos e moleculares [196–201].

O método GCHF é variacional para sistemas multieletrônicos e baseia-se no modelo de partículas independentes, introduzido por Hill, Griffin e Wheeler em 1957 no contexto do método coordenada geradora da física nuclear [202, 203], com cada AO escrito como uma transformada integral ao invés da combinação linear que aparece na aproximação HFR

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \int f_i(\alpha)\chi_i(\mathbf{r},\alpha)d\alpha, \quad i = 1, \dots, q/2, \quad (2.7)$$

onde χ_i são as funções geradoras, f_i as funções peso a serem determinadas, e α é a coordenada geradora.

Os orbitais φ_i são usados para construir a função de onda HF em (1.10). A aplicação do princípio variacional sobre a energia resultante, leva às equações de Griffin–Hill–Wheeler–HF

$$\int [F(\alpha,\beta) - \epsilon_i S(\alpha,\beta)] f_i(\beta) d\beta, \quad i = 1, \dots, q/2, \quad (2.8)$$

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

As equações (2.8) são resolvidas através de uma técnica de discretização, que preserva a representação contínua do método GCHF. Essa técnica é a discretização integral, que foi originalmente implementada no método GCHF através de uma troca de rótulos para o espaço da coordenada geradora

$$\Omega = \frac{\ln \alpha}{A}, \quad A > 1, \quad (2.9)$$

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

$$\Omega_k = \frac{\ln \alpha_k}{A} = \Omega_{min} + (k - 1)\Delta\Omega, \quad k = 1, 2, \dots, K, \quad (2.10)$$

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

A escolha da coordenada geradora α depende do sistema físico em estudo. Para sistemas atômicos, α representa os expoentes das STFs ou GTFs, e de acordo com a equação (2.10), a escolha dos pontos de discretização Ω_k determina o número de expoentes α_k do conjunto de bases para cada simetria atômica. O número K de pontos de discretização define o tamanho do conjunto de bases.

Jorge e de Castro [204] introduziram uma modificação ao método GCHF que produziu melhoramento da energia HF atômica sem adição de novas funções de base. Nessa aproximação, o novo espaço da coordenada geradora, Ω_k , é discretizado para cada simetria s, p, d e f em três sequências aritméticas independentes,

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{min} + (k - 1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, I, \\ \Omega'_{min} + (k - 1)\Delta\Omega', & k = I + 1, I + 2, \dots, J, \\ \Omega''_{min} + (k - 1)\Delta\Omega'', & k = J + 1, J + 2, \dots, K. \end{cases} \quad (2.11)$$

Esse procedimento foi denominado método GCHF melhorado (*improved GCHF*, IGCHF). Agora, para um dado valor de K , o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria com o uso da equação (2.11) é três vezes maior que do método GCHF original. Jorge e de Castro denominaram os conjuntos de bases gerados pelo método IGCHF de triplamente otimizados.

Deve-se observar que o uso da equação (2.11) faz com que uma malha de pontos de discretização $\{\Omega_k\}$ não seja mais igualmente espaçada, visto que agora usam-se três sequencias aritméticas independentes para gerar os expoentes das funções de base de cada simetria.

No Capítulo 3, apresentam-se os resultados obtidos neste trabalho a partir da geração dos conjuntos de bases segmentados para todos elétrons de qualidades dupla e tripla zeta de valência para os elementos Fr, Ra e Ac.

Parte III

Conjuntos de bases segmentados para todos elétrons de qualidades dupla (Fr–Ac) e tripla (Fr–Lr) zeta de valência: Aplicações em cálculos DFT de propriedades atômica e molecular

3 Conjuntos de bases segmentados para todos elétrons de qualidades dupla e tripla zeta de valência para os elementos Fr, Ra e Ac

3.1 Introdução

Neste Capítulo, apresentamos os conjuntos de bases DZ e TZ segmentados para todos elétrons não relativístico e DKH para os elementos Fr, Ra e Ac [97]. Para os elementos H-Rn, conjuntos de bases similares foram publicados previamente [78–92] e podem ser combinados com os conjuntos de bases aqui desenvolvidos para estudar estruturas eletrônicas de moléculas e/ou aglomerados. O desempenho dos conjuntos de bases foi avaliado, ao nível DKH2-B3LYP, pela primeira energia de ionização dos elementos, assim como pelos comprimentos de ligação e energias de dissociação de equilíbrio e polarizabilidades de dipolo média estáticas de uma amostra de moléculas diatômicas contendo esses elementos. Comparação com dados teóricos e experimentais publicados anteriormente na literatura foi realizada.

3.2 Geração dos conjuntos de bases

3.2.1 Conjuntos de bases de qualidades dupla e tripla zeta de valência para Fr–Ac

Uma sistemática semelhante àquela usada anteriormente para os átomos dos grupos IA, IIA e IIIA foi aplicada aqui para desenvolver os conjuntos DZ e TZ. Inicialmente, os expoentes do conjunto não contraído foram gerados usando o método IGCHF [204]. Em seguida, com o objetivo

de melhorar a energia HF total do estado fundamental (2S , 1S e 2D para Fr, Ra e Ac, respectivamente) de cada elemento, os expoentes das simetrias s , p , d e f foram totalmente otimizados usando uma subrotina desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa e implementada no programa ATOMSCF [205]. Finalmente, empregando outra subrotina (construída pelo nosso grupo) juntamente com o código ATOMSCF, os melhores esquemas de contração segmentada foram determinados, a saber:

Conjunto de bases DZ: (a) Para Fr - o conjunto totalmente otimizado não contraído ($21s16p9d4f$) foi contraído para $[9s7p3d1f]$ usando o seguinte esquema de contração $8\ 2\ 3\ 2\ 2\ 1\ 1\ 1\ 1/7\ 2\ 2\ 2\ 1\ 1/5\ 2\ 2/4$. (b) Para Ra - o conjunto totalmente otimizado não contraído ($21s15p9d4f$) foi contraído para $[9s6p3d1f]$ usando o seguinte esquema de contração $8\ 2\ 2\ 2\ 3\ 1\ 1\ 1\ 1/7\ 2\ 2\ 2\ 1\ 1\ 1/5\ 2\ 2/4$. (c) Para Ac - o conjunto totalmente otimizado não contraído ($21s15p11d4f$) foi contraído para $[9s6p5d1f]$ usando o seguinte esquema de contração $8\ 2\ 3\ 2\ 2\ 1\ 1\ 1\ 1/7\ 2\ 2\ 2\ 1\ 1/5\ 2\ 2\ 1\ 1/4$.

Conjunto de bases TZ: (a) Para Fr e Ra - o conjunto totalmente otimizado não contraído ($22s15p10d4f$) foi contraído para $[10s6p3d1f]$ usando o seguinte esquema de contração $8\ 3\ 2\ 2\ 2\ 1\ 1\ 1\ 1\ 1/7\ 2\ 2\ 2\ 1\ 1/6\ 2\ 2/4$. (b) Para Ac - o conjunto totalmente otimizado não contraído ($22s15p13d4f$) foi contraído para $[10s6p6d1f]$ usando o seguinte esquema de contração $8\ 3\ 2\ 2\ 2\ 1\ 1\ 1\ 1\ 1/7\ 2\ 2\ 2\ 1\ 1/6\ 3\ 1\ 1\ 1/4$.

Nos cálculos acima, $7s7p$ (para Fr e Ra) e $6d7s7p$ (para Ac) foram considerados como sendo os AOs de valência. Como os orbitais $7p$ desses elementos estão vazios no estado fundamental, os expoentes das GTFs desses orbitais foram obtidos juntamente com as funções de polarização.

A Tabela 1 exhibe as energias HF totais para Fr, Ra e Ac calculadas neste trabalho [97] com os conjuntos de bases DZ e TZ não contraído e contraído e com um método HF numérico [206]. As maiores diferenças percentuais em relação à energia numérica com os conjuntos não contraído

Tabela 1 - Energias HF totais (em Hartree) dos estados fundamentais (sinal invertido) de Fr-Ac.

Átomo	Conjunto DZ não contraído	Conjunto DZ	Conjunto TZ não contraído	Conjunto TZ	NHF ^a
Fr (² S)	22474,87211	22464,93507	22474,98186	22465,05278	22475,85871
Ra (¹ S)	23093,30795	23082,67378	23093,42671	23082,67675	23094,30367
Ac (² D)	23721,26837	23707,36818	23721,34847	23709,28275	23722,19206

^aEnergia HF numérica da Ref. [206].

e contraído ocorrem com os conjuntos DZ e não excedem 0,005% e 0,07%, respectivamente. Como esperado, o desempenho dos conjuntos TZ é sempre melhor.

3.2.2 Funções de polarização para Fr-Ac

Funções de simetrias além daquelas indispensáveis para descrever os átomos em seus estados fundamentais foram adicionadas às representações DZ e TZ para construir os conjuntos de bases DZP e TZP. As funções $1d$ (para Fr e Ra) e $1f$ (para Ac) foram selecionadas para DZP, enquanto para TZP $2d1f$ e $2f1g$, respectivamente. Essas funções foram otimizadas usando o critério de mínima energia MP2 restrito de camada aberta (*restricted open-shell Møller-Plesset second-order perturbation theory*, ROMP2). Finalmente, GTFs para descrever os orbitais de valência $7p$ do Fr, Ra e Ac foram adicionadas ao conjunto e, então, foram otimizadas simultaneamente com as funções de polarização com o propósito de construir um conjunto de bases apropriado para ser usado em cálculos correlacionados. A aproximação de caroço congelado para correlação eletrônica como disponível no programa Gaussian 09 [207] e GTFs harmônicas esféricas foram usadas. Isso significa que, para Ra e Ac, o número de elétrons correlacionados são 2 e 3, respectivamente. Por outro lado, para Fr, a aproximação do caroço congelado implica ausência de correlação eletrônica no estado fundamental. Nesse caso, os expoentes p , d e f foram otimizados a partir de cálculos ROMP2 da

molécula Fr_2 com o valor de referência para o comprimento de ligação de 4,665 Å obtido da Ref. [23].

Ao final desse processo, obtém-se: DZP - [9s7p4d1f] para Fr, [9s6p4d1f] para Ra e [9s6p5d2f] para Ac; TZP - [10s6p5d2f] para Fr e Ra e [10s6p6d3f1g] para Ac [97]. Aqui, deve-se mencionar que para Ac, não foi possível otimizar qualquer função associada ao orbital 7p, a fim de evitar dependência linear, uma vez que o valor desse expoente ficou próximo a outro mais difuso.

3.2.3 Funções difusas para Fr–Ac

Um procedimento semelhante ao relatado na Ref. [82] foi empregado. Funções 1s1p1f (para Fr e Ra) e 1s1p1d (para Ac) foram adicionadas aos conjuntos DZP e TZP e, então, otimizadas usando as energias HF totais dos estados fundamentais dos ânions. Então, as funções de polarização 1d (para Fr e Ra) e 1f (para Ac) e 2d1f (para Fr e Ra) e 1f1g (para Ac) foram adicionadas às respectivas funções de polarização DZP e aos conjuntos de polarização TZP, descritos na subseção 3.2.2, e então otimizadas ao nível de teoria ROMP2 para os estados fundamentais dos ânions (^1S , ^2P [208] e ^3F para Fr^- , Ra^- e Ac^- , respectivamente). Mais uma vez, a aproximação de caroço congelado para a correlação eletrônica foi usada. Esse processo conduz ao conjunto denominado ADZP - [10s8p5d2f] para Fr, [10s7p5d2f] para Ra e [10s7p6d3f] para Ac e ATZP - [11s8p6d3f] para Fr e Ra e [11s7p7d4f2g] para Ac [97].

3.2.4 Conjuntos de bases Douglas–Kroll–Hess para Fr–Ac

Verificou-se que os efeitos relativísticos escalares podem ser consideráveis, mesmo para moléculas contendo átomos da primeira linha [17]. Com isso em mente, foi desenvolvido no passado conjuntos de bases DKH [84–87] para H–La e Hf–Rn a partir dos conjuntos não relativísticos. Para isso, o procedimento de de Jong e colaboradores [17] foi utilizado. Da mesma forma,

para os átomos de Fr, Ra e Ac, os coeficientes de contração DZP e TZP foram recontraídos com o Hamiltoniano DKH2 e com uma subrotina desenvolvida pelo nosso grupo e acoplada ao código Gaussian 09 [207]. Da mesma forma que nas Refs. [84–87], esses conjuntos foram designados DZP-DKH e TZP-DKH. Ao longo do processo, os expoentes e esquemas de contração originais não foram alterados. A estabilidade variacional do Hamiltoniano DKH2 para todos os elementos da Tabela Periódica foi demonstrada por Brummelhuis e colaboradores [138].

Deve-se notar que um procedimento similar foi usado para construir os conjuntos de bases SARC para os elementos pesados [77]. Inicialmente, os expoentes mais altos das simetrias s , p , d e f foram gerados a partir de cálculos ROHF de valores esperados radiais [77]. Então, os conjuntos de bases não contraídos não relativísticos foram obtidos a partir da série $\alpha_l \chi^{-i}$, onde $i = 1, 2, 3, \dots, l = s, p, d$ e f e, para os actinídeos $\chi = 2,20, 2,40, 2,50$, e $2,60$. Finalmente, os coeficientes de contração foram otimizados independentemente usando os Hamiltonianos ZORA e DKH2.

Adicionando as funções difusas geradas na subseção 3.2.3 aos conjuntos DZP-DKH e TZP-DKH para Fr-Ac, obtém-se os conjuntos de bases designados como ADZP-DKH e ATZP-DKH. Embora o número de funções seja o mesmo daquele dos conjuntos ADZP e ATZP, os coeficientes de contração não são.

3.3 Resultados e discussão

Para os átomos pesados, os efeitos relativísticos não podem ser negligenciados. Então, apenas os conjuntos de bases relativísticos em conjunção com o Hamiltoniano DKH2 serão empregados. Neste trabalho, o funcional híbrido B3LYP [123, 128] foi utilizado. A partir dos comprimentos de ligação DKH2-B3LYP/ADZP- e ATZP-DKH otimizados, energias de dissociação

e polarizabilidades de dipolo média estáticas foram calculadas. Devido a dificuldades que surgem ao descrever corretamente as estruturas moleculares de Fr_2 , Ra_2 e Ac_2 , pelo fato das bases ADZP-DKH serem pequenas e o comprimento de ligação desses dímeros serem grandes, apenas o conjunto de bases maior contraído foi empregado nos cálculos. Para os elementos H, O e F, o conjunto de bases ATZP-DKH desenvolvido nas Refs. [85, 92] foi empregado.

3.3.1 Primeira energia de ionização

Na Tabela 2, energias de ionização teóricas e experimental para Fr, Ra e Ac são exibidas.

Em geral, os resultados TZP-DKH estão em melhor conformidade com os valores teóricos de referência [22, 23] calculados com o procedimento DKH2-CASPT2/ANO (sem spin-órbita) do que os DZP-DKH. As diferenças entre os resultados DKH2-B3LYP/TZP-DKH e DKH2-CASPT2/ANO não ultrapassam 0,131 eV, sendo a maior para Ra. Pantazis e Neese relataram um valor de 5,18 eV para Ac usando o modelo DKH2-B3LYP/[21s13p10d7f] [77]. As energias de ionização TZP-DKH e ANO para Fr e Ra concordam bem com os valores experimentais [209, 210], enquanto para Ac, elas são subestimadas em cerca de 3,2%. Através da análise das populações dos

Tabela 2 - Primeira energia de ionização para Fr-Ac (em eV).

Átomo	DZP-DKH ^a	TZP-DKH ^a	ANO ^b	Experimental ^c
Fr (² S)	3,869	4,024	3,929	4,0727410(11)
Ra (¹ S)	5,258	5,241	5,110	5,2784239(25)
Ac (² D)	5,350	5,231	5,21	5,380226(24)

^aInvestigação presente (cálculos DKH2-B3LYP). Conjuntos de bases gerados neste trabalho [97].

^bCálculos DKH2-CASPT2 (sem spin-órbita) [22, 23]. Conjunto de bases [12s11p8d5f] para Fr e Ra e (27s24p18d14f6g3h) estendido para Ac.

^cDados experimentais obtidos da Refs. [209], [210] e [211] para Fr, Ra e Ac, respectivamente.

orbitais de valência, um elétron $6d$ é removido para o Ac no processo de ionização, enquanto para os outros elementos é um elétron $7s$. Considerando o elemento Ac, Roos e colaboradores verificaram que os efeitos spin-órbita não são grandes e que pioram a concordância com os dados experimentais [22]. Então, a origem do problema foi atribuída ao tratamento da correlação eletrônica utilizado. A expectativa para Fr e Ra é que as correções spin-órbita sejam pequenas, já que em ambos os casos um elétron de simetria s é ionizado. Finalmente, aqui, deve-se mencionar que ao nível de teoria DKH2-B3LYP, a primeira energia de ionização para Fr (4,154 eV) e Ra (5,31 eV) calculadas neste trabalho com o conjunto de bases ANO contraído [23] estão em melhor concordância com os resultados TZP-DKH e experimentais do que os resultados DKH2-CASPT2.

Para Frâncio, Rádio e Actínio, testamos além do funcional híbrido B3LYP outros funcionais em cálculos da primeira energia de ionização, como BLYP, CAM-B3LYP, BP86, M06 e M062X [212], M11 [213] e PBE0 [214]. Obtemos os respectivos valores da primeira energia de ionização para Fr, Ra e Ac com os funcionais PBE0 (3,925, 5,102 e 5,335 eV), BP86 (4,063, 5,334 e 5,524 eV) e M062X (3,819, 5,421 e 5,079 eV), por exemplo. A partir desses resultados, escolhemos o funcional B3LYP para os cálculos das outras propriedades, que coincidiu com o funcional usado nos trabalhos anteriores para os outros elementos dos conjuntos DZ e TZ [78-92].

3.3.2 Comprimento de ligação e energia de dissociação

Uma seleção de resultados relativísticos de comprimento de ligação e energia de dissociação para algumas diatômicas é mostrada na Tabela 3. Todos valores teóricos não incluem correções spin-órbita. Dados experimentais não estão disponíveis na literatura.

Os dímeros alcalinos e alcalinos terrosos são moléculas estáveis onde a ligação é predominantemente caracterizada por emparelhamento de elé-

trons $7s$. No estado fundamental, essas moléculas têm comprimentos de ligação grandes e energias de dissociação pequenas (ver. Tabela 3). Indo para o dímero de Actínio, r_e é reduzido e D_e é aumentado. Agora, o par de elétrons $6d$ está envolvido na ligação. Para os dímeros de Frâncio e Rádio, pode-se verificar que a concordância entre os comprimentos de ligação DKH2-B3LYP/ATZP-DKH [97] e DKH2-CASPT2/ANO [23] é excelente, enquanto para o dímero de Actínio, nosso resultado foi $0,065 \text{ \AA}$ maior [215]. Considerando as energias de dissociação, os resultados DKH2-B3LYP/ATZP-DKH são sistematicamente maiores. Para Ra_2 e Ac_2 , eles estão em concordância satisfatória com os resultados DKH2-CASPT2/ANO, mas para Fr_2 a concordância piora consideravelmente. Roos e colaboradores [23] verificaram que as energias de dissociação dos dímeros alcalinos são sensíveis ao tamanho do conjunto de bases para todos elétrons de contração geral usado. Isso justifica parcialmente a discordância para Fr_2 . Outra razão está associado ao método de cálculo. Com isso em mente, decidimos realizar cálculos DKH2-B3LYP com nosso conjunto de bases ATZP-DKH não contraído. Os resultados foram incluídos na Tabela 3. Para todos os dímeros, a concordância entre comprimentos de ligação correspondentes obtidos com os conjuntos contraído e não contraído é boa. Pode-se notar também que existe uma redução sistemática das energias de dissociação das ligações ATZP-DKH do conjunto contraído para o não contraído. Lim e colaboradores [216] usando um PP relativístico escalar e os métodos CC e DFT juntamente com um conjunto de bases de valência $[9s9p8d5f3g]$ obtiveram para Fr_2 energias de dissociação que estão na faixa de $0,391$ a $0,617$ eV.

Comparando com os resultados de Ac_2 , os comprimentos de ligação DKH2-B3LYP/ATZP-DKH das moléculas de AcH , AcO e AcF diminuem significativamente. Consequentemente, as energias de dissociação aumentam (ver Tabela 3). O caráter iônico da ligação também aumenta. A partir da Tabela 3 [97], pode-se notar que os comprimentos de ligação DKH2-B3LYP/ATZP-

Tabela 3 – Comprimentos de ligação (r_e em Å) e energias de dissociação (D_e em eV) teóricos para o estado fundamental de algumas moléculas diatômicas.

Molécula	Multipl- cidade		ATZP- DKH ^a	Valores de referência	
Fr ₂	1	r_e	4,660	4,665 ^b	4,670 ^c
		D_e	0,546	0,409 ^b	0,446 ^c
Ra ₂	1	r_e	5,460	5,478 ^b	5,478 ^c
		D_e	0,089	0,080 ^b	0,064 ^c
Ac ₂	3	r_e	3,700	3,635 ^b	2,163 ^c
		D_e	1,461	1,336 ^b	1,198 ^c
AcH	1	r_e	2,063	2,125 ^d	2,163 ^e
		D_e	3,670	3,63 ^d	3,58 ^e
AcO	2	r_e	1,967	1,930 ^d	2,023 ^e
		D_e	7,732	7,71 ^d	7,57 ^e
AcF	1	r_e	2,117	2,118 ^d	2,165 ^e
		D_e	7,638	7,65 ^d	7,38 ^e

^aInvestigação presente (cálculos DKH2-B3LYP). Conjunto de bases para todos elétrons gerados na Ref. [92] e neste trabalho (elementos da sexta linha) [97].

^bCálculos DKH2-CASPT2 [23, 215]. Conjunto de bases ANO [12s11p8d5f] para Fr e Ra e [9s8p6d5f2g1h] para Ac.

^cInvestigação presente (cálculos DKH2-B3LYP). Conjunto de bases ATZP-DKH não contraído gerado neste trabalho [97].

^dCálculos relativísticos PP-CCSD(T) [217]. Conjuntos de bases de valência [8s7p6d5f2g] de contração geral para Ac e aug-cc-pVQZ para H, O, e F.

^eCálculos DKH-BP86 [218]. Conjunto de bases Gaussianas universal para todos elétrons não contraído para H, O, F, e Ac.

DKH concordam bem com aqueles [217] calculados com o PP relativístico do grupo de Stuttgart para Ac em conjunção com os conjuntos de bases de valência de contração geral ([8s7p6d5f2g]) para Ac e aug-ccpVQZ para H, O e F. Nos últimos cálculos, o método CCSD(T) foi aplicado e, com exceção do orbital 1s para O e F e dos orbitais 5s, 5p e 5d para Ac, todos os outros orbitais foram correlacionados. Em contraste, os resultados DKH [218] obtidos com o funcional BP86 e um conjunto de bases Gaussianas universal para todos elétrons grande para H, O, F e Ac são sistematicamente maiores. Pode-se também notar que as energias de dissociação calculadas com as três aproximações teóricas distintas estão em boa concordância uma com as outras (conferir Tabela 3). Esses resultados reforçam a ideia de um bom

balanço do conjunto ATZP-DKH através das linhas da Tabela Periódica.

Finalmente, para avaliar a qualidade do procedimento DKH2-B3LYP/ADZP-DKH, os comprimentos de ligação e as energias de dissociação de AcH (1,987 Å e 4,029 eV), AcO (1,989 Å e 8,204 eV) e AcF (2,122 Å e 8,176 eV) foram calculados. Eles estão em concordância satisfatória com os valores teóricos mostrados na Tabela 3.

3.3.3 Polarizabilidade

A partir das geometrias otimizadas apresentadas na Tabela 3, polarizabilidades de dipolo média estáticas DKH2-B3LYP/ATZP-DKH para Cs₂, Fr₂, Ra₂ e Ac₂ foram calculadas [97]. Dados teóricos [216] e experimental [219] disponíveis na literatura também foram incluídos na Tabela 4. A molécula de césio foi incluída com o objetivo de testar o desempenho do conjunto de bases aumentado relativístico construído previamente por Martins e colaboradores [87] e estudar os efeitos relativísticos escalares em polarizabilidades de diatômicas contendo elementos da quinta e sexta linhas.

Uma rápida olhada na Tabela 4 mostra que as polarizabilidades DKH2-B3LYP/ATZP-DKH diminuem indo de Cs₂ para Ac₂. A redução de Cs₂ para Fr₂ é uma anomalia relativística conhecida na tendência de polarizabilidades

Tabela 4 - Polarizabilidades de dipolo média estáticas (em u.a.) para os dímeros de Cs, Fr, Ra e Ac.

Molécula	Multiplificidade	DKH2-B3LYP ^a	PP-B3LYP ^b	PP-CCSD(T) ^b	Experimental ^c
Cs ₂	1	716,01	678,0	715,8	702 ± 54
Fr ₂	1	630,51	621,7	636,3	-
Ra ₂	1	532,01	-	-	-
Ac ₂	3	330,09	-	-	-

^aInvestigação presente. Conjunto de bases ATZP-DKH gerados na Ref. [87] para Cs e neste trabalho para Fr, Ra e Ac [97].

^bDa Ref. [216]. Conjunto de bases [8s8p5d3f2g] para Cs₂ e [9s9p8d5f3g] para Fr₂.

^cDa Ref. [219].

de dipolo média de dímeros de alcalinos. Esse fenômeno ocorre porque os efeitos relativísticos em átomos mais pesados são maiores. A origem da diminuição de Fr_2 para Ra_2 é outra; os elétrons de valência da subcamada fechada $7s$ do Ra são menos difusos que aqueles da subcamada aberta do Fr. Finalmente, para o Ac_2 , as ligações de valência são principalmente devidas aos elétrons da subcamada mais interna $6d$.

Para Cs_2 e Fr_2 , nossos resultados estão próximos aos PP-CCSD(T) calculados por Lim e colaboradores [216] com o conjunto de bases de 9 elétrons de valência $[8s8p5d3f2g]$ para Cs e $[9s9p8d5f3g]$ para Fr. Reduções de polarizabilidades de dipolo média [216] de Cs_2 e Fr_2 são observadas quando o nível de teoria muda de PP-CCSD(T) para PP-B3LYP (confirmar Tabela 4). Para Cs_2 , a polarizabilidade DKH2-B3LYP/ATZP-DKH (716,01 u.a.) está dentro das barras de incerteza do valor experimental (702 ± 54 u.a.) [219]. Para Fr_2 , Ra_2 e Ac_2 , não encontramos na literatura quaisquer dados teóricos e/ou experimentais.

No Capítulo 4, apresentam-se os resultados obtidos neste trabalho a partir da geração dos conjuntos de bases segmentados para todos elétrons de qualidade tripla zeta de valência para os elementos de Th até Lr.

4 Conjuntos de bases segmentados para todos elétrons de qualidade tripla zeta de valência para os elementos de Th até Lr

4.1 Introdução

Neste Capítulo, conjuntos de bases TZ segmentados para todos elétrons não relativístico e DKH para os elementos de Th até Lr [98] são apresentados. É importante mencionar que conjuntos de bases de qualidade similar para os elementos H-Ac foram previamente reportados [84–87, 92]. Para os monóxidos de actinídeos, comprimentos de ligação e energias de dissociação de equilíbrio, cargas atômicas e populações dos orbitais de valência dos actinídeos, e índices de ligações foram calculados ao nível de teoria DKH2–B3LYP/TZP–DKH. Além disso, polarizabilidades de dipolo média estáticas ATZP–DKH foram relatadas para Am e No. Comparação com dados teóricos e experimentais publicados anteriormente na literatura foi feita.

4.2 Geração dos conjuntos de bases

4.2.1 Conjunto de bases de qualidade tripla zeta de valência para Th–Lr

O procedimento utilizado neste trabalho para construir o conjunto de bases TZ para os actinídeos é semelhante àquele dos elementos Hf–Ac [87, 92]. Primeiramente, uma subrotina contendo o método ICGHF [204] foi empregada para gerar o conjunto de bases não contraído de cada elemento. Em seguida, outra subrotina, que otimiza todos os expoentes do conjunto de bases não contraído, foi usada para melhorar as energias HF totais de Th–Lr. Para realizar esses processos de otimização, os estados fundamentais

de Th ($6d^27s^2$, 3F), Pa ($5f^26d^17s^2$, 4K), U ($5f^36d^17s^2$, 5L), Np ($5f^46d^17s^2$, 6L), Pu ($5f^67s^2$, 7F), Am ($5f^77s^2$, 8S), Cm ($5f^76d^17s^2$, 9D), Bk ($5f^97s^2$, 6H), Cf ($5f^{10}7s^2$, 5I), Es ($5f^{11}7s^2$, 4I), Fm ($5f^{12}7s^2$, 3H), Md ($5f^{13}7s^2$, 2F), No ($5f^{14}7s^2$, 1S) e Lr ($5f^{14}7s^27p^1$, 2P) e o código ATOMSCF [205] foram empregados. Após alguns testes, verificamos que foi necessário adicionar mais uma função Gaussiana difusa para descrever corretamente os orbitais $6d$ dos elementos Pa-No. No processo de otimização dessas funções, os elementos de Pa até No, cujos orbitais $6d$ estão vazios no estado fundamental, um estado excitado surgindo da configuração eletrônica $5f^{n-1}6d^17s^2$ ($5f^{14}6d^17s^2$ para Lr) foi considerado. Aqui, deve-se mencionar que para Th, os menores expoentes das GTFs de simetria f foram otimizados considerando a configuração eletrônica $5f^16d^17s^2$. De Pa até No, um estado excitado surgindo da configuração eletrônica $5f^{n-1}7s^27p^1$ ($6d^17s^27p^1$ para Th) foi usado para otimizar a função mais difusa de simetria p . O método HF foi empregado para gerar todas essas funções. Ao final de todos esses procedimentos, o número de funções Gaussianas primitivas do conjunto de bases não contraído para os elementos Th e Lr ($22s15p13d7f$) e para Pa-No ($22s15p14d7f$) são 181 e 186, respectivamente. Finalmente, uma subrotina desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa e acoplada ao programa ATOMSCF foi empregada para encontrar o melhor esquema de contração segmentada para cada átomo. Para tanto, o critério de menor diferença entre as energias obtidas com os conjuntos de bases não contraído e contraído de cada elemento foi usado. A saber: (a) Para Th e Lr - o conjunto totalmente otimizado não contraído ($22s15p13d7f$) foi contraído para $[10s6p6d4f]$ usando os seguintes esquemas de contração $8\ 3\ 2\ 2\ 2\ 1\ 1\ 1\ 1\ 1/7\ 2\ 2\ 2\ 1\ 1/6\ 3\ 1\ 1\ 1\ 1/4\ 1\ 1\ 1$ para Th e $8\ 3\ 2\ 2\ 2\ 1\ 1\ 1\ 1\ 1/7\ 2\ 2\ 2\ 1\ 1/6\ 2\ 2\ 1\ 1\ 1/4\ 1\ 1\ 1$ para Lr. (b) De Pa até No - o conjunto totalmente otimizado não contraído ($22s15p13d7f$) foi contraído para $[10s6p6d4f]$ usando o seguinte esquema de contração $8\ 3\ 2\ 2\ 2\ 1\ 1\ 1\ 1\ 1/7\ 2\ 2\ 2\ 1\ 1/7\ 1\ 2\ 1\ 1\ 1/4\ 1\ 1\ 1$.

Tabela 5 - Energias HF totais (em Hartree) do estado fundamental (sinal invertido) para Th-Lr.

Átomo	Conjunto TZ não contraído	Conjunto TZ	NHF ^a
Th (³ F)	24359,09828	24346,02588	24359,62244
Pa (⁴ K)	25006,97962	25000,69523	25007,10987
U (⁵ L)	25664,22503	25658,32465	25664,33827
Np (⁶ L)	26331,32855	26325,66044	26331,45496
Pu (⁷ F)	27008,29096	26998,00702	27008,71944
Am (⁸ S)	27695,37525	27685,07157	27695,88722
Cm (⁹ D)	28392,48803	28386,05559	28392,77117
Bk (⁶ H)	29099,56557	29092,49147	29099,83161
Cf (⁵ I)	29817,04843	29808,96591	29817,41892
Es (⁴ I)	30544,58895	30536,27693	30544,97219
Fm (³ H)	31282,36641	31274,99289	31282,77760
Md (² F)	32030,40099	32022,05006	32030,93297
No (¹ S)	32789,07332	32779,96213	32789,51214
Lr (² D)	33557,45934	33524,26396	33557,95041

^aEnergia HF numérica da Ref. [206].

A Tabela 5 mostra as energias HF totais para Th-Lr calculadas neste trabalho [98] com os conjuntos de bases TZ não contraído e contraído e com um método HF numérico [206]. As maiores diferenças percentuais em relação à energia numérica com os conjuntos não contraído e contraído não excedem 0,002% (Md) e 0,1% (Lr), respectivamente.

4.2.2 Funções de polarização para Th-Lr

Para gerar o conjunto de bases TZP para os actinídeos, funções de polarização 2g foram adicionadas ao conjunto TZ e, então, otimizadas usando o critério de energia ROMP2 mínima e uma subrotina acoplada ao código Gaussian 09 [207]. Esse programa também foi usado nos cálculos moleculares. Nos cálculos ROMP2, a aproximação de caroço congelado e as funções Gaussianas esféricas foram empregadas. O número de elétrons correlacionados nos cálculos ROMP2 de cada elemento é dado entre parênteses: Th (4), Pa (5), U (6), Np (7), Pu (8), Am (9), Cm (10), Bk (11), Cf (12), Es

(13), Fm (14), Md (15), N (16) e Lr (17). O conjunto de bases TZP para Th e Lr [10s6p6d4f2g] e Pa-No [10s6p7d4f2g] possui 104 e 109 funções, respectivamente.

4.2.3 Funções difusas para Th-Lr

Para ter uma boa descrição dos elétrons distantes do núcleo, faz-se necessário adicionar funções difusas ao conjunto TZP. Essas funções são indispensáveis em cálculos de afinidade eletrônica, polarizabilidades, rotação ótica e dicroísmo circular eletrônico. Com isso em mente, funções difusas de simetrias *s*, *p*, *d* e *f* foram adicionadas ao conjunto de bases TZP e, então, otimizadas considerando as energias HF dos estados fundamentais dos ânions. Em seguida, o critério de energia ROMP2 mínima foi aplicado aos estados fundamentais dos ânions para escolher as funções difusas de simetria *g* a serem adicionadas ao último conjunto de bases. Conseqüentemente, o conjunto ATZP para os actinídeos construído nesse trabalho tem a forma final: [11s7p7d5f3g] para Th e Lr e [11s7p8d5f3g] para Pa-No.

4.2.3.1 Conjuntos de bases Douglas-Kroll-Hess para Th-Lr

Para moléculas contendo elementos pesados, os efeitos relativísticos são significativos, portanto, devem ser considerados nos cálculos de qualquer propriedade química ou física. Um método amplamente usado para estimar os efeitos relativísticos escalares de sistemas atômicos e moleculares é o DKH [11-13]. De Jong e colaboradores [17] verificaram que se os coeficientes de contração dos conjuntos de bases cc-pVXZ (*X* = D, T, Q e 5) dos elementos H, He, B-Ne, Al-Ar e Ga-Br fossem reotimizados com o Hamiltoniano DKH, resultados indesejáveis para alguns compostos poderiam ser evitados. Então, com o objetivo de incluir efeitos relativísticos escalares, os coeficientes de contração do conjunto de bases TZP para H-La e Hf-Ac [84-87, 97] foram recontraídos ao nível DKH. Esse conjunto foi denominado TZP-DKH

[86, 87, 92, 97].

Para os actinídeos, o Hamiltoniano DKH2 e o código Gaussian 09 [207] foram empregados para reotimizar os coeficientes de contração de TZP. Aqui, deve-se mencionar que os expoentes e esquemas de contração do conjunto de bases não relativístico não foram alterados nesse procedimento. Mesmo assim, as trocas radiais na função de onda causadas pela contração dos orbitais do caroço e expansões dos orbitais de valência foram incluídas. Para os elementos Th-Lr, Brummelhuis e colaboradores [138] mostraram que o Hamiltoniano DKH2 é variacional.

Um processo similar foi empregado por Pantazis e Neese [77] para desenvolver conjuntos de bases relativístico para os actinídeos. Inicialmente, cálculos ROHF juntamente com a série $\alpha_l \chi^{-i}$ ($i = 1, 2, 3, \dots$, e $\chi = 2,20, 2,40, 2,50$, e $2,60$ para $l = s, p, d$ e f) foram utilizados para construir o conjunto de bases não contraído. Em seguida, os Hamiltonianos DKH2 e ZORA foram empregados para determinar os coeficientes de contração dos conjuntos de bases SARC.

O conjunto ATZP-DKH definido para os actinídeos foi obtido adicionando as funções difusas relatadas na Subseção 4.2.3 ao conjunto TZP-DKH. Deve-se enfatizar que a única diferença entre os conjuntos de bases ATZP e ATZP-DKH são os coeficientes de contração.

4.3 Resultados e discussão

Como mencionado anteriormente, para manusear teoricamente compostos contendo actinídeos, efeitos relativísticos tornam-se essenciais. Portanto, apenas os conjuntos de bases relativísticos gerados neste trabalho (TZP-DKH e ATZP-DKH) em conjunção com o Hamiltoniano DKH2 serão utilizados a partir daqui.

O sucesso do funcional B3LYP [124, 128] em cálculos de propriedades

atômica e molecular é bem conhecido de todos. Esse funcional tem sido utilizado pelo nosso grupo de pesquisa e por outros autores para estudar estruturas eletrônicas de sistemas contendo elementos da sexta linha, bem como actinídeos [53, 54, 77, 98, 220]. Aparentemente, esse funcional parece a melhor escolha para o trabalho presente. Inicialmente, o procedimento DKH2-B3LYP/TZP-DKH foi usado para determinar as estruturas de equilíbrio dos monóxidos de actinídeos e, então, as energias de dissociação. Em seguida, cargas atômicas e índices de ligação de Wiberg (*Wiberg bond indices*, WBIs) [221] foram avaliados a partir da análise dos NBOs [222]. Lembramos que o WBI é uma estimativa do número de ligações covalentes de uma ligação química. Para os elementos Am e No, polarizabilidades de dipolo média estáticas também foram calculadas.

4.3.1 Análise dos orbitais naturais de ligação

As cargas atômicas naturais (q_{An}) e populações dos orbitais de valência (n_{An}) dos actinídeos, bem como os WBIs obtidos ao nível de teoria DKH2-B3LYP/TZP-DKH para os monóxidos de actinídeos (AnO , $An = Th-Lr$) são mostrados na Tabela 6 [98].

Das magnitudes das cargas atômicas e WBIs, podem-se notar que as ligações químicas dos monóxidos de actinídeos têm características iônica e covalente similar e que as cargas atômicas e WBIs estão entre 1,1 e 1,4 e , e 1,1 e 1,6 e , respectivamente. Outra característica notável desses compostos é que aqueles contendo os últimos actinídeos são em geral mais iônicos que aqueles contendo os primeiros. Por outro lado, quando os índices de ligação são considerados, ocorre o oposto, isto é, os monóxidos dos primeiros actinídeos têm características covalentes maiores.

Uma análise das populações dos orbitais de valência dos actinídeos nos dá informações sobre a contribuição desses orbitais para a ligação química. Algumas tendências gerais podem ser observadas quando passamos

Tabela 6 - Análise dos orbitais naturais de ligação dos monóxidos de actinídeos a partir dos cálculos de DKH2-B3LYP/TZP-DKH.

Molécula	q_{An}^a	WBI ^b	n_{An}^c
ThO	1,18	1,47	$7s(1,90)5f(0,06)6d(0,87)$
PaO	1,11	1,54	$7s(1,92)5f(1,48)6d(0,55)$
UO	1,19	1,38	$7s(0,99)5f(3,09)6d(0,80)$
NpO	1,19	1,36	$7s(0,99)5f(4,19)6d(0,69)$
PuO	1,33	1,15	$7s(0,98)5f(5,20)6d(0,55)$
AmO	1,28	1,18	$7s(0,92)5f(6,39)6d(0,44)$
CmO	1,15	1,38	$7s(0,95)5f(7,08)6d(0,87)$
BkO	1,17	1,27	$7s(1,27)5f(7,92)6d(0,67)$
CfO	1,11	1,32	$7s(0,96)5f(9,24)6d(0,72)$
EsO	1,11	1,21	$7s(0,94)5f(10,32)6d(0,65)$
FmO	1,32	1,12	$7s(0,05)5f(12,06)6d(0,61)$
MdO	1,27	1,24	$7s(0,64)5f(12,73)6d(0,38)$
NoO	1,31	1,20	$7s(0,47)5f(13,86)6d(0,39)$
LrO	1,34	1,21	$7s(1,00)5f(13,97)6d(0,71)$

^aCarga (e) do átomo de actinídeo.

^bÍndice de ligação de Wiberg (e).

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

de ThO para LrO: A população $6d$ diminui enquanto a $5f$ aumenta. Tendências similares foram observadas anteriormente para outras moléculas de actinídeos [66]. Há uma queda abrupta de PaO para UO devido ao orbital $7s$ perder um elétron, que é espalhado entre os orbitais de valência do Urânio e Oxigênio. Em geral, os números de ocupação dos orbitais $7s$ são próximos de 1 ou 2. Esses resultados podem ser interpretados como elétrons isolados ou pares isolados, respectivamente. Em contraste, as populações $7s$ em FmO, MdO e NoO são reduzidas para 0,05, 0,64 e 0,47 e , respectivamente. Como os números de elétrons nos orbitais $6d$ dos actinídeos desses compostos aumentam para 0,61, 0,38 e 0,39 e (confirmar Tabela 6), isso é um indicativo que esses orbitais participam da ligação química.

4.3.2 Comprimento de ligação

Como as moléculas de AnO incluem todos os átomos de actinídeos, é importante testar o desempenho do conjunto de bases TZP-DKH proposto

neste trabalho em cálculos de comprimentos de ligação. Para a primeira metade dos monóxidos de actinídeos, existem inúmeros resultados de comprimentos de ligação reportados na literatura [53, 54, 223–226] que foram obtidos com diferentes níveis de teoria, enquanto para o restante, esse número é reduzido [53, 54].

Para avaliar a confiabilidade dos nossos resultados mostrados na Tabela 7 [98], inicialmente, eles foram comparados com poucos comprimentos de ligação experimentais disponíveis na literatura, a saber: 1.84018613(24) (espectroscopia de micro-ondas) para ThO [227] e 1.8383(6) Å (espectroscopia de fotoelétrons de alta resolução) para UO [228]. Ambos nossos resultados subestimam os valores experimentais em 0,005 e 0,007 Å, respectivamente. Considerando que para ThO, o comprimento de ligação CASPT2 [226] foi superestimado em 0,02 Å, nossos erros podem ser considerados normais para os monóxidos de actinídeos. Kovács e colaboradores verificaram que o efeito spin-órbita nos comprimentos de ligação dos monóxidos de actinídeos são sempre $\leq 0,007$ Å [53].

A partir da Tabela 7, pode-se notar que a tendência dos comprimentos de ligação DKH2–B3LYP/TZP–DKH é diferente daquela observada para os raios iônicos dos actinídeos [227], que é conhecida como contração actinídica e que é análoga à contração lantanídica ocorrendo para os orbitais 4*f*. Esse efeito acontece apenas nas ligações que têm um alto caráter iônico. Vimos na subseção 4.3.1, que para os monóxidos de actinídeos, as contribuições covalente e iônica para a ligação química são equivalentes. No entanto, Kovács e colaboradores verificaram que devido ao alto caráter iônico da ligação ocorrendo nos tricloreto de actinídeos [60], a contração actinídica manifesta-se claramente, ou seja, pode-se observar uma redução dos comprimentos de ligação ao longo da série dos actinídeos de Th até Lr.

Algumas características peculiares dos comprimentos de ligação dos monóxidos de actinídeos podem ser entendidas usando os dados da análise

Tabela 7 - Comprimentos de ligação de equilíbrio (Å) dos monóxidos de actinídeos.

AnO	Multipli- cidade	DKH2- B3LYP ^a	DKH2- B3LYP ^b	ECP- B3LYP ^c	DKH- CASPT2 ^d
ThO	1	1,845	1,843	1,833	1,863
PaO	2	1,793	1,811	1,812	1,811
UO	5	1,831	1,851	1,843	1,837
NpO	6	1,830	1,842	1,836	1,837
PuO	7	1,832	1,827	1,830	1,818
AmO	8	1,820	1,839	1,836	1,800
CmO	9	1,840	1,849	1,842	1,835
BkO	8	1,834	1,841	1,835	-
CfO	7	1,821	1,832	1,822	-
EsO	6	1,830	1,823	1,822	-
FmO	3	1,898	1,901	1,850	-
MdO	2	1,914	1,911	1,898	-
NoO	1	1,921	1,937	1,923	-
LrO	2	1,855	1,873	1,871	-

^aInvestigação presente. Conjunto de bases para todos elétrons TZP-DKH gerado neste trabalho (para Th-Lr) [98] e na Ref. [92] (para O).

^bInvestigação presente. Conjuntos de bases para todos elétrons SARC (para Th-Lr) e TZP-DKH (para O) obtidos das Refs. [77] e [92], respectivamente.

^cResultados da Ref. [54]. Para os actinídeos, o ECP relativístico de caroço pequeno do grupo de Cologne-Stuttgart juntamente com o conjunto de bases de valência [10s9p5d4f3g] foram usados, enquanto para o Oxigênio o conjunto de bases aug-cc-pVTZ foi aplicado.

^dResultados da Ref. [226]. Para os actinídeos e Oxigênio o conjunto de bases para todos elétrons ANO-VTZP foi usado.

dos NBOs compilados na Tabela 6. Inicialmente, ao nível DKH2-B3LYP/TZP-DKH, observamos o comprimento de ligação curto de PaO quando comparado com os outros compostos. Da Tabela 6, verifica-se que a ligação em PaO tem o maior caráter covalente com a maior contribuição 5*f* para a ligação química. Como o raio do orbital 5*f* é menor que o 6*d*, essa pode ser uma das razões para o comprimento de ligação curto em PaO. Podemos também notar que a população do orbital 7*s* está duplamente ocupada em ThO e PaO, enquanto para a maioria dos monóxidos de actinídeos ela está simplesmente ocupada. A subcamada 7*s* totalmente preenchida tem um raio menor do que a semipreenchida. Essa pode certamente ser outra causa do encurtamento das ligações em ThO e PaO. Outro ponto a ser discutido aqui é o aumento sistemático dos comprimentos de ligação DKH2-B3LYP/TZP-DKH de CfO até

NoO, que é atribuído ao preenchimento dos MOs antiligantes π^* seguido por σ^* . Finalmente, o comprimento de ligação mais curto em LrO possivelmente é devido à energia orbital $5f$ não ligante desse composto ser cerca de 0,1 Hartree mais estável que as correspondentes obtidas para os outros monóxidos.

Comprimentos de ligação obtidos com o método DKH2-B3LYP e com os conjuntos de bases para todos elétrons SARC (para Th-Lr) [77] e TZP-DKH (para O) [92], com o ECP relativístico de caroço pequeno do grupo de Cologne-Stuttgart juntamente com o conjunto de bases de valência [10s9p5d4f3g] (117 funções) para os actinídeos e o conjunto de bases aug-cc-pVTZ para o Oxigênio e com o método DKH-CASPT2 juntamente com o conjunto de bases para todos os elétrons ANO-VTZP para os actinídeos e Oxigênio foram incluídos na Tabela 7. A concordância entre os comprimentos de ligação calculados com os quatro modelos teóricos é em geral muito boa. Por exemplo, comparando os resultados calculados com os conjuntos de bases para todos elétrons TZP-DKH e SARC ao mesmo nível de teoria, a maior diferença ocorre para UO e é igual a 0,02 Å. Isso, é um indicativo da acurácia que pode ser atingida com nosso conjunto de bases menor em cálculos de comprimentos de ligação.

4.3.3 Energia de dissociação

A Tabela 8 [98] lista as energias de dissociação relativísticas para os monóxidos de actinídeos obtidos com o funcional híbrido B3LYP em conjunção com os conjuntos de bases de valência e para todos elétrons. Para SARC [77] e TZP-DKH, as correções de *counterpoise* [229] foram incluídas nos cálculos de energia de dissociação, a fim de eliminar os erros de superposição de conjuntos de bases (*basis set superposition errors*, BSSEs). Os resultados relatados na Ref. [54] também consideram essas correções.

A partir da Tabela 8, pode-se notar que, em geral, um resultado con-

Tabela 8 - Energias de dissociação (kJ/mol) dos monóxidos de actinídeos.

AnO	Multipli- cidade	DKH2- B3LYP ^a	DKH2- B3LYP ^b	ECP-B3LYP ^c
ThO	1	909	919	914
PaO	2	862	849	861
UO	5	750	744	811
NpO	6	749	705	768
PuO	7	599	605	598
AmO	8	501	499	492
CmO	9	687	686	684
BkO	8	581	567	537
CfO	7	522	515	479
EsO	6	399	360	403
FmO	3	352	334	369
MdO	2	324	312	341
NoO	1	267	275	290
LrO	2	582	581	583

^aInvestigação presente. Conjunto de bases para todos elétrons TZP-DKH gerado neste trabalho (para Th-Lr) [98] e na Ref. [92] (para O). BSSEs foram incluídos nos resultados.

^bInvestigação presente. Conjuntos de bases para todos elétrons SARC (para Th-Lr) e TZP-DKH (para O) obtidos das Refs. [77] e [92], respectivamente. BSSEs foram incluídos nos resultados.

^cResultados da Ref. [54]. Para os actinídeos, o ECP relativístico de caroço pequeno do grupo de Cologne-Stuttgart juntamente com o conjunto de bases de valência [10s9p5d4f3g] foram usados, enquanto para o Oxigênio o conjunto de bases aug-cc-pVTZ foi aplicado.

corda bem com todos os outros valores teóricos correspondentes, indicando que o conjunto de bases TZP-DKH funciona bem na previsão não somente de comprimentos de ligação, mas também de energias de dissociação dos monóxidos de actinídeos. Diferenças grandes (~ 40 kJ/mol) entre as energias de dissociação calculadas com os conjuntos de bases TZP-DKH e SARC são encontradas apenas para NpO e EsO. Em contraste, para esses dois monóxidos, os resultados TZP-DKH e ECP-B3LYP concordam muito bem um com o outro. Comparando com os valores experimental (731 kJ/mol para NpO) [57] e estimado (460 kJ/mol para EsO) [230], verifica-se que os resultados SARC apresentam as piores concordâncias.

Em adição, notamos que as energias de dissociação DKH2-B3LYP/TZP-DKH diminuem de ThO até AmO, um aumento abrupto ocorre em CmO e,

então, é seguido por outra diminuição gradual de BkO até NoO enquanto para LrO, um aumento repentino ocorre novamente. Para os primeiros monóxidos de actínídeos em fase gasosa, tendência similar pode ser observada considerando as energias de dissociação experimentais [57, 231], enquanto para os últimos monóxidos de actínídeos, a tendência dos resultados previstos pelo modelo de promoção de Haire [230] é a mesma daquela obtida por nós. Esses resultados reforçam a ideia que as energias de dissociação relatadas neste trabalho são confiáveis.

Em resumo, com exceção de ThO, CmO e LrO, a característica geral das energias de dissociação DKH2-B3LYP/TZP-DKH dos monóxidos de actínídeos é decrescer ao longo da linha. Para entender esses resultados, é necessário considerar as estabilidades de ambas moléculas e produtos. Antes de fazer isso, é importante lembrar que existe uma tendência geral entre força de ligação e comprimento de ligação, bem como entre a força de ligação e energia de dissociação vertical. Um comprimento de ligação maior, em geral, está relacionado a uma ligação mais fraca e vice versa. A força de ligação grande de LrO é devida a ligação sigma forte formada pelo único elétron $7p$ do Laurêncio e pelos elétrons $2p$ do Oxigênio. Isso explica porque esse monóxido tem energia de dissociação maior e, portanto, menor comprimento de ligação que NoO e MdO. A Tabela 7 mostra que os comprimentos de ligação de UO e BkO são maiores que aqueles de AmO por 0,01 Å. Mesmo assim, o monóxido de Amerício tem energia de dissociação menor que aquelas dos monóxidos de Urânio e Berquélío. A razão para isso é que a configuração eletrônica do estado fundamental do Am ($5f^7 7s^2$) é mais estável.

Para os monóxidos de actínídeos, testamos além do funcional híbrido B3LYP, os seguintes funcionais em cálculos de comprimento de ligação e energia de dissociação de equilíbrio: BP86, PW91, M06, M062X, PBE0, M11, BLYP, CAM-B3LYP. Por exemplo, para o UO obtemos os seguintes valores

para o comprimento de ligação e energia de dissociação de equilíbrio: 1,846 Å e 744 eV para o BLYP e 1,839 Å e 734 eV para o M11.

4.3.4 Polarizabilidade

Sabe-se que para os actinídeos, os efeitos spin-órbita em cálculos de polarizabilidades não são negligenciáveis [232]. Além disso, os únicos resultados de polarizabilidades de dipolo médias estáticas DKH encontrados por nós na literatura foram para Am e No [190]. Com o objetivo de testar o desempenho do conjunto de bases aumentado relativístico gerado neste trabalho, decidimos calcular as polarizabilidades desses dois elementos e, então, compará-las com os resultados disponíveis.

A polarizabilidade de dipolo média DKH2-B3LYP/ATZP-DKH de 126,1 u.a. para Am compara satisfatoriamente com o resultado DKH2-CASPT2/(26s23p17d13f5g3h) de 116 u.a [22]. Por outro lado, para No os resultados DKH2-B3LYP/ATZP-DKH (114,0 u.a.) e DKH2-CCSD(T)/(37s34p25d16f3g2h) (115,6 u.a.) [232] concordam muito bem. Ao nível de teoria DKH2-B3LYP, a polarizabilidade de No calculada com um conjunto de bases para todos elétrons não contraído grande (37s34p25d16f3g2h) é apenas 2,7 u.a. menor que o nosso. Parece que o conjunto de bases ATZP-DKH é capaz de fornecer resultados confiáveis de polarizabilidades.

No Capítulo 5, apresentam-se as conclusões, além dos trabalhos realizados e propostas de trabalhos futuros.

5 Conclusões

Neste trabalho, conjuntos de bases de contração segmentada (DZP, DZP-DKH, TZP e TZP-DKH) e os conjuntos aumentados correspondentes (ADZP, ADZP-DKH, ATZP e ATZP-DKH) para serem empregados juntamente com os Hamiltonianos não relativístico e DKH foram desenvolvidos [97, 98] para Fr-Lr. Esses conjuntos são compactos o suficiente, mas acurados para serem competitivos com os conjuntos de bases de valência ECP. Computacionalmente, são mais eficientes que os conjuntos de bases de contração geral em cálculos DFT de moléculas grandes e, de acordo com nosso conhecimento, os menores conjuntos de bases para todos elétrons de qualidades dupla (Fr-Ac) e tripla (Fr-Lr) zeta de valência até agora apresentados na literatura. Recomendamos usá-los juntamente com os conjuntos correspondentes para os elementos H-Rn publicados nas Refs. [78-92].

Abaixo listamos algumas conclusões específicas obtidas a partir dos nossos resultados:

- Para Fr, Ra e Ac, as energias de ionização DKH2-B3LYP/TZP-DKH estão em excelente concordância com valores teóricos de referência [22, 23]. Exceto para Ac, que é subestimada, estão próximas aos valores experimentais [209-211].
- Sobre os comprimentos de ligação DKH2-B3LYP/ATZP-DKH e energias de dissociação para as moléculas diatômicas contendo Fr, Ra e Ac que foram estudadas neste trabalho, pode-se dizer que, em geral, concordam bem com valores teóricos calculados a níveis mais altos de teoria [CASPT2 e CCSD(T)].
- O conjunto ATZP-DKH mostrou-se confiável e é uma boa opção em cálculos de polarizabilidades elétrica estáticas de sistemas moleculares

e, até onde sabemos, nossos resultados para Ra_2 e Ac_2 são únicos.

- A análise dos NBOs realizada neste trabalho usando o procedimento DKH2-B3LYP/TZP-DKH mostra que as ligações dos monóxidos de actinídeos têm caracteres covalente e iônico semelhantes. Para os átomos de actinídeos desses compostos, verifica-se que (i) as populações $5f$ aumentam de ThO até LrO, (ii) as populações $7s$ são em geral iguais a 2 ou 1, e (iii) as populações $6d$ em geral diminuem de ThO até AmO e de BkO até NoO, enquanto os valores máximos ocorrem para ThO e CmO.
- Agora, considerando os comprimentos de ligação DKH2-B3LYP/TZP-DKH dos monóxidos de actinídeos, nota-se que PaO apresenta o menor comprimento e que há um aumento de CfO até NoO, seguido por uma queda abrupta para LrO. As oscilações que ocorrem nos comprimentos de ligação ao longo da linha dos actinídeos podem ser entendidas através dos resultados da análise dos NBOs.
- Para ThO, CmO e LrO, as energias de dissociação DKH2-B3LYP/TZP-DKH apresentam valores máximos, enquanto para os outros monóxidos observa-se uma tendência decrescente ao longo da linha.
- Comparando com os resultados obtidos a níveis mais altos de teoria, o procedimento DKH2-B3LYP/ATZP-DKH mostrou-se confiável em cálculos de polarizabilidades de actinídeos.

Finalmente, pode-se notar que os conjuntos de bases desenvolvidos neste trabalho além de produzirem resultados acurados, para os monóxidos de actinídeos, eles têm tamanhos menores que os conjuntos SARC [77] e são compactos o suficiente para serem competitivos com o conjunto de bases de valência ECP relativístico usado na Ref. [54].

Aqui, vale a pena mencionar que durante o meu doutorado, participei de mais dois artigos científicos intitulados *Segmented all-electron basis sets*

of triple zeta quality for the lanthanides: Application to structure calculations of lanthanide monoxides [88] e Structural, electronic, electrical and magnetic properties of Rh_n ($1 \leq n \leq 13$) clusters [233].

Uma proposta para trabalhos futuros é estender este trabalho para os dióxidos de actinídeos (AnO_2), além de realizar os cálculos de outras propriedades como frequências vibracionais, energias de ionização, entalpia de dissociação e transições eletrônicas. Também podemos usar os conjuntos de bases segmentados para todos elétrons de qualidades DZ e TZ para estudar parâmetros geométricos, eletrônicos, magnéticos e de reatividade de aglomerados metálicos.

Os conjuntos de bases de qualidades DZ e TZ não relativístico e relativístico construídos pelo nosso grupo de pesquisa para os elementos de H até Lr podem ser encontrados em diferentes formatos nos sites <<http://qcgv.ufes.br/>> e <<https://www.basissetexchange.org>>.

Referências Bibliográficas

- 1 PYYKKO, P. Relativistic effects in structural chemistry. **Chem. Rev**, v. 88, n. 3, p. 563-594, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 41.
- 2 SALAHUB, D. R.; ZERNER, M. C. (Ed.). **The challenge of *d* and *f* electrons. Theory and computation**, v. 25, n. 6. ACS symposium series 394, Washington: Wiley Online Library, 1989. 624-624 p. Citado na página 13.
- 3 KALTSOYANNIS, N.; HAY, P. J.; LI, J.; BLAUDEAU, J.-P.; BURSTEN, B. E. Theoretical studies of the electronic structure of compounds of the actinide elements. In: MORSS, L. R.; EDELSTEIN, N. M.; FUGER, J. (Ed.). **The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. v. 3, cap. 17, p. 1893-2012. Citado na página 13.
- 4 DOLG, M. Effective core potentials. In: GROTENDORST, J. (Ed.). **Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry**. Julich: John von Neumann-Institut für Computing, 2000. v. 3. Citado na página 13.
- 5 FRENKING, G.; ANTES, I.; BÖHME, M.; DAPPRICH, S.; EHLERS, A. W.; JONAS, V.; NEUHAUS, A.; OTTO, M.; STEGMANN, R.; VELDKAMP, A.; VYBOISHCHIKOV, S. F. Pseudopotential calculations of transition metal compounds: Scope and limitations. **Rev. Comp. Chem**, p. 63-144, 2007. Citado na página 13.
- 6 GÜELL, M.; LUIS, J. M.; SOLÀ, M.; SWART, M. Importance of the basis set for the spin-state energetics of iron complexes. **J. Phys. Chem. A**, v. 112, n. 28, p. 6384-6391, 2008. Citado na página 13.
- 7 VYBOISHCHIKOV, S. F.; SIERRAALTA, A.; FRENKING, G. Topological analysis of electron density distribution taken from a pseudopotential calculation. **J. Comp. Chem**, v. 18, n. 3, p. 416-429, 1997. Citado na página 13.
- 8 CIRERA, J.; RUIZ, E. Exchange coupling in CuII GdIII dinuclear complexes: A theoretical perspective. **C. R. Chim**, v. 11, n. 10, p. 1227-1234, 2008. Citado na página 13.
- 9 CAO, X.; DOLG, M. Relativistic Pseudopotentials. In: LESZCZYNSKI, J. (Ed.). **Relativistic Methods for Chemists**. [S.l.]: Springer, 2010. p. 215-277. Citado na página 14.
- 10 PANTAZIS, D. A.; NEESE, F. All-electron scalar relativistic basis sets for the lanthanides. **J. Chem. Theory Comput**, v. 5, n. 9, p. 2229-2238, 2009. Citado na página 14.
- 11 DOUGLAS, M.; KROLL, N. M. Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium. **Ann. Phys**, v. 82, n. 1, p. 8-155, 1974. Citado 3 vezes nas páginas 14, 20 e 74.

- 12 HESS, B. A. Applicability of the no-pair equation with free-particle projection operators to atomic and molecular structure calculations. **Phys. Rev. A**, v. 32, n. 2, p. 756, 1985. Citado 3 vezes nas páginas 14, 20 e 74.
- 13 HESS, B. A. Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators. **Phys. Rev. A**, v. 33, n. 6, p. 3742, 1986. Citado 4 vezes nas páginas 14, 20, 44 e 74.
- 14 LENTHE, E. van; BAERENDS, E. J.; SNIJDERS, J. G. Relativistic total energy using regular approximations. **J. Chem. Phys.**, v. 101, n. 11, p. 9783-9792, 1994. Citado na página 14.
- 15 LENTHE, E. van; SNIJDERS, J. G.; BAERENDS, E. J. The zero-order regular approximation for relativistic effects: The effect of spin-orbit coupling in closed shell molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 105, n. 15, p. 6505-6516, 1996. Citado na página 14.
- 16 WÜLLEN, C. van. Molecular density functional calculations in the regular relativistic approximation: Method, application to coinage metal diatomics, hydrides, fluorides and chlorides, and comparison with first-order relativistic calculations. **J. Chem. Phys.**, v. 109, n. 2, p. 392-399, 1998. Citado na página 14.
- 17 JONG, W. A. de; HARRISON, R. J.; DIXON, D. A. Parallel Douglas-Kroll energy and gradients in NWChem: Estimating scalar relativistic effects using Douglas-Kroll contracted basis sets. **J. Chem. Phys.**, v. 114, n. 1, p. 48-53, 2001. Citado 4 vezes nas páginas 14, 20, 63 e 74.
- 18 KOGA, T.; TATEWAKI, H.; SHIMAZAKI, T. Chemically reliable uncontracted Gaussian-type basis sets for atoms H to Lr. **Chem. Phys. Lett.**, v. 328, n. 4, p. 473-482, 2000. Citado na página 14.
- 19 JORGE, F. E.; LIBRELON, P. R.; CANAL NETO, A. Adapted Gaussian basis sets for atoms Cs to Lr based on the generator coordinate Hartree-Fock method. **J. Comput. Chem.**, v. 19, n. 8, p. 858-865. Citado na página 14.
- 20 NAKAJIMA, T.; HIRAO, K. Accurate relativistic Gaussian basis sets determined by the third-order Douglas-Kroll approximation with a finite-nucleus model. **J. Chem. Phys.**, v. 116, n. 19, p. 8270-8275, 2002. Citado na página 14.
- 21 HAIDUKE, R. L. A.; MACEDO, L. G. M. de; SILVA, A. B. F. da. An accurate relativistic universal Gaussian basis set for hydrogen through nobelium without variational prolapse and to be used with both uniform sphere and Gaussian nucleus models. **J. Comput. Chem.**, v. 26, n. 9, p. 932-940, 2005. Citado na página 14.
- 22 ROOS, B. O.; LINDH, R.; MALMQVIST, P.-Å.; VERYAZOV, V.; WIDMARK, P.-O. New relativistic ANO basis sets for actinide atoms. **Chem. Phys. Lett.**, v. 409, n. 4-6, p. 295-299, 2005. Citado 6 vezes nas páginas 14, 16, 65, 66, 83 e 84.

- 23 ROOS, B. O.; VERYAZOV, V.; WIDMARK, P.-O. Relativistic atomic natural orbital type basis sets for the alkaline and alkaline-earth atoms applied to the ground-state potentials for the corresponding dimers. **Theor. Chem. Acc**, v. 111, n. 2, p. 345–351, 2004. Citado 7 vezes nas páginas 14, 63, 65, 66, 67, 68 e 84.
- 24 TE VELDE, G.; BICKELHAUPT, F. M.; BAERENDS, E. J.; GUERRA, C. F.; GISBERGEN, S. J. A. van; SNIJDERS, J. G.; ZIEGLER, T. Chemistry with ADF. **J. Comp. Chem**, v. 22, n. 9, p. 931–967, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 16.
- 25 MOULD, R. F. The discovery of radium in 1898 by Maria Sklodowska-Curie (1867–1934) and Pierre Curie (1859–1906) with commentary on their life and times. **Br. J. Radiol**, v. 71, n. 852, p. 1229–1254, 1998. Citado na página 14.
- 26 DEBIERNE, A. Sur un nouvel élément radioactif: l'actinium. **Compt. Rend. Acad. Sci**, v. 130, p. 906–908, 1900. Citado na página 15.
- 27 GEISEL, F. Über radium und radioactive stosse. **Ber. Dtsch. Chem. Ges**, v. 35, p. 3608, 1902. Citado na página 15.
- 28 ADLOFF, J. The centenary of a controversial discovery: Actinium. **Radi-ochim. Acta**, v. 88, n. 3–4, p. 123–128, 2000. Citado na página 15.
- 29 RAYNER-CANHAM, M.; RAYNER-CANHAM, G. Marguerite Perey: The Discoverer of Francium. In: LYKKNES, A.; TIGGELEN, B. V. (Ed.). **Women In Their Element: Selected Women's Contributions To The Periodic System**. [S.l.]: World Scientific, 2019. p. 341–349. Citado na página 15.
- 30 ADLOFF, J.-P.; KAUFFMAN, G. B. Francium (Atomic Number 87), the last discovered natural element. **Chem. Educ**, v. 10, n. 5, p. 387–394, 2005. Citado na página 15.
- 31 GRAY, T. **Elements: A Visual Exploration of Every Known Atom in the Universe**. New York: Black Dog & Leventhal, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- 32 KLAPROTH, M. H. Chemische untersuchung des uranits, einer neuentdeckten metallischen substanz. **Ann. Chem**, v. 2, p. 387–403, 1789. Citado na página 15.
- 33 BECQUEREL, H. On the rays emitted by phosphorescence. **Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci**, v. 122, p. 420–421, 1896. Citado na página 15.
- 34 BERZELIUS, J. Untersuchung eines neuen minerals und einer darin enthaltenen zuvor unbekanntem erde. **Ann. Physik**, v. 92, n. 7, p. 385–415, 1829. Citado na página 15.
- 35 SCHMIDT, G. C. Über die vom thorium und den thorverbindungen ausgehende strahlung. **Verh. Dtsch. Phys. Ges**, v. 17, p. 14–16, 1898. Citado na página 15.

- 36 BADASH, L. Radioactivity before the Curies. **Am. J. Phys**, v. 33, n. 2, p. 128-135, 1965. Citado na página 15.
- 37 SIME, R. L. The discovery of protactinium. **J. Chem. Educ**, v. 63, n. 8, p. 653, 1986. Citado na página 15.
- 38 CHEMEY, A. T.; ALBRECHT-SCHMITT, T. E. Evolution of the periodic table through the synthesis of new elements. **Radiochim. Acta**, v. 107, n. 9-11, p. 771-801, 2019. Citado na página 15.
- 39 MCMILLAN, E.; ABELSON, P. H. Radioactive element 93. **Phys. Rev**, v. 57, n. 12, p. 1185, 1940. Citado na página 15.
- 40 KENNEDY, J. W.; SEABORG, G. T.; SEGRÈ, E.; WAHL, A. C. Properties of 94(239). **Phys. Rev**, v. 70, p. 555-556, 1946. Citado na página 15.
- 41 THOMPSON, S.; GHIORSO, A.; SEABORG, G. Element 97. **Phys. Rev**, v. 77, n. 6, p. 838, 1950. Citado na página 15.
- 42 THOMPSON, S. G.; GHIORSO, A.; SEABORG, G. T. The new element Berkelium (Atomic Number 97). **Phys. Rev**, v. 80, n. 5, p. 781, 1950. Citado na página 15.
- 43 THOMPSON, S.; JR, K. S.; GHIORSO, A.; SEABORG, G. T. Element 98. **Phys. Rev**, v. 78, n. 3, p. 298, 1950. Citado na página 15.
- 44 THOMPSON, S. G.; JR, K. S.; GHIORSO, A.; SEABORG, G. T. The new element Californium (Atomic Number 98). **Phys. Rev**, v. 80, n. 5, p. 790, 1950. Citado na página 15.
- 45 THOMPSON, S. G.; GHIORSO, A.; HARVEY, B. G.; CHOPPIN, G. R. Transcurium isotopes produced in the neutron irradiation of plutonium. **Phys. Rev**, v. 93, p. 908-908, 1954. Citado na página 15.
- 46 CHOPPIN, G. R.; THOMPSON, S. G.; GHIORSO, A.; HARVEY, B. G. Nuclear properties of some isotopes of Californium, elements 99 and 100. **Phys. Rev**, v. 94, p. 1080-1081, 1954. Citado na página 15.
- 47 GHIORSO, A.; THOMPSON, S. G.; HIGGINS, G. H.; SEABORG, G. T.; STUDIER, M. H.; FIELDS, P. R.; FRIED, S. M.; DIAMOND, H.; MECH, J. F.; PYLE, G. L.; HUIZENGA, J. R.; HIRSCH, A.; MANNING, W. M.; BROWNE, C. I.; SMITH, H. L.; SPENCE, R. W. New elements Einsteinium and Fermium, Atomic Numbers 99 and 100. **Phys. Rev**, v. 99, p. 1048-1049, 1955. Citado na página 15.
- 48 GHIORSO, A.; HARVEY, B. G.; CHOPPIN, G. R.; THOMPSON, S. G.; SEABORG, G. T. New element Mendeleevium, Atomic Number 101. **Phys. Rev**, v. 98, p. 1518-1519, 1955. Citado na página 16.
- 49 ZAGER, B.; MILLER, M.; MIKHEEV, V.; POLIKANOV, S.; SUKHOV, A.; FLEROV, G.; CHELNOKOV, L. The properties of the isotope 102^{254} . **Sov. At. Energy**, v. 20, n. 3, p. 264-266, 1966. Citado na página 16.

- 50 DONETS, E.; SHCHEGOLEV, V.; ERMAKOV, V. The properties of the isotope 102^{254} . **Sov. At. Energy**, v. 20, n. 3, p. 257-263, 1966. Citado na página 16.
- 51 GHIORSO, A.; SIKKELAND, T.; LARSH, A. E.; LATIMER, R. M. New element, Lawrencium, Atomic Number 103. **Phys. Rev. Lett**, v. 6, p. 473-475, 1961. Citado na página 16.
- 52 SCHRECKENBACH, G.; SHAMOV, G. A. Theoretical actinide molecular science. **Acc. Chem. Res**, v. 43, n. 1, p. 19-29, 2010. Citado na página 16.
- 53 KOVÁCS, A.; KONINGS, R. J. M.; GIBSON, J. K.; INFANTE, I.; GAGLIARDI, L. Quantum chemical calculations and experimental investigations of molecular actinide oxides. **Chem. Rev**, v. 115, n. 4, p. 1725-1759, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 16, 76 e 78.
- 54 KOVÁCS, A.; POGÁNY, P.; KONINGS, R. J. M. Theoretical study of bond distances and dissociation energies of actinide oxides AnO and AnO₂. **Inorg. Chem**, v. 51, n. 8, p. 4841-4849, 2012. Citado 7 vezes nas páginas 16, 76, 78, 79, 80, 81 e 85.
- 55 MOSYAGIN, N. S.; ZAITSEVSKII, A. V.; SKRIPNIKOV, L. V.; TITOV, A. V. Generalized relativistic effective core potentials for actinides. **Int. J. Quant. Chem**, v. 116, n. 4, p. 301-315. Citado na página 16.
- 56 PETERSON, K. A. Correlation consistent basis sets for actinides. I. The Th and U atoms. **J. Chem. Phys**, v. 142, n. 7, p. 074105, 2015. Citado na página 16.
- 57 GIBSON, J. K. Role of atomic electronics in *f*-element bond formation: Bond energies of lanthanide and actinide oxide molecules. **J. Phys. Chem. A**, v. 107, n. 39, p. 7891-7899, 2003. Citado 3 vezes nas páginas 16, 81 e 82.
- 58 KIAS, F.; TALBI, F.; ELKECHAI, A.; BOUCEKKINE, A. CF bond breaking by bare actinide monocations in the gas phase: A relativistic DFT study. **Comput. Theor. Chem**, v. 1118, p. 133-143, 2017. Citado na página 16.
- 59 ZHONG, Y.-X.; GUO, Y.-R.; PAN, Q.-J. A theoretical probe of high-valence uranium and transuranium silylamides: Structural and redox properties. **Chem. Phys. Lett**, v. 646, p. 75-80, 2016. Citado na página 16.
- 60 KOVÁCS, A.; KONINGS, R. J. M.; SZIEBERTH, D.; KRÁMOS, B. Study of the An-Cl bond contraction in actinide trichlorides. **Struc. Chem**, v. 25, n. 3, p. 991-996, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 78.
- 61 WANG, D.; GUNSTEREN, W. F. van; CHAI, Z. Recent advances in computational actinoid chemistry. **Chem. Soc. Rev**, v. 41, p. 5836-5865, 2012. Citado na página 16.
- 62 BELKHIRI, L.; GUENNIC, B. L.; BOUCEKKINE, A. DFT investigations of the magnetic properties of actinide complexes. **Magnetochemistry**, v. 5, n. 1, p. 15, 2019. Citado na página 16.

- 63 VASILIU, M.; GIBSON, J. K.; PETERSON, K. A.; DIXON, D. A. Gas phase hydrolysis and oxo-exchange of actinide dioxide cations: Elucidating intrinsic chemistry from Protactinium to Einsteinium. **Chem. Eur. J.**, v. 25, n. 17, p. 4245-4254, 2019. Citado na página 16.
- 64 VETERE, V.; MALDIVI, P.; ROOS, B. O.; ADAMO, C. Covalent vs electrostatic interactions in rare earth systems: A comparative study of U(III), U(IV), and U(V) and Nd(III) bonding properties by DFT and CAS-PT2 approaches. **J. Phys. Chem. A**, v. 113, n. 52, p. 14760-14765, 2009. Citado na página 16.
- 65 HAYTON, T. W. Metal-ligand multiple bonding in uranium: Structure and reactivity. **Dalton Trans**, v. 39, n. 5, p. 1145-1158, 2010. Citado na página 16.
- 66 KIRKER, I.; KALTSOYANNIS, N. Does covalency really increase across the 5f series? A comparison of molecular orbital, natural population, spin and electron density analyses of AnCp₃ (An= Th-Cm; Cp= η^5 -C₅H₅). **Dalton Trans**, v. 40, n. 1, p. 124-131, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 77.
- 67 JONG, W. A. de; HARRISON, R. J.; NICHOLS, J. A.; DIXON, D. A. Fully relativistic correlated benchmark results for uranyl and a critical look at relativistic effective core potentials for uranium. **Theor. Chem. Acc**, v. 107, n. 1, p. 22-26, 2001. Citado na página 16.
- 68 LAIKOV, D.; USTYNYUK, Y. A. PRIRODA-04: A quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. **Russ. Chem. Bull**, v. 54, n. 3, p. 820-826, 2005. Citado na página 16.
- 69 FENG, R.; PETERSON, K. A. Correlation consistent basis sets for actinides. II. The atoms Ac and Np-Lr. **J. Chem. Phys**, v. 147, n. 8, p. 084108, 2017. Citado na página 16.
- 70 DYALL, K. G. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the actinides Ac-Lr. **Theor. Chem. Acc**, v. 117, n. 4, p. 491-500, 2007. Citado na página 16.
- 71 BOUFERGUENE, A.; FARES, M.; HOGGAN, P. E. STOP: A Slater-type orbital package for molecular electronic structure determination. **Int. J. Quant. Chem**, v. 57, n. 4, p. 801-810, 1996. Citado na página 16.
- 72 RICO, J. F.; LÓPEZ, R.; AGUADO, A.; EMA, I.; RAMÍREZ, G. Reference program for molecular calculations with slater-type orbitals. **J. Comput. Chem**, v. 19, n. 11, p. 1284-1293, 1998. Citado na página 16.
- 73 JENSEN, F. Atomic orbital basis sets. **Comput. Mol. Sci**, v. 3, n. 3, p. 273-295, 2013. Citado na página 17.
- 74 MCLEAN, A.; CHANDLER, G. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z = 11-18. **J. Chem. Phys**, v. 72, n. 10, p. 5639-5648, 1980. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 52.

- 75 WEIGEND, F.; FURCHE, F.; AHLRICHS, R. Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H-Kr. **J. Chem. Phys.**, v. 119, n. 24, p. 12753-12762, 2003. Citado na página 17.
- 76 JANSEN, G.; HESS, B. A. Revision of the Douglas-Kroll transformation. **Phys. Rev. A**, v. 39, n. 11, p. 6016, 1989. Citado 3 vezes nas páginas 17, 20 e 44.
- 77 PANTAZIS, D. A.; NEESE, F. All-electron scalar relativistic basis sets for the actinides. **J. Chem. Theory Comput**, v. 7, n. 3, p. 677-684, 2011. Citado 9 vezes nas páginas 17, 64, 65, 75, 76, 79, 80, 81 e 85.
- 78 CANAL NETO, A.; MUNIZ, E. P.; CENTODUCATTE, R.; JORGE, F. E. Gaussian basis sets for correlated wave functions. Hydrogen, helium, first- and second-row atoms. **J. Mol. Struct. (Theochem)**, v. 718, n. 1-3, p. 219-224, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 17, 60, 66 e 84.
- 79 CAMILETTI, G. G.; MACHADO, S. F.; JORGE, F. E. Gaussian basis set of double zeta quality for atoms K through Kr: Application in DFT calculations of molecular properties. **J. Comp. Chem**, v. 29, n. 14, p. 2434-2444, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 17, 60, 66 e 84.
- 80 BARROS, C. L.; OLIVEIRA, P. J. P. de; JORGE, F. E.; CANAL NETO, A.; CAMPOS, M. Gaussian basis set of double zeta quality for atoms Rb through Xe: Application in non-relativistic and relativistic calculations of atomic and molecular properties. **Mol. Phys**, v. 108, n. 15, p. 1965-1972, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 17, 60, 66 e 84.
- 81 BERRÊDO, R. C. de; JORGE, F. E. All-electron double zeta basis sets for platinum: Estimating scalar relativistic effects on platinum (II) anticancer drugs. **J. Mol. Struct. (Theochem)**, v. 961, n. 1-3, p. 107-112, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 17, 60, 66 e 84.
- 82 CANAL NETO, A.; JORGE, F. E. All-electron double zeta basis sets for the most fifth-row atoms: Application in DFT spectroscopic constant calculations. **Chem. Phys. Lett**, v. 582, p. 158-162, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 17, 60, 63, 66 e 84.
- 83 JORGE, F.; MARTINS, L.; FRANCO, M. All-electron double zeta basis sets for the lanthanides: Application in atomic and molecular property calculations. **Chem. Phys. Lett**, v. 643, p. 84-88, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 17, 60, 66 e 84.
- 84 BARBIERI, P. L.; FANTIN, P. A.; JORGE, F. E. Gaussian basis sets of triple and quadruple zeta valence quality for correlated wave functions. **Mol. Phys**, v. 104, n. 18, p. 2945-2954, 2006. Citado 8 vezes nas páginas 17, 60, 63, 64, 66, 71, 74 e 84.
- 85 MACHADO, S. F.; CAMILETTI, G. G.; NETO, A. C.; JORGE, F. E.; JORGE, R. S. Gaussian basis set of triple zeta valence quality for the atoms from K to Kr: Application in DFT and CCSD(T) calculations of molecular properties. **Mol. Phys**, v. 107, n. 16, p. 1713-1727, 2009. Citado 9 vezes nas páginas 17, 60, 63, 64, 65, 66, 71, 74 e 84.

- 86 CAMPOS, C. T.; JORGE, F. E. Triple zeta quality basis sets for atoms Rb through Xe: Application in CCSD(T) atomic and molecular property calculations. **Mol. Phys**, v. 111, n. 2, p. 167-173, 2013. Citado 9 vezes nas páginas 17, 60, 63, 64, 66, 71, 74, 75 e 84.
- 87 MARTINS, L. S. C.; JORGE, F. E.; MACHADO, S. F. All-electron segmented contraction basis sets of triple zeta valence quality for the fifth-row elements. **Mol. Phys**, v. 113, n. 22, p. 3578-3586, 2015. Citado 10 vezes nas páginas 17, 60, 63, 64, 66, 69, 71, 74, 75 e 84.
- 88 OLIVEIRA, A. Z. de; FERREIRA, I. B.; CAMPOS, C. T.; JORGE, F. E.; FANTIN, P. A. Segmented all-electron basis sets of triple zeta quality for the lanthanides: application to structure calculations of lanthanide monoxides. **J. Mol. Model**, v. 25, n. 2, p. 38, 2019. Citado 5 vezes nas páginas 17, 60, 66, 84 e 86.
- 89 FANTIN, P. A.; BARBIERI, P. L.; CANAL NETO, A.; JORGE, F. E. Augmented Gaussian basis sets of triple and quadruple zeta valence quality for the atoms H and from Li to Ar: Applications in HF, MP2, and DFT calculations of molecular dipole moment and dipole (hyper) polarizability. **J. Mol. Struct. (Theochem)**, v. 810, n. 1-3, p. 103-111, 2007. Citado 4 vezes nas páginas 17, 60, 66 e 84.
- 90 CAMILETTI, G. G.; CANAL NETO, A.; JORGE, F. E.; MACHADO, S. F. Augmented Gaussian basis sets of double and triple zeta valence qualities for the atoms K and Sc-Kr: Applications in HF, MP2, and DFT calculations of molecular electric properties. **J. Mol. Struct. (Theochem)**, v. 910, n. 1-3, p. 122-125, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 17, 60, 66 e 84.
- 91 MARTINS, L. S. C.; SOUZA, F. A. L. de; CEOLIN, G. A.; JORGE, F. E.; BERRÊDO, R. C. de; CAMPOS, C. T. Augmented Gaussian basis sets for the elements K, Sc-Kr, Rb, and Y-Xe: Application in HF, MP2, and DFT calculations of molecular electric properties. **Comput. Theor. Chem**, v. 1013, p. 62-69, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 17, 60, 66 e 84.
- 92 JORGE, F. E.; CANAL NETO, A.; CAMILETTI, G. G.; MACHADO, S. F. Contracted Gaussian basis sets for Douglas-Kroll-Hess calculations: Estimating scalar relativistic effects of some atomic and molecular properties. **J. Chem. Phys**, v. 130, n. 6, p. 064108, 2009. Citado 11 vezes nas páginas 17, 60, 65, 66, 68, 71, 75, 79, 80, 81 e 84.
- 93 ANTUŠEK, A.; ŠULKA, M. Ab initio calculations of NMR shielding of Sc^{3+} , Y^{3+} and La^{3+} ions in the water solution and ^{45}Sc , ^{89}Y , ^{138}La and ^{139}La nuclear magnetic dipole moments. **Chem. Phys. Lett**, v. 660, p. 127-131, 2016. Citado na página 17.
- 94 NOVIKOV, A. S.; IVANOV, D. M.; AVDONTCEVA, M. S.; KUKUSHKIN, V. Y. Diiodomethane as a halogen bond donor toward metal-bound halides. **Cryst. Eng. Comm**, v. 19, n. 18, p. 2517-2525, 2017. Citado na página 17.
- 95 GALEMBECK, S. E.; CARAMORI, G. F.; MISTURINI, A.; GARCIA, L. C.; ORENHA, R. P. Metal-ligand bonding situation in ruthenophanes containing

multibridged cyclophanes. **Organometallics**, v. 36, n. 18, p. 3465–3470, 2017. Citado na página 17.

96 JORGE, F. E.; MACEDO, L. G. de. Dipole (hyper) polarizabilities of neutral silver clusters. **Chin. Phys. B**, v. 25, n. 12, p. 123102, 2016. Citado na página 17.

97 CAMPOS, C. T.; OLIVEIRA, A. Z. de; FERREIRA, I. B.; JORGE, F. E.; MARTINS, L. S. C. Segmented all-electron Gaussian basis sets of double and triple zeta qualities for Fr, Ra, and Ac. **Chem. Phys. Lett**, v. 675, p. 1–5, 2017. Citado 11 vezes nas páginas 18, 60, 61, 63, 65, 67, 68, 69, 74, 75 e 84.

98 OLIVEIRA, A. Z. de; CAMPOS, C. T.; JORGE, F. E.; FERREIRA, I. B.; FANTIN, P. A. All-electron triple zeta basis sets for the actinides. **Comput. Theor. Chem**, v. 1135, p. 28–33, 2018. Citado 9 vezes nas páginas 18, 71, 73, 76, 78, 79, 80, 81 e 84.

99 LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 7. ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2013. Citado 10 vezes nas páginas 20, 21, 23, 24, 26, 33, 34, 38, 52 e 53.

100 MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. **Phys. Rev**, v. 46, n. 7, p. 618–622, 1934. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 31.

101 REIHER, M.; WOLF, A. Exact decoupling of the Dirac Hamiltonian. I. General theory. **J. Chem. Phys**, v. 121, n. 5, p. 2037–2047, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 20, 45 e 46.

102 BARYSZ, M.; SADLEJ, A. J. Two-component methods of relativistic quantum chemistry: from the Douglas–Kroll approximation to the exact two-component formalism. **J. Mol. Struct. (Theochem)**, v. 573, n. 1–3, p. 181–200, 2001. Citado na página 20.

103 HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. **Math. Proc. Camb. Philos. Soc**, v. 24, p. 89–132, 1928. Citado na página 21.

104 PRASAD, R. K. **Quantum Chemistry**. 4. ed. Daryaganj, ND: New Age Science, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 24.

105 FOCK, V. Bemerkung zum virialsatz. **Z. Phys**, v. 63, n. 11–12, p. 855–858, 1930. Citado na página 23.

106 SLATER, J. C. Note on Hartree’s method. **Phys. Rev**, v. 35, n. 2, p. 210, 1930. Citado na página 23.

107 POPLE, J.; NESBET, R. Self-consistent orbitals for radicals. **J. Chem. Phys**, v. 22, n. 3, p. 571–572, 1954. Citado na página 24.

108 ROOHTAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Rev. Mod. Phys**, v. 23, n. 2, p. 69, 1951. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 28.

- 109 ROTHHAAN, C. Self-consistent field theory for open shells of electronic systems. **Rev. Mod. Phys**, v. 32, n. 2, p. 179, 1960. Citado na página 24.
- 110 SCHAEFER, H. F. **Applications of Electronic Structure Theory**. New York, NY: Springer Science, 1977. v. 4. Citado na página 26.
- 111 LOWE, J. P.; PETERSON, K. **Quantum Chemistry**. 3. ed. Oxford: Academic Press, 2005. Citado na página 26.
- 112 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. Mineola, New York: Dover Publications, 1989. Citado 3 vezes nas páginas 30, 34 e 35.
- 113 BINKLEY, J.; POPLE, J. Møller-Plesset theory for atomic ground state energies. **Int. J. Quant. Chem**, v. 9, n. 2, p. 229-236, 1975. Citado na página 31.
- 114 BARTLETT, R. J. Many-body perturbation theory and coupled cluster theory for electron correlation in molecules. **Annu. Rev. Phys. Chem**, v. 32, n. 1, p. 359-401, 1981. Citado na página 31.
- 115 ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular Quantum Mechanics**. Oxford: Oxford University Press, 2011. Citado na página 34.
- 116 DREIZLER, R. M.; ENGEL, E. **Density Functional Theory**. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. Citado na página 36.
- 117 ANDZELM, J.; WIMMER, E. DGauss - A density functional method for molecular and electronic structure calculations in the 1990s. **Phys. B: Condens. Matter**, v. 172, n. 1, p. 307-317, 1991. Citado na página 36.
- 118 TOM, Z. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. **Chem. Rev**, v. 91, n. 5, p. 651-667, 1991. Citado na página 36.
- 119 LUNDQVIST, S.; MARCH, N. H. **Theory of the Inhomogeneous Electron Gas**. New York: Springer Science, 1983. Citado na página 36.
- 120 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev**, v. 136, p. B864-B871, 1964. Citado na página 36.
- 121 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev**, v. 140, p. A1133-A1138, 1965. Citado na página 37.
- 122 PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Phys. Rev. B**, v. 33, p. 8800-8802, 1986. Citado na página 39.
- 123 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, v. 38, p. 3098-3100, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 64.

- 124 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B**, v. 37, p. 785-789, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 75.
- 125 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Phys. Rev. B**, v. 23, p. 5048-5079, 1981. Citado na página 40.
- 126 PERDEW, J. P.; ZIESCHE, P.; ESCHRIG, H. **Electronic Structure of Solids '91: Proceedings of the 75th WE-Heraeus-Seminar**. Berlin: Akademie Verlag, 1991. v. 17. Citado na página 40.
- 127 LEWARS, E. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2003. Citado na página 40.
- 128 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **J. Chem. Phys**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993. Citado 3 vezes nas páginas 40, 64 e 75.
- 129 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. **Can. J. Phys**, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980. Citado na página 40.
- 130 YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chem. Phys. Lett**, v. 393, n. 1-3, p. 51-57, 2004. Citado na página 40.
- 131 HIRAO, K.; TSUNEDA, T.; YANAGISAWA, S.; YANAI, T.; TAWADA, Y. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. **J. Chem. Phys**, v. 120, n. 18, p. 8425-8433, 2004. Citado na página 41.
- 132 EVANS, W. J.; HANUSA, T. P. **The Heaviest Metals: Science and Technology of the Actinides and Beyond**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2019. Citado na página 41.
- 133 NAKAJIMA, T.; HIRAO, K. The Douglas-Kroll-Hess approach. **Chem. Rev**, v. 112, n. 1, p. 385-402, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 41, 42 e 45.
- 134 VISSCHER, L.; VISSER, O.; AERTS, P. J.; MERENGA, H.; NIEUWPORT, W. Relativistic quantum chemistry: The MOLDIR program package. **Comput. Phys. Commun**, v. 81, n. 1-2, p. 120-144, 1994. Citado na página 42.
- 135 YANAI, T.; IIKURA, H.; NAKAJIMA, T.; ISHIKAWA, Y.; HIRAO, K. A new implementation of four-component relativistic density functional method for heavy-atom polyatomic systems. **J. Chem. Phys**, v. 115, n. 18, p. 8267-8273, 2001. Citado na página 42.
- 136 GRANT, I. P.; QUINEY, H. M. Application of relativistic theories and quantum electrodynamics to chemical problems. **Int. J. Quant. Chem**, v. 80, n. 3, p. 283-297, 2000. Citado na página 42.

- 137 FOLDY, L. L.; WOUTHUYSEN, S. A. On the Dirac theory of spin $1/2$ particles and its non-relativistic limit. **Phys. Rev**, v. 78, n. 1, p. 29, 1950. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 43.
- 138 BRUMMELHUIS, R.; SIEDENTOP, H.; STOCKMEYER, E. The ground-state energy of relativistic one-electron atoms according to Jansen and Hess. **Doc. Math**, v. 7, p. 167-182, 2002. Citado 3 vezes nas páginas 45, 64 e 75.
- 139 SCHWERDTFEGER, P.; MCFEATERS, J. S.; STEPHENS, R. L.; LIDDELL, M. J.; DOLG, M.; HESS, B. A. Can AuF be synthesized? A theoretical study using relativistic configuration interaction and plasma modeling techniques. **Chem. Phys. Lett**, v. 218, n. 4, p. 362-366, 1994. Citado na página 45.
- 140 KUNZ, C. F. Ab initio study of the individual interaction energy components in the ground state of the mercury dimer. **Mol. Phys**, v. 89, n. 1, p. 139-156, 1996. Citado na página 45.
- 141 KELLÖ, V.; SADLEJ, A. J.; HESS, B. A. Relativistic effects on electric properties of many-electron systems in spin-averaged Douglas-Kroll and Pauli approximations. **J. Chem. Phys**, v. 105, n. 5, p. 1995-2003, 1996. Citado na página 45.
- 142 KNAPPE, P.; RÖSCH, N. Relativistic linear combination of Gaussian-type orbitals density functional method based on a two-component formalism with external field projectors. **J. Chem. Phys**, v. 92, n. 2, p. 1153-1162, 1990. Citado na página 45.
- 143 WOLF, A.; REIHER, M.; HESS, B. A. Two-component methods and the generalised Douglas-Kroll transformation. In: SCHWERDTFEGER, P. (Ed.). **Theoretical and Computational Chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2002. v. 11, p. 622-663. Citado na página 45.
- 144 Roothaan, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Rev. Mod. Phys**, v. 23, p. 69-89, 1951. Citado na página 48.
- 145 EYRING, H.; WALTER, J.; KIMBALL, G. E. **Quantum Chemistry**. New York: Wiley, 1944. v. 64. Citado na página 49.
- 146 WANG, Z. X.; GUO, D. R. **Special Functions**. Singapore: World Scientific, 1989. Citado na página 49.
- 147 SLATER, J. C. Atomic shielding constants. **Phys. Rev**, v. 36, p. 57-64, 1930. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 50.
- 148 BAGUS, P. S.; GILBERT, T. L.; Roothaan, C. C. J. Hartree-Fock wavefunctions of nominal accuracy for he through Rb^+ calculated by the expansion method. **J. Chem. Phys**, v. 56, n. 10, p. 5195-5196, 1972. Citado na página 50.
- 149 CLEMENTI, E.; ROETTI, C. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z \leq 54$. **At. Data Nucl. Data Tables**, v. 14, n. 3-4, p. 177-478, 1974. Citado na página 50.

- 150 BOYS, S. F. Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. **Proc. R. Soc. A**, v. 200, n. 1063, p. 542-554, 1950. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 51.
- 151 MCWEENY, R. Gaussian approximations, to wave functions. **Nature**, v. 166, p. 21-22, 1950. Citado na página 50.
- 152 HUZINAGA, S. Gaussian-type functions for polyatomic systems. I. **J. Chem. Phys**, v. 42, n. 4, p. 1293-1302, 1965. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 51.
- 153 JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013. Citado na página 51.
- 154 SHAVITT, I. The Gaussian Function in Calculations of Statistical Mechanics and Quantum Mechanics. In: ALDER, B.; FERNBACH, S.; ROTENBERG, M. (Ed.). **Methods in Computational Physics: Advances in Research and Applications**. New York: Academic Press, 1963. v. 2, p. 1-45. Citado na página 51.
- 155 DAVIDSON, E. R. Comment on "Comment on Dunning's correlation-consistent basis sets". **Chem. Phys. Lett**, v. 260, n. 3-4, p. 514-518, 1996. Citado na página 51.
- 156 HEHRE, W. J.; STEWART, R. F.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of Gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals. **J. Chem. Phys**, v. 51, n. 6, p. 2657-2664, 1969. Citado na página 51.
- 157 DUNNING JR, T. H. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. I. Contraction of (*9s5p*) atomic basis sets for the first-row atoms. **J. Chem. Phys**, v. 53, n. 7, p. 2823-2833, 1970. Citado na página 51.
- 158 RAFFENETTI, R. C. General contraction of Gaussian atomic orbitals: Core, valence, polarization, and diffuse basis sets; Molecular integral evaluation. **J. Chem. Phys**, v. 58, n. 10, p. 4452-4458, 1973. Citado na página 51.
- 159 JENSEN, F. Contracted basis sets for density functional calculations: Segmented versus general contraction. **J. Chem. Phys**, v. 122, n. 7, p. 074111, 2005. Citado na página 51.
- 160 YOUNG, D. **Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems**. New York: John Wiley & Sons, 2001. Citado na página 51.
- 161 JENSEN, F. Unifying general and segmented contracted basis sets. Segmented polarization consistent basis sets. **J. Chem. Theory Comput**, v. 10, n. 3, p. 1074-1085, 2014. Citado na página 51.
- 162 NORO, T.; SEKIYA, M.; OSANAI, Y.; KOGA, T.; MATSUYAMA, H. Relativistic correlating basis sets for actinide atoms from ^{90}Th to ^{103}Lr . **J. Comp. Chem**, v. 28, n. 16, p. 2511-2516, 2007. Citado na página 51.

- 163 SUTHERS, R.; LINNETT, J. On the use of minimal basis sets of Gaussian-type orbitals. **Chem. Phys. Lett**, v. 29, n. 4, p. 589-593, 1974. Citado na página 52.
- 164 DAVIDSON, E. R.; FELLER, D. Basis set selection for molecular calculations. **Chem. Rev**, v. 86, n. 4, p. 681-696, 1986. Citado na página 52.
- 165 DUNNING JR, T.; HAY, P. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. In: SCHAEFER III, H. (Ed.). **Methods of Electronic Structure Theory**. New York: Plenum, 1977. v. 3, p. 1-28. Citado na página 52.
- 166 KRISHNAN, R.; BINKLEY, J. S.; SEEGER, R.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. **J. Chem. Phys**, v. 72, n. 1, p. 650-654, 1980. Citado na página 52.
- 167 BLAUDEAU, J.-P.; MCGRATH, M. P.; CURTISS, L. A.; RADOM, L. Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca. **J. Chem. Phys**, v. 107, n. 13, p. 5016-5021, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 53.
- 168 WACHTERS, A. J. Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms. **J. Chem. Phys**, v. 52, n. 3, p. 1033-1036, 1970. Citado na página 52.
- 169 HAY, P. J. Gaussian basis sets for molecular calculations. The representation of 3d orbitals in transition-metal atoms. **J. Chem. Phys**, v. 66, n. 10, p. 4377-4384, 1977. Citado na página 52.
- 170 RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G. W. Highly correlated systems. Excitation energies of first row transition metals Sc-Cu. **J. Chem. Phys**, v. 91, n. 2, p. 1062-1065, 1989. Citado na página 52.
- 171 JR, R. B.; CURTISS, L. Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga-Kr. **J. Comput. Chem**, v. 11, n. 10, p. 1206-1216, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 53.
- 172 MCGRATH, M. P.; RADOM, L. Extension of Gaussian-1 (G1) theory to bromine-containing molecules. **J. Chem. Phys**, v. 94, n. 1, p. 511-516, 1991. Citado na página 52.
- 173 CURTISS, L. A.; MCGRATH, M. P.; BLAUDEAU, J.-P.; DAVIS, N. E.; JR, R. C. B.; RADOM, L. Extension of Gaussian-2 theory to molecules containing third-row atoms Ga-Kr. **J. Chem. Phys**, v. 103, n. 14, p. 6104-6113, 1995. Citado na página 52.
- 174 FORESMAN, J. B.; FRISCH, A. **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian**. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 1996. Citado 3 vezes nas páginas 52, 54 e 55.
- 175 THIEL, W. Semiempirical methods: Current status and perspectives. **Tetrahedron**, v. 44, n. 24, p. 7393-7408, 1988. Citado na página 53.

- 176 BINKLEY, J. S.; POPLE, J. A.; HEHRE, W. J. Self-consistent molecular orbital methods. XXI. Small split-valence basis sets for first-row elements. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 102, n. 3, p. 939-947, 1980. Citado na página 53.
- 177 GORDON, M. S.; BINKLEY, J. S.; POPLE, J. A.; PIETRO, W. J.; HEHRE, W. J. Self-consistent molecular-orbital methods. XXII. Small split-valence basis sets for second-row elements. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 104, n. 10, p. 2797-2803, 1982. Citado na página 53.
- 178 PIETRO, W. J.; FRANCL, M. M.; HEHRE, W. J.; DEFREES, D. J.; POPLE, J. A.; BINKLEY, J. S. Self-consistent molecular orbital methods. XXIV. Supplemented small split-valence basis sets for second-row elements. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 104, n. 19, p. 5039-5048, 1982. Citado na página 53.
- 179 DOBBS, K.; HEHRE, W. Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds IV. Extended basis sets for third- and fourth-row, main-group elements. **J. Comput. Chem.**, v. 7, n. 3, p. 359-378, 1986. Citado na página 53.
- 180 DOBBS, K.; HEHRE, W. Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds. XI. Extended basis sets for second-row transition metals. **J. Comput. Chem.**, v. 8, n. 6, p. 880-893, 1987. Citado na página 53.
- 181 DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 54, n. 2, p. 724-728, 1971. Citado na página 53.
- 182 HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. Selfconsistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 56, n. 5, p. 2257-2261, 1972. Citado na página 53.
- 183 HARIHARAN, P. C.; POPLE, J. A. Accuracy of AH equilibrium geometries by single determinant molecular orbital theory. **Mol. Phys.**, v. 27, n. 1, p. 209-214, 1974. Citado na página 53.
- 184 GORDON, M. S. The isomers of silacyclopropane. **Chem. Phys. Lett.**, v. 76, n. 1, p. 163-168, 1980. Citado na página 53.
- 185 HARIHARAN, P. C.; POPLE, J. A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. **Theor. Chim. Acta**, v. 28, n. 3, p. 213-222, 1973. Citado na página 53.
- 186 FRANCL, M. M.; PIETRO, W. J.; HEHRE, W. J.; BINKLEY, J. S.; GORDON, M. S.; DEFREES, D. J.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. **J. Chem. Phys.**, v. 77, n. 7, p. 3654-3665, 1982. Citado na página 53.
- 187 RASSOLOV, V. A.; POPLE, J. A.; RATNER, M. A.; WINDUS, T. L. 6-31G* basis set for atoms K through Zn. **J. Chem. Phys.**, v. 109, n. 4, p. 1223-1229, 1998. Citado na página 53.

- 188 RASSOLOV, V. A.; RATNER, M. A.; POPLE, J. A.; REDFERN, P. C.; CURTISS, L. A. 6-31G* basis set for third-row atoms. **J. Comput. Phys.**, v. 22, n. 9, p. 976-984, 2001. Citado na página 53.
- 189 PANSINI, F.; CANAL NETO, A.; CAMPOS, M. de; AQUINO, R. de. Effects of all-electron basis sets and the scalar relativistic corrections in the structure and electronic properties of niobium clusters. **J. Phys. Chem. A**, v. 121, n. 30, p. 5728-5734, 2017. Citado na página 55.
- 190 SCHWERDTFEGGER, P.; NAGLE, J. K. 2018 table of static dipole polarizabilities of the neutral elements in the periodic table. **Mol. Phys.**, v. 117, n. 9-12, p. 1200-1225, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 83.
- 191 DALGARNO, A. Atomic polarizabilities and shielding factors. **Adv. Phys.**, v. 11, n. 44, p. 281-315, 1962. Citado na página 55.
- 192 BONIN, K. D.; KRESIN, V. V. **Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules, and Clusters**. [S.l.]: World Scientific, 1997. Citado na página 55.
- 193 MITROY, J. a.; SAFRONOVA, M. S.; CLARK, C. W. Theory and applications of atomic and ionic polarizabilities. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 43, n. 20, p. 202001, 2010. Citado na página 55.
- 194 GOULD, H.; MILLER, T. M. Recent developments in the measurement of static electric dipole polarizabilities. **Adv. At. Mol. Phys.**, v. 51, p. 343-361, 2005. Citado na página 55.
- 195 MOHALLEM, J. R.; DREIZLER, R. M.; TRSIC, M. A Griffin-Hill-Wheeler version of the Hartree-Fock equations. **Int. J. Quant. Chem.**, v. 30, n. S20, p. 45-55, 1986. Citado na página 56.
- 196 SILVA, A. da; TRSIC, M. Gaussian- and Slater-type bases for ground and certain low-lying excited states of positive and negative ions of the atoms H through Xe based on the generator coordinate Hartree-Fock method. **Can. J. Chem.**, v. 74, n. 8, p. 1526-1534, 1996. Citado na página 56.
- 197 JORGE, F. E.; MUNIZ, E. P. Accurate adapted Gaussian basis sets for the atoms from H through Xe. **Int. J. Quant. Chem.**, v. 71, n. 4, p. 307-312, 1999. Citado na página 56.
- 198 JORGE, F. E.; MARTINS, R. F. Accurate universal basis set for H through Xe for Hartree-Fock calculations. **Chem. Phys.**, v. 233, n. 1, p. 1-7, 1998. Citado na página 56.
- 199 JORGE, F. E.; FANTIN, P. A. A universal basis set for cations and anions generated with the generator coordinate Hartree-Fock method. **Chem. Phys.**, v. 249, n. 2, p. 105-111, 1999. Citado na página 56.
- 200 JORGE, F. E.; FRANCO, M. L. A universal Gaussian basis set for positive and negative ions from H through Xe. **Chem. Phys.**, v. 253, n. 1, p. 21-26, 2000. Citado na página 56.

- 201 JORGE, F. E.; HOSN, H. M. A. Gaussian basis sets for isoelectronic series of the atoms He to Ne. **Chem. Phys**, v. 264, n. 3, p. 255-265, 2001. Citado na página 56.
- 202 HILL, D.; WHEELER, J. The method of generator coordinates. **Phys. Rev**, v. 89, p. 1103, 1953. Citado na página 56.
- 203 GRIFFIN, J. J.; WHEELER, J. A. Collective motions in nuclei by the method of generator coordinates. **Phys. Rev**, v. 108, n. 2, p. 311, 1957. Citado na página 56.
- 204 JORGE, F. E.; CASTRO, E. V. R. de. Improved generator coordinate Hartree-Fock method: Application to first-row atoms. **Chem. Phys. Lett**, v. 302, n. 5-6, p. 454-460, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 57, 60 e 71.
- 205 CLEMENTI, E. **Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTECC™-89**. 1. ed. Leiden: Springer Netherlands, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 61 e 72.
- 206 KOGA, T.; WATANABE, S.; THAKKAR, A. J. Numerical Hartree-Fock results for atoms Cs through Lr. **Int. J. Quant. Chem**, v. 54, n. 4, p. 261-263, 1995. Citado 3 vezes nas páginas 61, 62 e 73.
- 207 FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09 Revision B.01**. 2009. Gaussian Inc. Wallingford, CT. Citado 4 vezes nas páginas 62, 64, 73 e 75.
- 208 VOSKO, S.; LAGOWSKI, J. B.; MAYER, I. Prediction of stable Sr^- , Ba^- , and Ra^- from density-functional theory. **Phys. Rev. A**, v. 39, n. 1, p. 446, 1989. Citado na página 63.
- 209 ARNOLD, E.; BORCHERS, W.; DUONG, H.; JUNCAR, P.; LERMÉ, J.; LIEVENS, P.; NEU, W.; NEUGART, R.; PELLARIN, M.; PINARD, J. et al. Optical laser spectroscopy and hyperfine structure investigation of the 10^2s , 11^2s , 8^2d , and 9^2d excited levels in francium. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys**, v. 23, n. 20, p. 3511, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 84.
- 210 ARMSTRONG, J.; WYNNE, J.; TOMKINS, F. Bound, $7\text{snp } ^1\text{P}_1^0$ series in Ra I: Measurements and predictions. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys**, v. 13, n. 5, p. L133, 1980. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 84.
- 211 ROSSNAGEL, J.; RAEDER, S.; HAKIMI, A.; FERRER, R.; TRAUTMANN, N.; WENDT, K. Determination of the first ionization potential of actinium. **Phys. Rev. A**, v. 85, n. 1, p. 012525, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 84.
- 212 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theor. Chem. Acc**, v. 120, n. 1-3, p. 215-241, 2008. Citado na página 66.
- 213 PEVERATI, R.; TRUHLAR, D. G. Improving the accuracy of hybrid meta-GGA density functionals by range separation. **J. Phys. Chem. Lett**, v. 2, n. 21, p. 2810-2817, 2011. Citado na página 66.

- 214 ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **J. Chem. Phys**, v. 110, n. 13, p. 6158-6170, 1999. Citado na página 66.
- 215 ROOS, B. O.; MALMQVIST, P.; GAGLIARDI, L. Exploring the actinide-actinide bond: Theoretical studies of the chemical bond in Ac₂, Th₂, Pa₂, and U₂. **J. Am. Chem. Soc**, v. 128, n. 51, p. 17000-17006, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 68.
- 216 LIM, I. S.; SCHWERDTFEGER, P.; SÖHNEL, T.; STOLL, H. Ground-state properties and static dipole polarizabilities of the alkali dimers from K₂ⁿ to Fr₂ⁿ (n = 0, +1) from scalar relativistic pseudopotential coupled cluster and density functional studies. **J. Chem. Phys**, v. 122, n. 13, p. 134307, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 67, 69 e 70.
- 217 KÜCHLE, W.; DOLG, M.; STOLL, H. Ab initio study of the lanthanide and actinide contraction. **J. Phys. Chem. A**, v. 101, n. 38, p. 7128-7133, 1997. Citado na página 68.
- 218 HONG, G.; DOLG, M.; LI, L. A comparison of scalar-relativistic ZORA and DKH density functional schemes: Monohydrides, monoxides and monofluorides of La, Lu, Ac and Lr. **Chem. Phys. Lett**, v. 334, n. 4, p. 396-402, 2001. Citado na página 68.
- 219 TARNOVSKY, V.; BUNIMOVICZ, M.; VUŠKOVIĆ, L.; STUMPF, B.; BEDERSON, B. Measurements of the dc electric dipole polarizabilities of the alkali dimer molecules, homonuclear and heteronuclear. **J. Chem. Phys**, v. 98, n. 5, p. 3894-3904, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 70.
- 220 MARTINS, L. S. C.; JORGE, F. E.; FRANCO, M. L.; FERREIRA, I. B. All-electron Gaussian basis sets of double zeta quality for the actinides. **J. Chem. Phys**, v. 145, n. 24, p. 244113, 2016. Citado na página 76.
- 221 WIBERG, K. B. Application of the Pople-Santry-Segal CNDO method to the cyclopropylcarbanyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane. **Tetrahedron**, v. 24, n. 3, p. 1083-1096, 1968. Citado na página 76.
- 222 REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. **Chem. Rev**, v. 88, n. 6, p. 899-926, 1988. Citado na página 76.
- 223 KOVÁCS, A.; KONINGS, R. J.; RAAB, J.; GAGLIARDI, L. A theoretical study of AmO_n and CmO_n (n = 1, 2). **Phys. Chem. Chem. Phys**, v. 10, n. 8, p. 1114-1117, 2008. Citado na página 78.
- 224 AVERKIEV, B. B.; MANTINA, M.; VALERO, R.; INFANTE, I.; KOVÁCS, A.; TRUHLAR, D. G.; GAGLIARDI, L. How accurate are electronic structure methods for actinoid chemistry? **Theor. Chem. Acc**, v. 129, n. 3-5, p. 657-666, 2011. Citado na página 78.
- 225 INFANTE, I.; KOVÁCS, A.; MACCHIA, G. L.; SHAHI, A. R. M.; GIBSON, J. K.; GAGLIARDI, L. Ionization energies for the actinide mono- and dioxides

series, from Th to Cm: Theory versus experiment. **J. Phys. Chem. A**, v. 114, n. 19, p. 6007–6015, 2010. Citado na página 78.

226 KOVÁCS, A.; KONINGS, R. J. Computed vibrational frequencies of actinide oxides $\text{AnO}^{0/+2+}$ and $\text{AnO}_2^{0/+2+}$ (An= Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm). **J. Phys. Chem. A**, v. 115, n. 24, p. 6646–6656, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 78 e 79.

227 DEWBERRY, C. T.; ETCHISON, K. C.; COOKE, S. A. The pure rotational spectrum of the actinide-containing compound thorium monoxide. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 9, n. 35, p. 4895–4897, 2007. Citado na página 78.

228 KALEDIN, L. A.; MCCORD, J. E.; HEAVEN, M. C. Laser Spectroscopy of UO: Characterization and Assignment of States in the 0- to 3- eV Range, with a Comparison to the Electronic Structure of ThO. **J. Mol. Spectrosc.**, v. 164, n. 1, p. 27–65, 1994. Citado na página 78.

229 BOYS, S. F.; BERNARDI, F. d. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. **Mol. Phys.**, v. 19, n. 4, p. 553–566, 1970. Citado na página 80.

230 HAIRE, R. High-temperature vaporization of transplutonium oxides. **J. Alloys Compd.**, v. 213, p. 185–190, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 81 e 82.

231 KONINGS, R. J. M.; MORSS, L. R.; FUGER, J. Thermodynamic Properties of Actinides and Actinide Compounds. In: MORSS, L. R.; EDELSTEIN, N. M.; FUGER, J. (Ed.). **The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. p. 2113–2224. Citado na página 82.

232 THIERFELDER, C.; SCHWERDTFEGGER, P. Effect of relativity and electron correlation in static dipole polarizabilities of ytterbium and nobelium. **Phys. Rev. A**, v. 79, n. 3, p. 032512, 2009. Citado na página 83.

233 OLIVEIRA, A. Z. de; JORGE, F. E. Structural, electronic, electrical and magnetic properties of Rh_n ($1 \leq n \leq 13$) clusters. Submetido para publicação. 2019. Citado na página 86.