

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

IGOR BADKE FERREIRA

**Conjuntos de Bases Gaussianas Segmentados para  
Todos os Elétrons para He, Ca, Sr, Ba e Lantanídeos**

VITÓRIA-ES

2019

IGOR BADKE FERREIRA

# **Conjuntos de Bases Gaussianas Segmentados para Todos os Elétrons para He, Ca, Sr, Ba e Lantanídeos**

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Física do Centro de Ciências exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutorado em Física, na área de concentração em Física Atômica e Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Elias Jorge

VITÓRIA-ES

2019

## **Agradecimentos**

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. Francisco Elias Jorge pela oportunidade para realizar este trabalho.

À minha colega de grupo de pesquisa Amanda, que ajudou imensamente na realização deste trabalho

Ao Prof. Dr. Antônio Canal por me ajudar nas dúvidas conceituais.

À minha esposa Priscila pelas correções do texto.

Aos meus pais Lourdes e Walnório pelo amor, carinho e apoio para desenvolver todas as minhas potencialidades.

Ao José Carlos pela conversa, pelo apoio e total atenção para realizar os serviços burocráticos da secretária da Pós-Graduação.

# Sumário

<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de Abreviaturas .....</b>	<b>viii</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>ix</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>x</b>
<b>1 Introdução .....</b>	<b>11</b>
<b>2 Métodos Teóricos.....</b>	<b>16</b>
2.1 Introdução.....	16
2.2 Campo Autoconsistente.....	17
2.3 Método Hartree Fock.....	17
2.4 Cálculos Hartree-Fock Restrito e Não Restrito .....	22
2.5 Equações de Roothaan.....	23
2.6 Correlação Eletrônica .....	26
2.7 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset.....	27
2.8 Teoria do Funcional da Densidade.....	29
2.9 Transformação Douglas-Kroll .....	34
<b>3 Funções de Base e Conjuntos de Bases .....</b>	<b>39</b>
3.1 Introdução.....	39
3.2 Funções Tipo Slater.....	39
3.3 Funções Tipo Gaussianas .....	40

3.4	Gaussianas Contraídas.....	41
3.5	Base Mínima.....	42
3.6	Conjuntos de Bases Dupla Zeta e Estendido .....	42
3.7	Bases de Valência Separada .....	43
3.8	Funções de Polarização .....	43
3.9	Funções Difusas .....	44
3.10	Bases Iguamente Temperadas .....	44
3.11	Bases Bem Temperadas .....	45
3.12	Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorada .....	46
<b>4</b>	<b>Conjuntos de Bases Aumentados para Todos os Elétrons para He, Ca, Sr, Ba e Lantanídeos Aplicados a Cálculos de Propriedades Atômica e Molecular .....</b>	<b>47</b>
4.1	Introdução.....	47
4.2	Conjuntos de Bases Aumentados.....	47
4.3	Resultados e Discussão.....	48
4.3.1	CaH.....	48
4.3.2	SrH.....	50
4.3.3	BaH.....	51
4.3.4	Polarizabilidade .....	53
<b>5</b>	<b>Conjuntos de Bases Gaussianas Segmentados para Todos os Elétrons de Qualidade Tripla Zeta de Valência para os Lantanídeos: Aplicação em Cálculos de Estruturas de Monóxidos de Lantanídeos.....</b>	<b>55</b>

5.1	Introdução.....	55
5.2	Determinação dos Conjuntos de Bases .....	55
5.2.1	Conjunto de Bases TZ para Ce-Lu .....	55
5.2.2	Conjunto de Bases TZP para Ce-Lu .....	56
5.2.3	Conjunto de Bases ATZP para Ce-Lu .....	56
5.2.4	Conjuntos de Bases TZP-DKH e ATZP-DKH para Ce-Lu .....	57
5.3	Resultados e Discussão.....	58
5.3.1	Primeira Energia de Ionização .....	58
5.3.2	Análise de Orbitais Naturais Atômicos .....	60
5.3.3	Comprimento de Ligação.....	62
5.3.4	Energia de Dissociação .....	64
5.3.5	Polarizabilidade .....	66
<b>6</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>67</b>
<b>7</b>	<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>70</b>

# Lista de Tabelas

- Tabela 1** Comprimento de ligação ( $r_e$ ), energia de dissociação ( $D_e$ ), frequência vibracional harmônica ( $\omega_e$ ), potencial de ionização ( $AIP$ ) e afinidade eletrônica adiabáticas ( $AEA$ ) e momento de dipolo elétrico ( $\mu_e$ ) para o estado fundamental ( $X^2\Sigma^+$ ) de CaH.....49
- Tabela 2** Comprimento de ligação ( $r_e$ ), energia de dissociação ( $D_e$ ), frequência vibracional harmônica ( $\omega_e$ ), potencial de ionização ( $AIP$ ) e afinidade eletrônica adiabáticas ( $AEA$ ) e momento de dipolo elétrico ( $\mu_e$ ) para o estado fundamental ( $X^2\Sigma^+$ ) de SrH.....51
- Tabela 3** Comprimento de ligação ( $r_e$ ), energia de dissociação ( $D_e$ ), frequência vibracional harmônica ( $\omega_e$ ), potencial de ionização ( $AIP$ ) e afinidade eletrônica adiabáticas ( $AEA$ ) e momento de dipolo elétrico ( $\mu_e$ ) para o estado fundamental ( $X^2\Sigma^+$ ) de BaH.....53
- Tabela 4** Polarizabilidades de dipolo média estática ( $\bar{\alpha}$ ) para o estado fundamental de alguns lantanídeos.....54
- Tabela 5** Primeira energia de ionização (eV) dos lantanídeos.....59
- Tabela 6** Análise dos orbitais naturais de ligação dos monóxidos de lantanídeos a partir de cálculos DKH2-B3LYP/TZP-DKH (de Oliveira e colaboradores, 2019).....60
- Tabela 7** Comprimentos de ligações de equilíbrio (Å) dos monóxidos de lantanídeos.....64
- Tabela 8** Energias de dissociação (eV) dos monóxidos de lantanídeos.....65

# Lista de Abreviaturas

<b>ANO</b>	<i>Atomic Natural Orbital</i>
<b>AXZP</b>	<i>Augmented XZP</i>
<b>BSSE</b>	<i>Basis Set Superposition Error</i>
<b>CGTF</b>	<i>Contracted Gaussian-Type Function</i>
<b>DFT</b>	<i>Density Functional Theory</i>
<b>DHF</b>	<b>Dirac-Hartree-Fock</b>
<b>DKH</b>	<b>Douglas-Kroll-Hess</b>
<b>DKH2</b>	<i>Second-Order DKH</i>
<b>ECP</b>	<i>Effective Core Potencial</i>
<b>GCHF</b>	<i>Generator Coordinate Hartree-Fock</i>
<b>GGA</b>	<i>Generalized-Gradient Aproximation</i>
<b>GTF</b>	<i>Gaussian-Type Function</i>
<b>HF</b>	<b>Hartree-Fock</b>
<b>HFR</b>	<b>Hartree-Fock-Rothaan</b>
<b>IGCHF</b>	<i>Improved GCHF</i>
<b>KS</b>	<b>Khon-Sham</b>
<b>LDA</b>	<i>Local Density Approximation</i>
<b>LSDA</b>	<i>Local-Spin-Density Aproximation</i>
<b>MBPT</b>	<i>Many Body Perturbation Theory</i>
<b>MP</b>	<b>Møller-Plesset</b>
<b>MP2</b>	<i>MP Sencond Order Perturbation Theory</i>
<b>RHF</b>	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
<b>ROHF</b>	<i>Restricted Open-Shell Hartree-Fock</i>
<b>SCF</b>	<i>Self-Consistent Field</i>
<b>STF</b>	<i>Slater-Type Function</i>
<b>UHF</b>	<i>Unrestrict Open Shell Hartree-Fock</i>
<b>XZP</b>	<i>Basis set of Valence X Zeta Quality Plus Polarization Functions</i>
<b>ZORA</b>	<i>Zero-Order Regular Approximation</i>

# Resumo

Conjuntos de bases aumentados não relativístico e Douglas-Kroll-Hess (DKH) para He, Ca, Sr, Ba e lantanídeos foram desenvolvidos. Esses conjuntos são apropriadas para descrever os elétrons afastados dos núcleos. Usando os conjuntos aumentados DKH juntamente com o funcional B3LYP, comprimentos de ligação, energias de dissociação, frequências vibracionais harmônicas, potenciais de ionização (*Adiabatic Ionization Potential*, AIP) e afinidades eletrônicas adiabáticas (*Adiabatic Electron Affinity*, AEA) e momentos de dipolo elétrico para CaH, SrH e BaH foram calculados. Esses resultados concordam bem com dados teóricos de referência e experimentais mais recentes publicados na literatura. As polarizabilidades de dipolo média reportados nesse trabalho para alguns elementos estão próximas aos valores recomendados.

Conjuntos de bases Gaussianas para todos os elétrons segmentados não relativístico e DKH de qualidade tripla zeta de valência mais funções de polarização (TZP) para os lantanídeos foram desenvolvidos. Como algumas propriedades atômica e molecular dependem de uma boa descrição de elétrons afastados dos núcleos, esses conjuntos foram aumentados com funções difusas dando origem aos conjuntos de bases TZP aumentados (ATZP) e ATZP-DKH. Ao nível de teoria DKH, o funcional B3LYP em conjunção com o conjunto de bases TZP-DKH foram usados para calcular cargas atômicas e populações dos orbitais de valência dos átomos de lantanídeos e oxigênio, comprimentos de ligação e energias de dissociação de equilíbrio dos monóxidos de lantanídeos, tão bem como a polarizabilidade DKH-B3LYP/ATZP-DKH de Yb e a primeira energia de ionização DKH-M06/TZP-DKH dos lantanídeos também foram reportados. Comparando com os valores obtidos com um conjunto de bases para todos os elétrons maior e com dados teóricos e experimentais encontrados na literatura, verifica-se que os resultados obtidos pelos nossos conjuntos de bases são acurados e confiáveis. Diferentemente dos conjuntos de bases de valência de potencial de caroço efetivo, nossos conjuntos de bases podem também serem empregados em cálculos de propriedades moleculares que envolvam tratamento simultâneo de elétrons do caroço e de valência.

# Abstract

Non-relativistic and Douglas-Kroll-Hess (DKH) augmented basis sets for He, Ca, Sr, Ba, and lanthanides are generated. These sets are appropriated to describe electrons away from the nuclei. Using the DKH augmented sets along with the B3LYP functional, bond lengths, dissociation energies, harmonic vibrational frequencies, adiabatic ionization potentials (*Adiabatic Ionization Potencial*, AIP) and electron affinities (*Adiabatic Electron Affinity*, AEA), and electric dipole moments for CaH, SrH, and BaH are computed. These results agree well with the most recent experimental and benchmark theoretical data published in the literature. The mean dipole polarizabilities reported in this work for some elements are close to the recommended values.

Nonrelativistic and relativistic DKH segmented all-electron Gaussian basis sets of valence triple zeta quality plus polarization functions (TZP) for the lanthanides are developed. As some atomic and molecular properties depend on a good description of the electrons far from the nuclei, these basis sets are augmented with diffuse functions, giving rise to the augmented TZP (ATZP) and ATZP-DKH basis sets. At the DKH level of theory, the B3LYP hybrid functional in conjunction with the TZP-DKH basis set are used to calculate the atomic charges and valence orbital populations of the lanthanide and oxygen atoms, equilibrium bond lengths, and dissociation energies of the lanthanide monoxides. The DKH-B3LYP/ATZP-DKH polarizability of Yb and the DKH-M06/TZP-DKH first ionization energies of the lanthanides are also reported. Compared with the values obtained with a larger all-electron basis set and with theoretical and experimental data found in the literature, the results obtained by our compact basis sets are verified to be accurate and reliable. Unlike effective core potential valence basis sets, our basis sets can also be employed in molecular property calculations that involve the simultaneous treatment of core and valence electrons.

# 1 Introdução

Os critérios mais importantes que devem ser considerados para selecionar um conjunto de bases para realizar um cálculo de estrutura eletrônica são precisão e tamanho. Outro critério, não menos importante, é que o conjunto pertença a uma série de conjuntos de bases que sistematicamente melhoram a energia total de um sistema eletrônico. Para os elementos leves, estão disponíveis algumas sequencias de conjuntos de bases para todos elétrons que englobam vários átomos: Os conjuntos de bases de valência separada de Pople e colaboradores (Hehre e colaboradores, 1972; Francl e colaboradores, 1982), os conjuntos de bases cc-pVXZ de Dunning e colaboradores (Dunning, 1989; Dunning e colaboradores, 2001), os conjuntos de bases de orbitais naturais atômicos (*Atomic Natural Orbital*, ANO) de Roos e colaboradores (Widmark e colaboradores, 1990), os conjuntos de bases pc-n de Jensen e colaboradores (Jensen, 2001; Jensen e Helgaker, 2004), os conjuntos de bases SVP, TZP e QZP de Ahlrichs e colaboradores (Weigend e Ahlrichs, 2005) e os conjuntos de bases XZP de Jorge e colaboradores (Canal Neto e colaboradores, 2005; Barbieri e colaboradores, 2006; Jorge e colaboradores, 2006; Campos e colaboradores, 2011). Para os elementos pesados, outros problemas adicionais surgem, não apenas pelos números grandes de elétrons e orbitais, mas também pela correlação eletrônica e efeitos relativísticos que devem ser considerados simultaneamente nos cálculos. Consequentemente, métodos alternativos foram desenvolvidos. Entre eles, a aproximação do potencial de caroço efetivo relativístico (*Effective Core Potential*, ECP) usando um conjunto de bases de valência é o mais conhecido. Para geometrias e energias relativas, ECP dá resultados comparáveis àqueles obtidos através de métodos para todos os elétrons (Cundari e Stevens, 1993; Ross e colaboradores, 1994; Cao e Dolg, 2002; Hülsen e colaboradores, 2009). As deficiências do ECP têm sido discutidas na literatura (Güell e colaboradores, 2008). Certamente, propriedades como espectros Mössbauer e de absorção de raio-x, ressonância paramagnética eletrônica e análise de densidade eletrônica não podem ser calculadas com ECP. Consequentemente, pelo menos nesses casos, é necessário empregar métodos relativísticos correlacionados juntamente com conjuntos de bases para todos os elétrons. O método Douglas-Kroll-Hess (DKH) (Douglas e Kroll, 1974; Hess, 1986) é uma boa opção.

Para os metais alcalinos terrosos e lantanídeos, o número de conjuntos de bases para todos os elétrons disponíveis é escasso. Os conjuntos de bases ANO de Roos e colaboradores (2004, 2008) em conjunção com o método DKH-CASPT2 foram usados com sucesso em

cálculos de estrutura eletrônica de moléculas pequenas. Para as moléculas grandes, o desempenho desses conjuntos é reduzido devido a dois fatores: um número grande de funções tipo Gaussiana (*Gaussian-Type Functions*, GTFs) primitivas e o uso de esquema de contração geral. Lembramos que ao nível da teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory*, DFT), o custo computacional aumenta rapidamente com o número de integrais de dois elétrons a ser calculado. Nakajima e Hirao (2002) e Sekiya e colaboradores (2006) desenvolveram sequências hierárquicas de conjuntos de bases relativístico para os lantanídeos. Como esses conjuntos contém um número grande de GTFs, são apropriados apenas para moléculas pequenas. A série de conjuntos de bases de contração geral para La-Lu para ser usada com o Hamiltoniano DKH de terceira ordem foi apresentada por Lu e Peterson (2016). Outra desvantagem dos conjuntos de contração geral, é que a maioria dos programas de Química Quântica foram desenvolvidos para conjuntos de bases segmentados. Pantazis e Neese (2009) geraram conjuntos de bases segmentados contendo o seguinte número de GTFs (23s16p12d6f)/[18s12p9d3f].

Contudo, seria interessante ter conjuntos de bases segmentados mais compactos, porém, ainda confiáveis, que permitissem efetuar cálculos de estruturas eletrônicas de moléculas grandes. Com isso em mente, Jorge e colaboradores, desenvolveram os conjuntos de bases não relativístico e DKH de qualidades dupla e tripla zeta de valência mais funções de polarização (DZP, TZP, DZP-DKH e TZP-DKH) para H-Lr (Canal Neto e colaboradores, 2005; Barbieri e colaboradores, 2006; Jorge e colaboradores, 2009; Canal Neto e colaboradores, 2013; Campos e Jorge, 2013; Jorge e colaboradores, 2016; Martins e colaboradores, 2016; Campos e colaboradores, 2017; de Oliveira, 2018, 2019). Esses conjuntos são compactos o suficiente para serem usados em sistemas contendo centenas de elétrons (Gorokh e colaboradores, 2019; Curado e colaboradores, 2019; Olejniczak e colaboradores, 2019). Com o propósito de calcular afinidade eletrônica, polarizabilidades, rotação ótica, dicroísmo circular eletrônico e ligação de hidrogênio, eles foram aumentados com funções difusas e, então, designados como AXZP e AXZP-DKH (X = D e T). Para reduzir o erro de truncamento de conjunto de bases (*Basis Set Superposition Error*, BSSE), conjuntos de qualidades quádrupla (Q), quántupla (5) e sêxtupla (6) zeta de valência para os elementos do topo da tabela periódica também foram reportados pelo nosso grupo de pesquisa (Barbieri e colaboradores, 2006; Jorge e colaboradores, 2006; Campos e colaboradores, 2011).

No Passado, conjuntos de bases aumentados para alguns elementos não foram apresentados devido a algumas dificuldades técnicas encontradas. Ao longo do tempo, essas dificuldades foram superadas, portanto, um dos objetivos deste trabalho foi gerar conjuntos de

bases não relativísticos (AXZP) e relativísticos (AXZP-DKH) para He ( $X = D, T, Q$  e  $5$ ), Ca e Sr ( $X = D, T$  e  $Q$ ), Ba ( $X = D$  e  $T$ ) e lantanídeos ( $X = D$ ) (Ferreira e colaboradores, 2019). Para avaliar o desempenho dos conjuntos relativísticos, eles foram aplicados em cálculos de comprimentos de ligação ( $r_e$ ), energias de dissociação ( $D_e$ ), frequências vibracionais harmônicas ( $\omega_e$ ), AIPs e AEAs e momentos de dipolo elétrico ( $\mu_e$ ) de CaH, SrH e BaH. As polarizabilidades de dipolo média estática ( $\bar{\alpha}$ ) para hélio e alguns lantanídeos também foram calculadas.

É bem conhecido que lantanídeos têm propriedades física e química peculiares. Conseqüentemente, há um interesse crescente em estudar compostos de lantanídeos e suas aplicações em diversas áreas (Sakamoto e colaboradores, 2001; Bunzli e Piguet, 2002; Kido e Okamoto, 2002; Fricker, 2006; Freire e colaboradores, 2006; Marjolin e colaboradores, 2014; Yang e colaboradores, 2015). Essas aplicações incluem catálises, magnetismo molecular, construções de raios catódicos e fibras óticas e uso terapêutico. O estudo das estruturas eletrônicas de compostos de lantanídeos é um desafio não somente para métodos teóricos, mas também para técnicas experimentais. Essa dificuldade é atribuída aos orbitais de valência  $4f$ ,  $5d$  e  $6s$  dos lantanídeos, que estão parcialmente preenchidos, gerando um número grande de estados eletrônicos degenerados ou aproximadamente degenerados para um dado sistema. Essa degenerescência complica o uso de técnicas espectroscópica para realizar medidas. Teoricamente, a degenerescência aumenta o número de elétrons e orbitais que devem ser incluídos em um cálculo. Em adição a essas dificuldades, deve-se considerar simultaneamente a correlação eletrônica e efeitos relativístico nos cálculos (Salahub e Zerner, 1989). Para superar esses problemas, algumas aproximações teóricas foram propostas. Uma dessas aproximações é o ECP, que considera apenas elétrons de valência com o propósito de reduzir o tempo computacional, contudo cabe ressaltar a complexidade em definir elétrons de valência para os lantanídeos. Certamente ECPs não podem ser empregados em cálculos de propriedades envolvendo elétrons mais internos como já foi pontuado anteriormente. Nesses casos, conjuntos de bases para todos os elétrons com um Hamiltoniano relativístico devem ser usados. Lembramos que o método DKH considera a maior parte dos efeitos relativísticos escalares. É preciso tomar cuidado em cálculos de propriedades como gradiente do campo elétrico em um núcleo com métodos relativísticos de duas componentes tal como DKH. Derivadas da energia total não levam a um erro de troca de representação (Baerends e colaboradores, 1990; Kellö e Sadlej, 1998), enquanto que, um simples cálculo do valor esperado a partir da função de onda de duas componentes ou dos orbitais Kohn-Sham de duas componentes levam. Diferentes

aproximações para eliminar a maior parte dos erros de troca de representação foram propostas (Autschbach e colaboradores, 2012).

Para os lantanídeos, alguns conjuntos de bases para todos os elétrons têm sido publicados na literatura, por exemplo, os conjuntos de bases tipo Slater para serem usados com a aproximação regular de ordem zero (*Zero-Order Regular Approximation*, ZORA), que foram incluídos no código ADF (Te Velde e colaboradores, 2001). O conjunto de bases ANO reportado por Roos e colaboradores (2008) para ser usado com o Hamiltoniano DKH de segunda ordem (*Second-Order DKH*, DKH2), e os conjuntos de Nakajima e colaboradores (Tsuchiya e colaboradores, 2001; Nakajima e Hirao, 2002) e de Sekiya e colaboradores (2006) gerados a partir dos Hamiltonianos DKH de terceira ordem e relativístico, respectivamente. As últimas três sequências hierárquicas de conjuntos de bases de GTFs têm sido aplicadas com sucesso em cálculos *ab initio* de moléculas pequenas. As sequências hierárquicas de conjuntos de bases apresentadas por Lu e Peterson (2016) e por Gomes e colaboradores (2010) usando os Hamiltonianos DKH de terceira ordem e Dirac-Coulomb, respectivamente, também devem ser mencionadas. Como o esquema de contração geral foi empregado na construção de alguns conjuntos de bases mencionados acima, esses conjuntos de bases são menos eficientes que conjuntos de bases segmentados em cálculos DFT de moléculas médias e grandes, onde o tempo computacional é proporcional ao número de integrais de dois elétrons a ser avaliado. Outro ponto que deve ser mencionado é que a maioria dos programas de Química Quântica foram desenvolvidos com os conjuntos de bases segmentados em mente e não os de contração geral; portanto, eles não manuseiam eficientemente o último esquema de contração. Conjuntos de bases para todos os elétrons segmentados de qualidade tripla zeta de valência para serem empregados com o método DFT-DKH2 ou DFT-ZORA e com o método DFT-DKH2 foram gerados por Pantazis e Neese (2009) e por Dolg (2011), respectivamente. Os conjuntos de bases não contraído (*23s16p12d6f*) e contraído [*18s12p9d3f*] desenvolvidos por esses autores são de tamanhos similares e têm 173 e 120 funções, respectivamente. Para realizar cálculos de moléculas médias e grandes contendo um ou mais átomos de lantanídeos, é interessante ter conjuntos de bases para todos os elétrons mais compactos, e que ainda, sejam precisos. O objetivo principal deste trabalho é gerar conjuntos de bases que satisfaçam simultaneamente todos esses requisitos.

Nesta pesquisa, conjuntos de bases para todos os elétrons segmentados de qualidade tripla zeta de valência mais funções de polarização (TZP) para os lantanídeos foram desenvolvidos (de Oliveira e colaboradores, 2019). Para obter resultados confiáveis para afinidade eletrônica, polarizabilidades, rotação ótica, dicroísmo circular eletrônico, conjuntos

de bases TZP e TZP-DKH aumentados (ATZP e ATZP-DKH) também foram reportados. No passado, conjuntos de bases de qualidade similar para os elementos de H-La e Hf-Ac foram gerados pelo nosso grupo de pesquisa (Barbieri e colaboradores, 2006; Fantin e colaboradores 2007; Camiletti e colaboradores, 2009; Jorge e colaboradores 2009; Machado e colaboradores 2009; Campos e Jorge, 2013; Martins e colaboradores, 2013, 2015; Campos e colaboradores, 2017) e têm sido usados extensivamente em cálculos de estruturas eletrônicas de átomos, moléculas, e aglomerados (Campos e colaboradores, 2012; Antusek e Sulka, 2016; Galembeck e colaboradores, 2017; Zhang e colaboradores, 2017; Jorge e Venâncio 2018). Usando o procedimento DKH2-B3LYP/TZP-DKH, cargas atômicas e populações dos orbitais de valência dos átomos de oxigênio e lantanídeos, comprimentos de ligação e energias de dissociação de equilíbrio dos monóxidos de lantanídeo (LnO) foram calculados e comparados com dados teóricos e experimentais. A polarizabilidade de dipolo média estática de Yb e a primeira energia de ionização dos lantanídeos também foram computadas.

## 2 Métodos Teóricos

### 2.1 Introdução

Pode-se dizer que a mecânica quântica teve início quando Planck, ao explicar a emissão de radiação de um corpo negro aquecido, utilizou o argumento de que tal fenômeno acontecia em porções quantizadas. A partir daí houve muitas descobertas do comportamento e da natureza dos elétrons e do mundo atômico, culminando com a equação de Schrödinger, que permitiu descrever teoricamente o comportamento do elétron e do átomo de hidrogênio. Porém, não é possível resolver analiticamente a equação de Schrödinger para átomos ou moléculas com mais de um elétron, então Hartree, com intuito de superar esta limitação, propôs uma solução aproximada para a equação de Schrödinger, este método ficou conhecido como método de campo autoconsistente (*Self-Consistent Field*, SCF). Embora o método de Hartree permita estudar teoricamente sistemas atômicos ou moleculares multieletrônicos, ele não é capaz de fazer uma descrição adequada de tais sistemas, já que desconsidera o spin eletrônico e o princípio da indistinguibilidade dos elétrons na função de onda. Essas deficiências foram posteriormente corrigidas por Fock e Slater e este aprimoramento ficou conhecido como método Hartree-Fock (HF). Mesmo com essas correções o método HF ainda não oferece uma descrição acurada, por desconsiderar a correlação eletrônica. Para tornar a descrição mais realista outros métodos foram desenvolvidos na tentativa de incluir a correlação eletrônica na função de onda, como a teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP), o método de interação de configurações (*Configuration Interaction*, CI), entre outros.

Por mais preciso que seja o método usado para investigar um sistema atômico ou molecular, esbarra-se sempre no problema do tempo computacional para a realização dos cálculos. Por isso, a teoria do funcional da densidade ganhou popularidade, por considerar a correlação eletrônica e possuir um tempo computacional menor que métodos *ab initio* correlacionados. Diferentemente de métodos *ab initio*, a DFT é construída a partir da densidade eletrônica.

A medida que se avança pela tabela periódica os núcleos dos elementos ficam mais pesados e com cargas maiores, conseqüentemente os elétrons que se encontram mais perto do núcleo se movem mais rapidamente devido ao aumento da força de atração Coulombiana, portanto, eles atingem velocidades comparáveis a uma fração significativa da velocidade da luz. Nesses casos, para um tratamento mais acurado nos cálculos atômicos ou moleculares, é

necessário considerar efeitos relativísticos e a melhor maneira de se fazer isso é utilizando o Hamiltoniano de Dirac. No entanto, sua utilização aumenta consideravelmente o tempo computacional, impondo limites para o tamanho do conjunto de bases e para o tratamento da correlação eletrônica. Ao longo dos anos vários métodos foram desenvolvidos para incorporar, de maneira aproximada, efeitos relativísticos no Hamiltoniano, entre eles estão a ZORA e a aproximação DKH.

## 2.2 Campo Autoconsistente

Devido a existência do termo de repulsão eletrônica na equação de Schrödinger não é possível encontrar uma solução analítica para sistemas atômicos ou moleculares com dois ou mais elétrons. A solução proposta por Hartree para contornar este problema foi, primeiramente, escrever uma função de onda multieletrônica aproximada para um átomo como um produto de funções de onda de um elétron conhecidas, em seguida, resolver a equação de Schrödinger para um elétron utilizando as funções de onda dadas inicialmente para calcular o potencial médio esférico através da aproximação de campo central, o qual considera que o elétron move-se em um potencial que é a média esférica devido a presença dos demais elétrons e do núcleo, e que pode ser expresso como uma única carga centrada no núcleo. Este procedimento é repetido para os demais elétrons até que ao final dessa primeira rodada de cálculos seja obtido um conjunto de funções melhorado para todos os elétrons. Esse conjunto de funções melhorado é usado para calcular novamente o potencial médio esférico e o ciclo se repete até que o campo seja autoconsistente, ou seja, até que as funções de onda finais sejam aproximadamente iguais as funções de onda do ciclo anterior, dentro de uma margem pré-estabelecida.

## 2.3 Método Hartree Fock

Como já foi mencionado anteriormente, a presença da energia potencial entre dois elétrons, a qual depende da separação  $r_{ij}$  entre eles, é um fator que complica qualquer cálculo de estrutura eletrônica. Num primeiro passo, supõe-se que a função de onda verdadeira,  $\Phi$ , possui forma semelhante a função de onda  $\Phi^0$ , que seria obtida se esse aspecto complicador fosse negligenciado. Isto é,  $\Phi^0$  é uma solução de

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

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

$$\hat{h}_i \psi_a^0(i) = E_a^0 \psi_a^0(i) \quad (2.2)$$

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

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

A função de onda depende de todas as coordenadas eletrônicas e parametricamente das posições nucleares.

Até então, desconsiderou-se o fato de que o elétron possui um spin e que a função de onda deve obedecer ao princípio de exclusão de Pauli. Portanto, será introduzido o conceito de spin-orbital  $\phi_a(\mathbf{x}_i; \mathbf{R})$ , que é o produto de uma função de um orbital pela função de spin, onde  $\mathbf{x}_i$  representa a união das coordenadas espaciais e de spin eletrônico  $i$ . A função de onda total é então escrita como um determinante de Slater

$$\Phi^0(\mathbf{x}; \mathbf{R}) = (N_e!)^{1/2} \det \left| \phi_a^\alpha(1) \phi_a^\beta(2) \phi_b^\alpha(3) \dots \phi_z^\beta(N_e) \right|. \quad (2.4)$$

O determinante de Slater tem como papel garantir que não tenha mais de dois elétrons com spins diferentes ocupando o mesmo orbital e que  $\Phi^0$  seja antissimétrica perante a troca de dois elétrons quaisquer, onde  $\phi_u$ , com  $u = a, b, \dots, z$ , são funções ortonormais e o rótulo  $u$  incorpora tanto o estado de spin como o estado espacial.

No método HF as repulsões elétron-elétron são tratadas como uma média e nesse processo procura-se o conjunto de spin-orbitais da forma (2.4). Considera-se que cada elétron está sendo influenciado pelo campo elétrico dos núcleos e pelo campo médio dos outros  $N_e - 1$  elétrons.

Através da teoria variacional, encontra-se os spin-orbitais que dão a melhor função de onda determinantal para  $N_e$  elétrons, a qual envolve a minimização da seguinte equação

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

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

Antes de dar prosseguimento a discussão do método HF é fundamental discutir sobre a aproximação de Born Oppenheimer, que será feita de maneira qualitativa. A chave dessa aproximação reside no fato que o núcleo se move mais lentamente que os elétrons, devido à grande diferença de massa entre os dois. Born e Oppenheimer em 1927 fizeram uma aproximação, que considera os elétrons numa molécula movendo-se num campo de núcleos fixos. Nessa aproximação, a energia cinética do núcleo pode ser negligenciada e a repulsão entre os núcleos pode ser considerada como sendo constante. Qualquer constante adicionada a um operador apenas adiciona um valor a ele e não possui efeito em suas autofunções. Desta forma, O Hamiltoniano que descreve o movimento de  $N_e$  elétrons num campo de  $N_n$  núcleos é

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

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

A aplicação do procedimento que minimiza a Eq. (2.5) leva as equações HF para os spin-orbitais individuais. A equação HF para o spin-orbital  $\phi_a(1)$  onde tem-se arbitrariamente atribuído elétron 1 ao spin-orbital  $\phi_a$ , é

$$\hat{f}_1 \phi_a(1) = \varepsilon_a \phi_a(1), \quad (2.7)$$

onde  $\varepsilon_a$  é a energia orbital do spin-orbital e  $\hat{f}_1$  é o operador de Fock:

$$\hat{f}_1 = \hat{h}_1 + \sum_u \{\hat{J}_u(1) - \hat{K}_u(1)\}. \quad (2.8)$$

Nessa expressão,  $\hat{h}_1$  é o Hamiltoniano do caroço para o elétron 1, a soma é sobre todos os spin-orbitais  $u = a, b, \dots, z$ .  $\hat{J}_u$  é o operador de Coulomb e  $\hat{K}_u$  é o operador de troca, que são definidos como:

$$\hat{J}_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_u(2) d\mathbf{x}_2 \right\} \phi_a(1) \quad (2.9)$$

$$\hat{K}_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_a(2) d\mathbf{x}_2 \right\} \phi_u(1) \quad (2.10)$$

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

$$\hat{J}_a(1)\phi_a(1) = \hat{K}_a\phi_a(1), \quad (2.11)$$

a somatória em (2.8) inclui contribuições de todos spin-orbitais  $\phi_u$ , exceto de  $\phi_a$ .

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

$$\epsilon_s = \int \psi_s^*(1) \hat{h}_1 \psi_s(1) d\tau_1 + \sum_r (2J_{sr} - K_{sr}), \quad (2.12)$$

onde

$$\begin{aligned} J_{sr} &= \int \psi_s^*(1) \hat{J}_r \psi_s(1) d\tau_1 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_s^*(1) \psi_r(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_r^*(2) \psi_s(1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (2.13)$$

é a integral de Coulomb. Similarmente,

$$\begin{aligned}
K_{sr} &= \int \psi_s^*(1) \hat{K}_r \psi_s(1) d\tau_1 \\
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_s^*(1) \psi_r(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_s^*(2) \psi_r(1) d\tau_1 d\tau_2
\end{aligned} \tag{2.14}$$

é a integral de troca.

A soma das energias orbitais não é a energia total do átomo, uma vez que a soma conta todas as interações elétron-elétron duas vezes. Então, para obter a energia total faz-se necessário eliminar os efeitos de contagem dobrada (Atkins e Friedman, 2010):

$$E = 2 \sum_s \epsilon_s - \sum_{r,s} (2J_{rs} - K_{rs}), \tag{2.15}$$

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

A solução da equação de autovalor (2.7) determina o spin-orbital associado ao correspondente operador de Fock  $\hat{f}_i$ . É importante salientar, que para chegar a solução da Eq. (2.7) é preciso conhecer todos os outros  $N_e - 1$  spin-orbitais previamente, pois elas são necessários para calcular as integrais (2.9) e (2.10). Após encontrar as soluções para o conjunto de equações de HF, serão obtidos um conjunto de spin-orbitais, que serão usados para construir novamente o operador de Fock e obter um novo conjunto de spin-orbitais. Esse ciclo se repete até que as soluções sejam autoconsistentes. Esse procedimento, conhecido como SCF, é comum em cálculo de estrutura eletrônica.

A Eq. (2.8) define o operador de Fock que depende de  $N_e$  spin-orbitais ocupados. Após determinar esses spin-orbitais, o operador de Fock pode ser tratado como um operador Hermitiano bem definido. Isso implica na existência de um número infinito de autofunções do operador de Fock. Em outras palavras, existe um número infinito de spin-orbitais  $\phi_u$ , cada um com energia  $\epsilon_u$ . No entanto, na prática, utiliza-se um número finito  $N_{SO}$  de spin-orbitais  $N_{SO} \geq N_e$  para resolver o problema.

No fim do procedimento HF SCF os  $N_{SO}$  spin-orbitais são arranjados em ordem crescente de energia orbital, e os  $N_e$  spin-orbitais de energia mais baixa são chamados de orbitais ocupados. Os  $N_{SO} - N_e$  spin-orbitais não ocupados restantes são chamados de spin-orbitais virtuais. O determinante de Slater composto [da forma da Eq. (2.4)] de spin-orbitais ocupados

é a função de onda HF do estado fundamental para a molécula; denotada por  $\Phi_0$ . Com o ordenamento das energias dos orbitais é possível encontrar os padrões nodais radiais e angulares das partes espaciais dos spin-orbitais, de maneira que um spin-orbital pode ser identificado e rotulado como um orbital  $1s$ , um  $2s$  e assim por diante.

## 2.4 Cálculos Hartree-Fock Restrito e Não Restrito

Em cálculos SCF de estados de camada fechada de átomos (onde o número de elétrons,  $N_e$  é sempre par) é comum considerar que as componentes espaciais dos spin-orbitais sejam iguais para cada par de elétrons (Pople e Nesbet, 1954), portanto, existem  $N_e/2$  orbitais espaciais da forma  $\psi_a(\mathbf{r}_1)$  e a função de onda HF é

$$\Phi_0 = (N_e!)^{1/2} \det \left| \psi_a^\alpha(1) \psi_a^\beta(2) \psi_b^\alpha(3) \dots \psi_z^\beta(N_e) \right|, \quad (2.16)$$

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

Usualmente são usados dois procedimentos para estados de camada aberta de átomos. No formalismo de camada aberta restrito (*Restricted Open-Shell HF*, ROHF), todos os elétrons exceto aqueles ocupando orbitais de camada aberta são condicionados a ocuparem orbitais espaciais duplamente ocupados. Por exemplo, a função de onda de camada aberta para o átomo de lítio é dada por

$$\Phi_0 = (6)^{1/2} \det \left| \psi_{1s}^\alpha(1) \psi_{1s}^\beta(2) \psi_{2s}^\alpha(3) \right|, \quad (2.17)$$

na qual os dois primeiros spin-orbitais no determinante de Slater (identificados como spin-orbital  $1s$ ) têm a mesma função de onda espacial. No entanto, a função de onda restrita restringe severamente à solução, dado que o elétron  $1s\alpha$  tem interação de troca com o elétron  $2s\alpha$  e o elétron  $1s\beta$  não tem. No formalismo HF de camada aberta não restrito (*Unrestrict Open-Shell HF*, UHF), não estão restritos a mesma função de onda espacial os dois elétrons  $1s$ . Por exemplo, a função de onda UHF para o lítio seria da forma

$$\Phi_0 = (6)^{1/2} \det \left| \psi_a^\alpha(1) \psi_b^\beta(2) \psi_c^\alpha(3) \right|, \quad (2.18)$$

na qual todos os três orbitais espaciais são diferentes. Negligenciando a restrição de ocupação dos orbitais, o formalismo UHF de camada aberta dá uma energia variacional mais baixa que o formalismo ROHF. A aproximação UHF tem a desvantagem de não ser uma autofunção de  $\hat{S}^2$ , enquanto a aproximação ROHF é, ou seja, o momento angular de spin total não é um quantidade bem definida para uma função de onda UHF. O valor esperado de  $\hat{S}^2$  para a função de onda não restrita, na prática, é computado e comparado com o valor verdadeiro de  $S(S+1)\hbar^2$  para o estado fundamental. Se a diferença não for significativa, o método UHF deu uma função de onda molecular aceitável. A função de onda UHF pode ser usada como uma primeira aproximação para a função de onda verdadeira.

## 2.5 Equações de Roothaan

Para cálculos atômicos, onde seus orbitais são mais simples que os orbitais moleculares, é comum usar funções de onda baseadas no átomo de hidrogênio como soluções da equação de Schrödinger, ou seja, um conjunto de funções de prova para calcular numericamente as equações HF, no entanto, para cálculos moleculares o uso dessas funções não é adequado e o tempo computacional se torna proibitivamente grande. Em 1951, C. C. J. Roothaan e G. G. Hall independentemente sugeriram expandir a parte espacial dos spin-orbitais num conjunto de funções conhecidas que são chamadas de funções de base, reduzindo as equações HF num problema matricial. Escreve-se a função espacial  $\psi_a(1)$  ocupada pelo elétron 1 como

$$\hat{f}_1 \psi_a(1) = \varepsilon_a \psi_a(1), \quad (2.19)$$

onde  $\hat{f}_1$  é o operador de Fock expresso em termos de funções de onda espaciais:

$$\hat{f}_1 = \hat{h}_1 + \sum_u \{2\hat{J}_u(1) - \hat{K}_u(1)\}. \quad (2.20)$$

Com os operadores de Coulomb e de troca definidos nas Eq. (2.9) e (2.10) somente em termos de coordenadas espaciais.

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

$$\psi_i = \sum_{j=1}^{N_b} c_{ji} \theta_j, \quad (2.21)$$

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

Quando a expansão (2.21) é substituída na Eq. (2.19), obtém-se

$$\hat{f}_1 \sum_{j=1}^{N_b} c_{ja} \theta_j(1) = \varepsilon_a \sum_{j=1}^{N_b} c_{ja} \theta_j(1). \quad (2.22)$$

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

$$\sum_{j=1}^{N_b} c_{ja} \int \theta_i^*(1) \hat{f}_1 \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 = \varepsilon_a \sum_{j=1}^{N_b} c_{ja} \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1. \quad (2.23)$$

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

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1, \quad (2.24)$$

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

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) \hat{f}_1 \theta_j(1) d\mathbf{r}_1. \quad (2.25)$$

Então, a Eq. (2.23) torna-se

$$\sum_{j=1}^{N_b} F_{ij} c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^{N_b} S_{ij} c_{ja}. \quad (2.26)$$

Essa expressão é uma em um conjunto de  $N_b$  equações simultâneas (uma para cada valor  $i$ ) que são conhecidas como equações de Roothaan. Pode-se escrever o conjunto inteiro de equações como uma única equação matricial (Atkins e Friedman, 2010).

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.27)$$

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

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

$$\det|\mathbf{F} - \varepsilon_a\mathbf{S}| = 0. \quad (2.28)$$

Os elementos de Matriz  $F_{ij}$  envolvem integrais de Coulomb e de troca que dependem das funções de onda espaciais, portanto, esta equação não pode ser resolvida diretamente. Como antes, deve-se adotar uma aproximação SCF, onde a cada interação um conjunto novo de coeficientes  $c_{ja}$  é obtido, continuando até que um critério de convergência tenha sido alcançado.

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

$$\begin{aligned} F_{ij} = & \int \theta_i^*(1) \hat{h}_1 \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 + 2 \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \int \psi_u(2) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ & - \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \int \theta_u(1) \psi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (2.29)$$

O primeiro termo a direita é uma integral de um elétron que será denotada por  $h_{ij}$ . A inserção da expansão (2.21) em (2.29), resulta na seguinte expressão para  $F_{ij}$  somente em termos de integrais sobre funções de bases conhecidas:

$$\begin{aligned} F_{ij} = & h_{ij} + 2 \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \int \theta_m(2) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ & - \sum_u c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \int \theta_j(2) \theta_m(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (2.30)$$

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

$$(ab|cd) = \int \theta_a^*(1)\theta_b(1) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \int \theta_c^*(2)\theta_d(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.31)$$

a Eq. (2.30), reduz-se a (Atkins e Friedman, 2010)

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \left\{ 2(ij|lm) - (im|lj) \right\}. \quad (2.32)$$

Definindo

$$P_{lm} = 2 \sum_u c_{lu}^* c_{mu}, \quad (2.33)$$

pode-se reescrever a Eq. (2.32) como

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{l,m} P_{lm} \left\{ (ij|lm) - \frac{1}{2}(im|lj) \right\}. \quad (2.34)$$

A somatória  $\sum_{l,m} P_{lm}$  representa os elementos da matriz densidade, que são interpretados como a densidade eletrônica total na região de recobrimento de  $\theta_l$  e  $\theta_m$ . Os elementos de matriz de um elétron  $h_{ij}$  são calculados apenas uma vez pois permanecem inalterados durante cada interação. Entretanto, os  $P_{lm}$ , que dependem dos coeficientes de expansão  $c_{lu}$  e  $c_{mu}$ , precisam ser recalculados a cada interação. Um desafio que surge a partir das equações de Roothaan é o número elevado de integrais de dois elétrons para calcular, estima-se uma ordem de  $N_b^4$  integrais. Mesmo para moléculas de tamanho moderado, e utilizando pequenos conjuntos de funções de base, o número de integrais podem chegar a milhões. O problema pode ser amenizado com a possibilidade de um número de integrais serem identicamente nulas devido a simetria, algumas integrais não nulas serem iguais por simetria e de algumas integrais serem muito pequenas porque as funções de base podem estar centradas em núcleos atômicos separados por uma distância grande.

## 2.6 Correlação Eletrônica

A correlação eletrônica é um fenômeno onde o movimento de pares de elétrons num átomo ou molécula estão conectados, ou seja, a probabilidade de um elétron ter um conjunto de

coordenadas espaciais depende das coordenadas espaciais de outro elétron no mesmo instante de tempo. O método HF baseia-se em médias: ele não considera as interações eletrostáticas instantâneas entre os elétrons; nem considera os efeitos quânticos da distribuição eletrônica, uma vez que o efeito de  $N_e - 1$  elétrons sobre um elétron de interesse é tratado como uma média. O propósito dos métodos pós HF é tratar o movimento correlacionado de elétrons em cálculos de estruturas eletrônicas.

## 2.7 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

A teoria de perturbação é uma aproximação sistemática com a finalidade de encontrar a energia de correlação, no entanto este método não é variacional, ou seja, pode dar energias que estão abaixo da energia exata.

A teoria de perturbação de muitos corpos (*Many Body Perturbation Theory*, MBPT) é aplicada em sistemas compostos por muitas partículas interagindo. Nesse método, o Hamiltoniano é dividido em uma parte que possui autofunções conhecidas, chamado Hamiltoniano não perturbado ou Hamiltoniano de ordem zero  $\hat{H}^{(0)}$ , e outra parte denominada perturbação  $\hat{H}^{(1)}$ . Para encontrar a energia de correlação para o estado fundamental, C. Møller e M. S. Plesset (1934) definiram o Hamiltoniano de ordem zero  $\hat{H}^{(0)}$  como o operador de Fock do método HF, e este procedimento ficou conhecido como MP.

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

$$\hat{H}_{HF} = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{f}_i. \quad (2.35)$$

A função de onda do estado fundamental HF  $\Phi_0$  é uma autofunção de  $\hat{H}_{HF}$  com autovalor  $E^{(0)}$  dado pela soma das energias orbitais de todos os spin-orbitais ocupados.

A perturbação  $\hat{H}^{(1)}$  é dado por

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H} - \sum_{i=1}^{N_e} \hat{f}_i, \quad (2.36)$$

Onde  $\hat{H}$  é o Hamiltoniano eletrônico. A energia HF  $E_{HF}$  associada com a função de onda HF do estado fundamental  $\Phi_0$  (normalizada) é o valor esperado

$$E_{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle, \quad (2.37)$$

ou escrevendo de modo equivalente,

$$E_{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H}_{HF} + \hat{H}^{(1)} | \Phi_0 \rangle. \quad (2.38)$$

Pode-se mostrar que  $E_{HF}$  é igual à soma da energia de ordem zero  $E^{(0)}$  e da correção de energia de primeira ordem  $E^{(1)}$ . Como  $\Phi_0$  é uma autofunção de  $\hat{H}_0$ , tem-se

$$E^{(0)} = \langle \Phi_0 | \hat{H}_{HF} | \Phi_0 \rangle \quad (2.39)$$

$$E^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{H}^{(1)} | \Phi_0 \rangle. \quad (2.40)$$

Das Eq. (2.38) até (2.40), conclui-se que

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

Portanto, a primeira correção para a energia do estado fundamental é dada pela teoria de perturbação de segunda ordem (Atkins e Friedman, 2010)

$$E^{(2)} = \sum_{J \neq 0} \frac{\langle \Phi_J | \hat{H}^{(1)} | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \hat{H}^{(1)} | \Phi_J \rangle}{E^{(0)} - E_J^{(0)}}, \quad (2.41)$$

onde  $\Phi_J$  é um determinante multiplamente excitado (determinante que possui um ou mais spin-orbitais ocupados substituídos por spin-orbitais não ocupados, que são chamados de spin-orbitais virtuais) e é uma autofunção de  $\hat{H}_{HF}$  com autovalor  $E_J^{(0)}$ . Para calcular a Eq. (2.41), é necessário calcular os elementos de matriz fora da diagonal principal  $\langle \Phi_J | \hat{H}^{(1)} | \Phi_0 \rangle$ . Primeiro, note que o elemento de matriz

$$\langle \Phi_J | \hat{H}_{HF} | \Phi_0 \rangle = 0, \quad (2.42)$$

Porque  $\Phi_0$  é uma autofunção de  $H_{HF}$  e os spin-orbitais, conseqüentemente os determinantes, são ortogonais. Portanto, se  $\langle \Phi_J | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = 0$ , então  $\langle \Phi_J | \hat{H}^{(1)} | \Phi_0 \rangle = 0$ .

Através do teorema de Brillouin, conclui-se que somente determinantes duplamente excitados têm elementos de matriz  $\hat{H}^{(1)}$  não nulos com  $\Phi_0$  e, portanto, somente excitações duplas contribuem para  $E^{(2)}$ . Uma análise destes elementos de matriz não nulos (Hirst, 1990) dá a seguinte expressão (Atkins e Friedman, 2010):

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b}^{occ} \sum_{p,q}^{vir} \frac{(ab||pq)(pq||ab)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_p - \varepsilon_q}, \quad (2.43)$$

onde

$$\begin{aligned} (ab||pq) = & \int \phi_a^*(1)\phi_b^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \phi_p(1)\phi_q(2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ & - \int \phi_a^*(1)\phi_b^*(2) \left( \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \phi_q(1)\phi_p(2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \end{aligned} \quad (2.44)$$

onde  $\phi_a$  e  $\phi_b$  são spin-orbitais ocupados e  $\phi_p$  e  $\phi_q$  são spin-orbitais virtuais. A inclusão de correção de energia de segunda ordem é conhecida como MP2.

É possível estender a teoria de MP para incluir correções de energia de terceira e quarta ordens, e esses procedimentos são conhecidos como MP3 e MP4 (Wilson, 1984). Quando se move para ordens mais altas de teoria de perturbação, a álgebra envolvida torna-se mais e mais complicada e é comum usar técnicas de diagramas para classificar e representar os vários termos que aparecem nas expressões das séries de perturbação. Essas representações de diagramas podem ser usadas para provar que MP é de tamanho consistente em todas as ordens.

## 2.8 Teoria do Funcional da Densidade

Os métodos *ab initio* discutidos até agora sempre começam com a aproximação HF, visto que, através de suas equações, obtém-se spin-orbitais, que são usados para construir funções de estado de configuração. Atualmente, esses métodos são amplamente usados pelos químicos quânticos. No entanto, a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjuntos de bases grandes em moléculas contendo muito átomos limitam suas aplicações.

Diferentemente dos métodos pós HF, que usam funções de estado, a DFT utiliza o conceito de densidade eletrônica. Isso possibilita fazer cálculos em moléculas contendo centenas de átomos a um custo significativamente menor que métodos pós HF.

A DFT considera a energia  $E_0$  do estado fundamental de um sistema eletrônico como um funcional da densidade da probabilidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  (Borman, 1990; Ziegler, 1991). Em um sistema contendo  $N_e$  elétrons no estado fundamental, a densidade eletrônica total em um ponto do espaço  $\mathbf{r}$  é representada por  $\rho(\mathbf{r})$ . A energia eletrônica  $E_0$  é dita ser um funcional da densidade eletrônica, representada como  $E_0(\rho)$ , no sentido que para uma dada função  $\rho(\mathbf{r})$  existe uma única energia correspondente.

Desde o início do século XX o conceito de funcional da densidade tem sido usado para descrever sistemas eletrônicos. O modelo de Thomas-Fermi que surgiu em 1920 é um exemplo. Este modelo considera a energia de um sistema composto por um gás de elétrons como um funcional da densidade. Uma contribuição importante foi dada por Hohenberg-Khon (1964). Eles demonstraram que a energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela densidade eletrônica, entretanto, não é revelado a forma com a qual o funcional de energia varia com a densidade, confirmando apenas que tal funcional existe. O próximo grande passo no desenvolvimento da DFT vem com a derivação de um conjunto de equações de um elétron a partir do qual em teoria pode-se obter a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  (Kohn e Sham, 1965).

Aqui, será tratado apenas sistemas em que elétrons emparelhados possuem o mesmo orbital espacial, do mesmo modo que a teoria RHF. Khon e Sham mostraram que a energia  $E_0$  eletrônica do estado fundamental exata de um sistema de  $N_e$  elétrons pode ser escrita como

$$E(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{I=1}^{N_n} \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}(\rho), \quad (2.45)$$

onde os  $N_e$  orbitais espaciais de um elétron  $\psi_i$  ( $i=1,2,\dots,N_e$ ) são orbitais Khon-Sham (KS), que são encontradas pelas equações dadas abaixo. O primeiro termo na equação acima é a energia cinética dos elétrons, o segundo termo representa a atração núcleo-elétron com a soma sobre todos os  $N_n$  núcleos com índice  $I$  e número atômico  $Z_I$ , o terceiro termo representa a

interação de Coulomb entre a distribuição de carga total (somada sobre todos os orbitais) em  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  e o último termo é a energia de troca-correlação do sistema, que é também um funcional da densidade e considera todas as interações elétron-elétron não clássicas. O último termo é o único que não se sabe como obtê-lo exatamente. O teorema de Hohenberg-Khon nos diz que  $E_0$  e, portando,  $E_{XC}$  devem ser funcionais da densidade eletrônica, porém não se sabe a forma analítica exata de  $E_{XC}$ , logo utilizam-se formas aproximadas para ele.

A densidade de carga do estado fundamental exata numa posição  $\mathbf{r}$  é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.46)$$

onde a soma é sobre todos os orbitais KS ocupados e é conhecida uma vez que esses orbitais tenham sido determinados (Atkins e Friedman, 2010).

Para encontrar os orbitais KS é necessário resolver as equações de KS, que podem ser deduzidas aplicando o princípio variacional para a energia dos elétrons  $E_0(\rho)$  com a densidade de carga dada pela Eq.(2.46). As equações de KS para os orbitais de um elétron  $\psi_i(\mathbf{r}_1)$  são escrita da seguinte maneira

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (2.47)$$

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

$$V_{XC}(\rho) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho}. \quad (2.48)$$

Se  $E_{XC}$  for conhecida,  $V_{XC}$  pode ser obtido imediatamente. A importância dos orbitais KS é que eles permitem que se compute a densidade  $\rho$  da Eq. (2.46).

Assim, como no método HF as equações KS são resolvidas de uma maneira autoconsistente. Primeiramente, escolhe-se a densidade de carga  $\rho$  em seguida, usando alguma forma aproximada (que é fixa em todas iterações) para a dependência funcional de  $E_{XC}$  com a densidade  $\rho$ , calcula-se  $V_{XC}$  em função de  $\mathbf{r}$ . Resolve-se o conjunto de equações KS para obter

um conjunto inicial de orbitais KS. Este conjunto é usado para calcular uma densidade melhorada a partir da Eq. (2.46), e o processo se repete até atingir as convergências da densidade e da energia de troca-correlação considerando critérios previamente estabelecidos. Então, a energia eletrônica é encontrada através da Eq. (2.45).

Os orbitais de KS de cada iteração podem ser expressos em termos de um conjunto de funções de base e, então, resolvem-se as equações KS para encontrar os coeficientes da expansão do conjunto de bases. Uma variedade de conjuntos de funções de base pode ser usada e a experiência obtida em cálculos HF é útil na escolha de conjuntos de bases DFT.

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

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.49)$$

onde  $\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$  é a energia de troca-correlação para um gás de elétrons homogêneo de densidade constante. Num gás de elétrons homogêneo hipotético, considera-se que 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 eletro-neutralidade.

A expressão acima para a energia de troca-correlação é obviamente uma aproximação, pois nem cargas positivas e nem cargas negativas estão uniformemente distribuídas em moléculas. Para considerar a não homogeneidade da densidade eletrônica, frequentemente se adiciona uma correção não local envolvendo o gradiente de  $\rho$  na energia de troca-correlação da Eq. (2.49) (Atkins e Friedman, 2010).

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

A LDA e LSDA baseiam-se no modelo de gás de elétron uniforme, que é apropriado para um sistema em que  $\rho$  varie pouco com a posição. O integrando na expressão para  $E_{XC}^{LDA}$  da Eq. (2.49) é uma função somente de  $\rho$ , e o integrando de  $E_{XC}^{LSDA}$  é uma funcional somente de  $\rho^\alpha$  e  $\rho^\beta$ . Funcionais que vão além da LSDA têm como objetivo corrigir a LSDA para a

variação de densidade eletrônica com a posição. Eles fazem isso incluindo os gradientes de  $\rho^\alpha$  e  $\rho^\beta$  no integrando. Portanto,

$$E_{XC}^{GGA}(\rho^\alpha, \rho^\beta) = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.50)$$

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

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}. \quad (2.51)$$

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

$$E_X^B = E_X^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b \chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} d\mathbf{r}, \quad (2.52)$$

onde

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

$b$  é um parâmetro empírico cujo valor de 0,0042 a.u. foi determinado de modo a ajustar as energias HF de troca conhecidas para vários átomos. Finalmente,

$$E_X^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho^\sigma)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] d\mathbf{r}. \quad (2.53)$$

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

Funcionais de troca-correlação híbridos são comumente utilizados (um funcional híbrido mistura o funcional de energia de troca com funcionais de troca e correlação de

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

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_X)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{exato} + a_XE_X^B + (1 - a_C)E_C^{VWN} + a_CE_C^{LYP}, \quad (2.54)$$

onde  $E_X^{exato}$  (as vezes denotado por  $E_X^{HF}$ , porque usa a definição de HF para  $E_X$ ) é dado por

$$-\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \psi_i(1)\psi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j(1)\psi_i(2) \right\rangle$$
 e  $E_C^{VWN}$  representa o funcional energia de correlação

dado por Vosko, Wilk e Nusair (VWN 1980). Os valores dos parâmetros  $a_0 = 0,20$ ,  $a_X = 0,72$  e  $a_C = 0,81$  foram ajustados de modo a reproduzirem apropriadamente as energias de atomização molecular experimentais (Levine, 1991).

## 2.9 Transformação Douglas-Kroll

Para descrever teoricamente estruturas atômicas ou moleculares que são compostos por elementos pesados da tabela periódica é fundamental considerar efeitos relativísticos. Em Química Quântica isto implica na substituição da equação de Schrödinger não relativística pela equação relativística de Dirac. Essa possui certas características que fazem com que os cálculos se tornem extremamente custosos do ponto de vista computacional e, além disso, dão origem a estados de energias negativas (estados positrônicos), que não possuem qualquer significado físico no contexto da Química Quântica. Por esses motivos, recorrem-se a métodos aproximativos para levar em consideração os efeitos relativísticos.

As autofunções do Hamiltoniano de Dirac são quadrivetores chamados de quadrispinores. Um quadrispinor contém quatro componentes (funções) que descrevem um estado quântico. Duas de suas componentes são chamadas de componentes pequenas e as outras duas de componentes grandes. Um método de desacoplar as componentes pequena e grande das funções de Dirac-Hartree-Fock (DHF) é dado pelo método DK (Douglas e Kroll, 1974; Jansen e Hess, 1989). Inicialmente, apresentado por Douglas e Kroll (1974), este método começa com uma transformação Foldy-Wouthoysen de primeira ordem realizada no espaço dos momentos. O Hamiltoniano no espaço dos momentos é

$$\hat{h}_D = \hat{h} + V_x, \quad (2.55)$$

$$\hat{h} = \alpha \cdot p + \beta m, \quad (2.56)$$

onde  $p$  é o operador momento,  $m$  a massa do elétron e  $\alpha$  e  $\beta$  são as matrizes de Dirac.

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

$$\hat{V}_x \phi(p) = \int V(p, p') \phi(p') d^3 p'. \quad (2.57)$$

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

$$E_p = (p^2 + m^2)^{1/2}. \quad (2.58)$$

O operador unitário resultante é dado por (Kellogg, 1996)

$$\hat{U} = \left( \frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \left[ 1 + \beta \left( \frac{\alpha \cdot p}{\hat{E}_p + m} \right) \right]. \quad (2.59)$$

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

$$\hat{U} \hat{h}_D \hat{U}^\dagger = \beta \hat{E}_p + \hat{\varepsilon} + \hat{O} = \hat{h}_D, \quad (2.60)$$

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

$$\hat{\varepsilon} = \left( \frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \left( \hat{V}_x + \frac{\alpha \cdot p}{\hat{E}_p + m} \hat{V}_x \frac{\alpha \cdot p}{\hat{E}_p + m} \right) \left( \frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \quad (2.61)$$

$$\hat{O} = \beta \left( \frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \left[ \frac{\alpha \cdot p}{\hat{E}_p + m}, \hat{V}_x \right]. \quad (2.62)$$

O uso das definições

$$\hat{A}_p = \left( \frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \quad (2.63)$$

$$\hat{R}_p = \frac{\alpha \cdot p}{\hat{E}_p + m} \quad (2.64)$$

produzem expressões mais compactadas para os operadores par e ímpar (Kellogg, 1996)

$$\hat{\varepsilon} = \hat{A}_p (\hat{V}_x + \hat{R}_p \hat{V}_p \hat{R}_p) \hat{A}_p \quad (2.65)$$

$$\hat{O} = \beta \hat{A}_p [\hat{R}_p, \hat{V}_x]. \quad (2.66)$$

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

$$\hat{U}' = \left( 1 + \hat{W}_1^2 \right)^{1/2} + \hat{W}_1, \quad (2.67)$$

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

$$\begin{aligned} \hat{U}'_h \hat{U}'^\dagger = & \beta \hat{E}_p - [\beta \hat{E}_p, \hat{W}_1] + \hat{\varepsilon} + \hat{O} + \frac{1}{2} [\beta \hat{E}_p, \hat{W}_1^2]_+ \\ & - \hat{W}_1 \beta \hat{E}_p \hat{W}_1 + [\hat{W}_1, \hat{O}] + [\hat{W}_1, \hat{\varepsilon}] + \dots \end{aligned} \quad (2.68)$$

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

$$[\hat{W}_1, \hat{E}_p]_+ = \beta \hat{O}, \quad (2.69)$$

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

$$\hat{W}_1(p, p') = \beta \frac{\hat{O}}{\hat{E}_{p'} + \hat{E}_p}. \quad (2.70)$$

Usando a forma funcional de  $\hat{O}$ , obtém-se a seguinte expressão para o operador anti-Hermitiano  $\hat{W}_1(p, p')$

$$\hat{W}_1(p, p') = A_{p'} A_p (R_p - R_{p'}) \frac{V_x(p, p')}{\hat{E}_{p'} + \hat{E}_p}. \quad (2.71)$$

Esta transformação remove todos os acoplamentos das metades superior e inferior da função de onda transformada para primeira ordem em  $\hat{V}_x$ . Douglas e Kroll sugeriram que separações adicionais para ordens arbitrárias seriam possíveis através da aplicação repetida da transformação de enésima ordem

$$\hat{U}_n = \left(1 + \hat{W}_n\right)^{1/2} + \hat{W}_n, \quad (2.72)$$

Onde  $\hat{W}_n$  é, novamente, um operador anti-Hermitiano linear no potencial externo. Separação de segunda ordem no potencial externo representa na prática um procedimento final, uma vez que transformações de ordem superior se tornam extremamente complicados. O bloco grande do Hamiltoniano de uma partícula que tem sido desacoplado para a segunda ordem em  $\hat{V}_x$  e dado por (Kellogg, 1996)

$$\hat{h}''_D = \hat{E}_p + \hat{\varepsilon}_1 + \frac{1}{2} \left( [\hat{E}_p, \hat{W}_1^2]_+ + \hat{W}_1 \hat{E}_p \hat{W}_1 \right). \quad (2.73)$$

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

$$\hat{H}^{(DK)} = \sum_i^{N_e} \hat{h}''_D + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.74)$$

que é conhecido como Hamiltoniano DK e foi amplamente discutido e testado por Hess e colaboradores (Hess, 1985; Jansen e Hess, 1989; Kellö e colaboradores, 1996). Funções de onda moleculares podem ser obtidas com o Hamiltoniano DKH da mesma forma que no caso não relativístico. Investigações de sistemas contendo átomos pesados por meio de métodos de

estruturas eletrônicas DK têm dado ótimos resultados quando comparados com resultados totalmente relativístico (Collins e colaboradores, 1995).

## 3 Funções de Base e Conjuntos de Bases

### 3.1 Introdução

Funções de bases são essenciais para todos os métodos *ab initio* e DFT. Como já foi mencionado anteriormente, a parte espacial dos spin-orbitais podem ser expandidos em um conjunto completo de funções de base, no entanto, para tal conjunto ser completo é necessário um número infinito de funções de base o que resultaria numa energia HF igual à aquela dada pela Eq. (2.5) (conhecida como limite HF), o que é impossível. É importante mencionar que a energia do limite HF não é a energia exata do sistema, pois o método HF não leva em consideração a correlação eletrônica. A diferença entre o limite HF e a energia mais baixa atingida por um cálculo SCF é a medida do erro de truncamento de conjuntos de bases. É importante escolher sabiamente as funções de base para atingir uma boa acurácia (um erro de truncamento pequeno), pois utilizar um número elevado de funções, pode aumentar em demasia o tempo computacional para a realização dos cálculos. As funções de base são classificadas de acordo com o tipo, com o número de funções usadas na expansão e com certas características destas funções. Neste capítulo, serão apresentadas as principais funções de bases e conjuntos de bases encontrados na literatura e o método coordenada geradora HF melhorado (*Improved Generator Coordinate HF*, IGCHF), que tem sido usado para gerar conjuntos de bases para sistemas atômicos e moleculares.

### 3.2 Funções Tipo Slater

As funções do tipo Slater (*Slater-Type Functions*, STFs) foram desenvolvidas em 1930 por Slater com o intuito de simplificar a parte radial dos orbitais hidrogenóides, que são funções de Laguerre, as quais podem levar a integrais extremamente complicadas de resolver, impondo assim um limite nos cálculos de sistemas atômicos ou moleculares. Uma STF é escrita na seguinte forma

$$S_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (3.1)$$

onde  $N$  é a constante de normalização,  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  são os harmônicos esféricos e o parâmetro  $\zeta$  é o expoente orbital que determina a característica do orbital. As letras  $n$ ,  $l$  e  $m$  representam os números quânticos principal, angular e magnético. Para  $\zeta > 1$  tem-se uma representação aproximada dos orbitais contraídos, que são orbitais cuja a distribuição da densidade probabilidade se encontra mais próxima do núcleo. Para  $0 < \zeta < 1$ , tem-se uma representação aproximada dos orbitais difusos, que são orbitais com uma distribuição da densidade probabilidade significativa em regiões mais afastadas dos núcleos. As STFs não possuem pontos de nós na parte radial como os orbitais hidrogenóides. Os nós são introduzidos a partir de uma combinação linear de STFs.

As STFs possuem duas características importantes: um “bico” (*cusp*) quando  $r$  tende a zero e seu comportamento é similar a um orbital hidrogenóide quando decai assintoticamente para zero, isso permite que elas descrevam com muita acurácia sistemas atômicos e moleculares. Porém, para sistemas moleculares com mais de dois átomos, as integrais multicêntricas envolvendo STFs não possuem soluções analíticas, o que limita o seu uso a sistemas atômicos e diatômicos, sendo necessário recorrer a um outro tipo de função quando se lida com sistemas moleculares maiores.

### 3.3 Funções Tipo Gaussianas

Para contornar o problema com as integrais citadas na seção anterior, Boys (1950) propôs o uso de GTFs em cálculos moleculares, que são definidas como

$$G_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{\zeta r^2}Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (3.2)$$

onde  $N$  é uma constante de normalização e  $\zeta$  é um parâmetro que pode ser determinado variacionalmente.

A dependência de  $r^2$  no exponencial de GTFs implica numa descrição mais pobre de orbitais atômicos ou moleculares em regiões próximas e afastadas do núcleo, que aquela oferecida por STFs. Isso acontece por dois motivos: No ponto onde se encontra o núcleo uma GTF possui derivada igual a zero, em contraste com uma STF que possui um bico (*cusp*), e uma GTF tende a zero mais rapidamente a medida que se afasta da posição nuclear do que uma STF, prejudicando a descrição de elétrons mais afastados dos núcleos. Portanto, faz-se necessário utilizar uma quantidade maior de GTFs que STFs para atingir a mesma precisão. O aumento do

número de funções é compensado com o aumento da eficiência computacional, pois as integrais multieletrônicas envolvendo GFTs são resolvidas mais facilmente, tendo em vista que produtos de duas GFTs de centros diferentes é equivalente a uma GTF centrada num único ponto (Shavitt e colaboradores, 1963).

### 3.4 Gaussianas Contraídas

O número de coeficientes  $c_{ji}$  da expansão da parte radial dos orbitais atômicos ou moleculares contribui para o crescimento do tempo computacional num procedimento SCF, então, em geral, agrupa-se várias GTFs para formar funções Gaussianas contraídas (*Contracted* GTF, CGTF). Cada Gaussiana contraída,  $\chi_j$ , é expressa como uma combinação linear de funções Gaussianas primitivas, que é dada por

$$\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i, \quad (3.3)$$

onde  $d_{ij}$  é o coeficiente de contração,  $g_i$  são as primitivas centradas no mesmo núcleo atômico. Os orbitais espaciais são então expandidos em termos das Gaussianas contraídas. A contração é especialmente útil para representar os elétrons das camadas mais internas, desde que eles requerem um número grande de funções para descrever o “bico” que ocorre próximo ao núcleo, e esses elétrons contribuem pouco para a ligação química.

O uso de CGTFs reduz o número de incógnitas  $c_{ji}$  a serem determinados num cálculo HF, o que representa economia de tempo computacional com uma perda controlada de acurácia, se as CGTF forem escolhidas adequadamente. É possível ajustar os coeficientes de contração de um conjunto de CGTFs para se assemelharem a qualquer função, por exemplo, STFs. O grau de contração é o número de funções Gaussianas primitivas que entram na CGTF, tipicamente variando entre um a dez. A especificação de um conjunto de bases em termos de primitivas e funções contraídas é feita pela notação (19s15p6d)/[8s6p2d], onde os termos entre parênteses é o número de primitivas de cada simetria, e os termos entre colchetes é o número de funções contraídas de cada simetria.

Há duas maneiras distintas de contrair um conjunto de GTFs primitivas, a saber: Contração segmentada e contração geral. Na contração segmentada, cada função primitiva é usada apenas uma única vez numa função contraída, isto é, o conjunto de funções primitivas é

particionado em conjuntos disjuntos. Na contração geral, todas as primitivas entram em todas as funções contraídas, mas com diferentes coeficientes de contração.

### 3.5 Base Mínima

Após ter escolhido o tipo de função (GTFs ou STFs), o outro passo importante é escolher o número de funções na hora de realizar um cálculo atômico ou molecular. O menor número de funções possível é conhecido como conjunto de bases mínimo, onde se utiliza uma única função para representar cada orbital atômico ocupado com números quânticos  $n$  e  $l$ . Isso significa que para representar o orbital  $1s$  do hidrogênio e do hélio é necessário apenas uma única função. A mesma lógica pode ser aplicada para os elementos da primeira linha da tabela periódica, neste caso, 5 funções são necessárias para representar os orbitais  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ . Esse conjunto de bases é usado para obter informações qualitativas a respeito das ligações químicas, no entanto, ele não proporciona resultados satisfatórios de propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos ou moleculares, isto é, gera funções de onda pouco acuradas e energias que estão distantes do limite HF. Para cálculos mais precisos, faz-se necessário o uso de um conjunto de funções de base maior.

### 3.6 Conjuntos de Bases Dupla Zeta e Estendido

O próximo passo para melhorar a descrição de um sistema atômico ou molecular é duplicar o número de funções de base de modo que uma combinação linear de duas funções de base com expoentes diferentes descreverão cada orbital atômico ou molecular. Esse conjunto de bases é conhecido como dupla zeta (DZ). Duplicar o número de funções de subcamadas ocupadas permite descrever com maior precisão ligações químicas que possuem distribuições eletrônicas diferentes em direções diferentes (Jensen, 2007).

Quanto maior o número de funções de base para descrever cada subcamada eletrônica ocupada, maiores serão as precisões da função de onda e da energia atômica ou molecular. Isso implica num aumento do custo computacional. Qualquer conjunto de bases maior que a qualidade DZ é chamado de base estendida. Quando se utilizam três funções para descrever cada orbital atômico a base é denominada tripla zeta (TZ), quando se utilizam quatro funções, quadrupla zeta (QZ), e acima de quatro funções utiliza-se o número de funções explicitamente para denominar a base (5Z, 6Z).

## 3.7 Bases de Valência Separada

Como a ligação química envolve principalmente orbitais de valência enquanto que os orbitais mais internos são pouco afetados, é comum utilizar uma única função contraída para descrever os orbitais mais internos e aumentar o número de funções de base apenas para os orbitais de valência. Conjuntos de bases com essa característica são conhecidos como bases de valência separada, e os mais conhecidos são: 4-31G, 6-21G, 6-31G e 6-311G. A nomenclatura desses conjuntos de bases nos revela o esquema de contração. O primeiro número indica o número de funções primitivas usadas para formar uma única CGTF que descreve os orbitais atômicos das camadas mais internas e os números após o hífen revela como as GTFs da camada de valência foram contraídas, onde cada algarismo corresponde ao número de primitivas que formam as CGFTs de valência.

## 3.8 Funções de Polarização

Uma vez que os elétrons nos orbitais que participam de uma ligação química são deformados (ou polarizados) é comum adicionar funções de polarização aos conjuntos de bases atômicas para descrever mais adequadamente este efeito. Pode-se considerar essas distorções adicionando funções de bases que representam orbitais com valores de  $l$  mais altos. Por exemplo, para modelar as distorções sofridas pelo orbital  $1s$ , inclui-se funções de base tipo  $p$ , funções tipo  $d$  são incluídas para modelar a distorção sofrida por orbitais  $p$ . Como esses orbitais não estão ocupados não é possível determinar os expoentes das funções de polarização através de cálculos HF, neste caso, é preciso utilizar métodos correlacionados. A adição de funções de polarização numa base DZ, por exemplo, resulta numa base chamada DZP. Quando adicionam-se funções de polarização a um conjunto de bases, os resultados de propriedades físicas e químicas de moléculas como energia de dissociação, momentos dipolares, etc, melhoram.

Conjuntos de bases com funções de polarização amplamente utilizados em cálculos moleculares são: STO-3G\*, 3-21G\*, 6-31G\*, 6-311G\*, 6-31G\*\*, 6-311\*\*. Os conjuntos de bases 6-31G\* e 6-311G\* são formados pela adição de funções de polarização aos conjuntos de valência separada 6-31G e 6-311G, respectivamente. A presença de um asterisco (\*) indica que funções de polarização de simetria  $d$  foram adicionadas aos átomos pesados, e a presença de dois asteriscos (\*\*) indica que além das funções de polarização de simetria  $d$ , adicionou-se uma função de polarização de simetria  $p$  aos átomos de hidrogênio.

## 3.9 Funções Difusas

Para melhorar a descrição das regiões mais afastadas dos núcleos contendo uma distribuição eletrônica significativa são acrescentadas funções difusas ao conjunto de funções de base. Essas funções são requeridas para calcular propriedades atômicas ou moleculares, que estão relacionadas com a distribuição eletrônica em orbitais mais distantes dos núcleos, como a polarizabilidade. Conjuntos de bases acrescido de funções difusas são chamados de aumentados. Se essas funções são adicionadas a uma base DZP, por exemplo, essa base será reclassificada como ADZP. A principal característica dessas funções é que seu expoente possui um valor pequeno.

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

## 3.10 Bases Igualmente Temperadas

Quando um conjunto de bases é grande o processo de otimização torna-se mais dispendioso. As funções se tornam linearmente dependentes e a energia varia muito pouco com a mudança dos expoentes. Uma análise das funções de base otimizadas pelo método variacional revela que a razão entre dois expoentes sucessivos é aproximadamente constante (Jensen, 2007). A partir desta análise, introduziu-se o conceito de base igualmente temperada, que é definida como

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

Onde  $N_l(\zeta_k)$  é uma constante de normalização,  $p$  é igual a 1 para STF e 2 para GTF. O expoente  $\zeta_k$  é determinado através da seguinte formula

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

Onde  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros variacionais, diferentes parâmetros para diferentes simetrias, e  $K$  é o número de funções de base. Os  $\zeta_k$  escolhidos formam uma progressão geométrica  $\alpha$ ,  $\alpha\beta$ ,  $\alpha\beta^2$ , ...

A Eq. (3.5) foi originalmente proposta por Reeves (1963), porém foi extensivamente utilizada por Ruedenberg e colaboradores (1973) em cálculos atômicos e moleculares (Reeves, 1963; Raffenetti e Ruedenberg, 1973;).

Segundo Diercksen e colaboradores (1983), a utilização de bases igualmente temperadas possuem as seguintes vantagens: apenas dois parâmetros ( $\alpha$  e  $\beta$ ) por simetria atômica são otimizados, o conjunto de bases se aproxima de um conjunto completo nos limites de  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $\beta \rightarrow 1$  e  $K \rightarrow \infty$  e para  $\beta > 1$ , as funções de base em geral são linearmente independentes.

Silver e colaboradores (Silver e Wilson, 1973a; Silver e Wilson, 1973b) desenvolveram bases universais igualmente temperadas para todos os átomos de H até Sr, com o intuito de transferirem integrais de um cálculo molecular para outro.

### 3.11 Bases Bem Temperadas

Com o objetivo de conseguir uma boa precisão com um conjunto de bases menor que aquele de uma base igualmente temperada, Huzinaga e Klobukowski (1985) propuseram uma generalização da Eq. (3.4),

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

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

A aplicação das bases temperadas em sistemas atômicos (Huzinaga e Klobukowski, 1985) indicou que elas evitam problemas de dependência linear e rapidamente converge para o mínimo de energia.

## 3.12 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorada

Mohallem e colaboradores (1986) desenvolveram o método coordenada geradora HF (*Generator Coordinate HF*, GCHF), que tem sido aplicado com sucessos para gerar conjunto de bases de GTFs e STFs para vários sistemas atômicos e moleculares (Mohallem e colaboradores; 1986; Custodio e colaboradores, 1992; Custodio e Goddard, 1993; da Silva e Trisc, 1996; Jorge e Martins; 1998; Jorge e Fantin, 1999; Jorge e Muniz, 1999; Jorge e Franco, 2000; Jorge e Aboul Hosn, 2001).

Jorge e de Castro (1999) introduziram uma modificação ao método GCHF, que produziu melhoramento na energia HF atômica sem adição de funções de base. Nesta aproximação, o novo espaço da coordenadora geradora,  $\Omega$ , é discretizado para cada simetria  $s$ ,  $p$ ,  $d$  e  $f$  através de três sequências aritméticas independentes,

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

Tal procedimento foi denominado método IGCHF. Agora, para um dado valor de  $k$ , o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria com uso da Eq. (3.7) é três vezes maior que aquele do método GCHF original. Deve-se observar que o uso da Eq. (3.7) faz com que uma malha de pontos de discretização  $\{\Omega_k\}$  não seja mais igualmente espaçada, uma vez que agora usam-se três sequências aritméticas independentes para gerar os expoentes das funções de base de cada simetria.

# 4 Conjuntos de Bases Aumentados para Todos os Elétrons para He, Ca, Sr, Ba e Lantanídeos Aplicados a Cálculos de Propriedades Atômica e Molecular

## 4.1 Introdução

Neste Capítulo será discutido o processo de desenvolvimento dos conjuntos de bases aumentados não relativístico e DKH para He, Ca, Sr, Ba e lantanídeos. Usando os conjuntos aumentados DKH juntamente com o funcional B3LYP, foram calculados os comprimentos de ligação, energias de dissociação, frequências vibracionais harmônicas, potenciais de ionização e afinidades eletrônicas adiabáticas e momentos de dipolo elétrico de CaH, SrH e BaH. As polarizabilidades de dipolo média para alguns elementos estudados nesse trabalho também foram calculadas e comparadas com valores encontrados na literatura.

## 4.2 Conjuntos de Bases Aumentados

No passado, um procedimento similar ao desse trabalho foi aplicado para determinar os conjuntos AXZP (Campos e colaboradores, 2017; de Oliveira e colaboradores, 2018, 2019). Para He ( $1s$ ), Ca ( $1s1p$ ), Sr e Ba ( $1s1p1d$ ), e lantanídeos ( $1s1p1d1f$ ), funções difusas foram adicionadas aos conjuntos de bases XZP dos átomos neutros e, então, elas foram otimizadas com o programa ATOM SCF (Chakravorty e colaboradores, 1989) considerando o critério de energias HF mínimas dos estados fundamentais dos ânions. Funções de polarização também foram inclusas aos conjuntos XZP, mas, elas foram determinadas a partir das energias MP2 dos estados fundamentais dos ânions. Por exemplo, para cada lantanídeo, uma função de polarização de simetria  $g$  foi adicionada. Para a correlação eletrônica, a aproximação de caroço congelado e o programa Gaussian 09 (Frisch e colaboradores, 2009) foram empregados.

Exceto para He, é necessário levar em consideração os efeitos relativísticos para os outros átomos estudados neste trabalho, se for desejável obter resultados comparáveis aos dados

experimentais. O método DKH2 considera a maior parte dos efeitos relativísticos escalares e reduz significativamente o tempo computacional gasto por métodos relativísticos de quatro componentes em cálculos de propriedades moleculares. A partir dos conjuntos XZP (X = D, T, Q, 5 e 6), Jorge e colaboradores derivaram os conjuntos de bases para todos os elétrons DKH de qualidades diferentes para todos os elementos da tabela periódica (Jorge e colaboradores, 2009; Campos e colaboradores, 2011; Canal Neto e colaboradores, 2013; Campos e Jorge, 2013; Jorge e colaboradores, 2016; Martins e colaboradores, 2016; Campos e colaboradores, 2017; de Oliveira e colaboradores, 2018, 2019).

Os conjuntos de bases AXZP-DKH para He, Ca, Sr, Ba e lantanídeos foram obtidos através da inclusão das funções difusas dos conjuntos AXZP nos conjuntos XZP-DKH correspondentes. Para mais detalhes sobre o procedimento veja de Oliveira e colaboradores (2018, 2019). Os tamanhos e parâmetros para os conjuntos de bases AXZP e AXZP-DKH para He (X = D, T, Q e 5), Ca e Sr (X = D, T e Q) Ba (X = D e T) e lantanídeos (X = D) estão disponíveis em formatos diversos no site <http://qcgv.ufes.br/> e <https://www.basissetexchange.org/>.

## 4.3 Resultados e Discussão

O funcional de Becke de três parâmetros para troca (Becke, 1993) e o de Lee, Yang e Parr para correlação (Lee e colaboradores, 1988) (B3LYP) com o programa Gaussian 09 (Frisch e colaboradores, 2009) foram usados em todos os cálculos atômicos e moleculares. Inicialmente, as geometrias de equilíbrio dos monohidretos de cálcio, estrôncio e bário foram determinadas com o procedimento DKH2-B3LYP/AXZP-DKH e, então, usando o mesmo nível de teoria as outras propriedades moleculares foram calculadas a partir dessas estruturas. Finalmente, polarizabilidades de dipolo média [ $\bar{\alpha} = (\alpha_{zz} + \alpha_{xx} + \alpha_{yy})/3$ ] de alguns elementos foram calculadas.

### 4.3.1 CaH

Medidas precisas de constantes espectroscópicas para os hidretos alcalinos no estado fundamental podem ser encontradas na literatura. Por enquanto, não estão disponíveis todos os valores correspondentes para os monohidretos de alcalinos terrosos. Não é comum determinar constantes espectroscópicas e outras propriedades para CaH, SrH e BaH com conjuntos de bases para todos os elétrons. Lamentavelmente, estudos teóricos envolvendo ECPs para essas

moléculas diatômicas são escassos. Portanto, para os monohidretos de estrôncio e bário alguns resultados desse trabalho são únicos.

**Tabela 1** Comprimento de ligação ( $r_e$ ), energia de dissociação ( $D_e$ ), frequência vibracional harmonica ( $\omega_e$ ), potencial de ionização ( $AIP$ ) e afinidade eletrônica adiabáticas ( $AEA$ ) e momento de dipolo elétrico ( $\mu_e$ ) para o estado fundamental ( $X^2\Sigma^+$ ) de CaH.

	DKH2-B3LYP <sup>a</sup>	DKH2-B3LYP <sup>b</sup>	CCSD(T) <sup>c</sup>	Expt.
$r_e$ (Å)	2,1185	2,0742	1,99579	2,0025 <sup>d</sup>
$D_e$ (eV)	1,5531	1,6453	1,8450	1,66±0.07 <sup>e</sup>
$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	1197,74	1212,83	1298,9	1298,34 <sup>d</sup>
$AIP$ (eV)	5,944	5,880	5,656	5,86±0.09 <sup>f</sup>
$AEA$ (eV)	0,9092	0,8975	0,947	0,930±0,050 <sup>g</sup>
$\mu_e$ (D)	2,702	2,632	2,513	2,94 <sup>h</sup>

<sup>a</sup>Este trabalho. Conjunto de bases ATZP-DKH gerado neste trabalho (para Ca) e por Jorge e colaboradores (2009) (para H).

<sup>b</sup>Este trabalho. Conjunto de bases AQZP-DKH gerado neste trabalho (para Ca) e por Jorge e colaboradores (2009) (para H).

<sup>c</sup>De Holka e Urban (2006). Usando o conjunto de bases aug-cc-pV5Z para todos os elétrons.

<sup>d</sup>De Huber e Herzberg (1979). <sup>e</sup>Citado por Pettersson e colaboradores (1983). <sup>f</sup>De Kaving e Lindgren (1974). <sup>g</sup>De Rackwitz e colaboradores (1977). <sup>h</sup>De Steimle e colaboradores (2004).

Tabela 1 mostra dados teóricos e experimentais para o estado fundamental ( $X^2\Sigma^+$ ) de CaH. Pode-se notar que quando comparado com os valores experimentais (Kaving e Lindgren, 1974; Huber e Herzberg, 1979; Pettersson e colaboradores, 1983), os resultados DKH2-B3LYP para  $r_e$ ,  $D_e$ ,  $\omega_e$  e  $AIP$  melhoram indo de ATZP-DKH para AQZP-DKH. A única exceção é encontrada para  $\mu_e$ , onde o resultado ATZP-DKH é levemente melhor. Além disso, o comprimento de ligação e frequência vibracional harmônica DKH2-B3LYP/AQZP-DKH são 3,5% e 6,6% mais alto e mais baixa que os dados experimentais correspondentes (Huber e Herzberg, 1979). A energia de dissociação e potencial de ionização e afinidade eletrônica adiabáticas DKH2-B3LYP/AQZP-DKH estão dentro das barras de incerteza dos valores experimentais (Kaving e Lindgren, 1974; Rackwitz e colaboradores, 1977; Pettersson e colaboradores, 1983). Os momentos de dipolo elétrico DKH2-B3LYP/ATZP- e AQZP-DKH são, respectivamente, 0,24 e 0,31 D mais baixos que o valor experimental (Steimle e

colaboradores, 2004). Isso não é surpreendente, porque o momento de dipolo de CaH representa um desafio até mesmo para métodos altamente precisos. O resultado CCSD(T)/aug-cc-pV5Z calculado por Holda e Urban (2006) é subestimado por 0,43 D. O melhor valor teórico obtido por esses autores ainda está longe do valor experimental por 0,33 D. Uma discussão extensiva sobre as limitações de métodos *ab initio* na previsão do momento de dipolo de CaH foi feita por Holda e Urban (2006). Na Tabela 1, pode-se ver que exceto para AIP e  $\mu_e$ , os resultados CCSD(T)/aug-cc-pV5Z para o monohidreto de cálcio estão mais próximos dos dados experimentais que os resultados DKH2-B3LYP/AQZP-DKH. Como esperado, o método CCSD(T) funciona bem para as outras propriedades.

### 4.3.2 SrH

Os resultados DKH2-B3LYP/ADZP- e ATZP-DKH para o estado fundamental ( $X^2\Sigma^+$ ) de SrH são exibidos na Tabela 2. Dados teóricos (Fuentealba e colaboradores, 1987; El-Kork e colaboradores, 2018) e experimentais (Huber e Hezberg, 1979) disponíveis na literatura também foram incluídos. Os resultados ADZP-DKH e ATZP-DKH estão próximos um do outro, a maior diferença igual a 6,7% ocorre para  $\mu_e$ . O comprimento de ligação DKH2-B3LYP/ATZP-DKH é apenas 1,3% maior que o valor experimental (Huber e Hezberg, 1979), enquanto que a frequência vibracional harmônica DKH2-B3LYP/ATZP-DKH é subestimada por 2,1%. Para  $D_e$ , nossos valores são aproximadamente 6,5% mais altos que o limite superior experimental (Huber e Hezberg, 1979). O comprimento de ligação e frequência vibracional harmônica DKH2-B3LYP/ATZP-DKH concordam bem com os resultados precisos obtidos recentemente por El-Kork e colaboradores (2018) a um nível de teoria mais alto, CASSCF-MRCI+Q/aug-cc-pVQZ. Deve-se notar que as diferenças entre os valores correspondentes calculados com essas duas aproximações teóricas não excedem 1,7% (cf. Tabela 2). Exceto para  $D_e$ , cuja diferença é de 15,5%, nossos resultados DKH2-B3LYP/ATZP-DKH para  $r_e$  e  $\omega_e$  estão em boa concordância com aqueles calculados com o método  $V_{sp} + \text{CISD}$  (Fuentealba e colaboradores, 1987) juntamente com os conjuntos de bases  $[7s5p2d]$  e  $[3s2p]$  para Sr e H, respectivamente. Esse método usa um pseudopotencial ( $V_{sp}$ ) que foi ajustado aos valores experimentais. Um AIP de 5.3211 eV (Lesiuk e colaboradores, 2017) determinado através da combinação do método CCSD(T) para todos os elétrons com STFs é próximo ao nosso valor de 5,4438 eV, sendo a razão entre esses valores igual a 2,2%. Um momento de dipolo de 2,92 D foi reportado por Leininger e Jeung (1994) usando o pseudopotencial HF de caroço pequeno

para Sr em conjunção com um conjunto de bases molecular grande e seguido por um cálculo MRCI. Esse valor é 10,8% menor que o resultado DKH2-B3LYP/ATZP-DKH.

**Tabela 2** Comprimento de ligação ( $r_e$ ), energia de dissociação ( $D_e$ ), frequência vibracional harmonica ( $\omega_e$ ), potencial de ionização ( $AIP$ ) e afinidade eletrônica adiabáticas ( $AEA$ ), e momento de dipolo elétrico ( $\mu_e$ ) para o estado fundamental ( $X^2\Sigma^+$ ) de SrH.

	DKH2-B3LYP <sup>a</sup>	DKH2-B3LYP <sup>b</sup>	Valores teóricos	Expt. <sup>g</sup>
$r_e$ (Å)	2,1722	2,1737	2,211 <sup>c</sup> ; 2,15 <sup>d</sup>	2,1455
$D_e$ (eV)	1,7361	1,7682	1,53 <sup>d</sup>	< 1,66
$\omega_e$ , (cm <sup>-1</sup> )	1222,74	1180,43	1166,2 <sup>c</sup> ; 1134 <sup>d</sup>	1206,2
$AIP$ (eV)	5,4175	5,4438	5.3211 <sup>e</sup>	–
$AEA$ (eV)	0,8874	0,8691	–	–
$\mu_e$ (D)	3,0676	3,2749	2,92 <sup>f</sup>	–

<sup>a</sup>Este trabalho. Conjunto de bases ADZP-DKH gerado neste trabalho (para Sr) e por Jorge e colaboradores (2009) (para H).

<sup>b</sup>Este trabalho. Conjunto de bases ATZP-DKH gerado neste trabalho (para Sr) e por Jorge e colaboradores (2009) (para H).

<sup>c</sup>De El-Kork e colaboradores (2018). CASSCF-MRCI+Q juntamente com o conjunto de bases aug-cc-pVQZ para todos os elétrons.

<sup>d</sup>De Fuentealba e colaboradores (1987). Método  $V_{sp}$  + CISD juntamente com os conjuntos de bases [7s5p2d] e [3s2p] para Sr e H, respectivamente.

<sup>e</sup>De Lesiuk e colaboradores (2017). Método CCSD(T) para todos os elétrons juntamente com STFs.

<sup>f</sup>De Leininger e Jeung (1994). Pseudopotencial HF de caroço pequeno para Sr em conjunção com um conjunto de bases molecular grande mais um cálculo MRCI.

<sup>g</sup>De Huber e Herzberg (1979).

### 4.3.3 BaH

Comprimentos de ligação, energias de dissociação, frequências vibracionais harmônicas, potenciais de ionização e afinidades eletrônicas adiabáticas e momentos de dipolo elétrico DKH2-B3LYP/ADZP- e ATZP-DKH para o estado fundamental ( $X^2\Sigma^+$ ) de BaH são apresentados na Tabela 3. Dados teóricos e experimentais publicados anteriormente também foram adicionados. Com exceção do valor AIP, os resultados ATZP-DKH para  $r_e$ ,  $D_e$ ,  $\omega_e$ , AEA e  $\mu_e$  são significativamente diferentes daqueles calculados com o conjunto de bases ADZP-DKH. A razão para isso é que diferentemente do cálcio e estrôncio, que têm 20 e 38 elétrons,

respectivamente, o bário tem 56 elétrons precisando de mais GTFs para descrever apropriadamente todos eles, i.e., conjuntos de bases maiores. A prova dessa afirmativa é que enquanto o comprimento de ligação e frequência vibracional harmônica DKH2-B3LYP/ATZP-DKH estão em excelente concordância com os dados experimentais obtidos por Ram e Bernath (2013), os resultados DKH2-B3LYP/ADZP-DKH correspondentes são superestimado e subestimado por 8,9% e 11,4%, respectivamente. A energia de ligação DKH2-B3LYP/ATZP-DKH superestima o valor experimental revisado recentemente por Moore e colaboradores (2016). O comprimento de ligação DKH2-B3LYP/ATZP-DKH é 0,2% menor que o valor (Moore e Lane, 2018) obtido a nível de teoria mais alto, método CASSCF-MRCI+Q juntamente com os conjuntos de bases aug-cc-pCVQZ (para Ba) e aug-cc-pVQZ (para H). Exceto para  $D_e$ , os valores  $r_e$  e  $\omega_e$  reportados por Fuentealba e colaboradores (1987) são similares aos resultados DKH2-B3LYP/ATZP-DKH. Novamente, os AIPs obtidos nesse trabalho e por Lesiuk e colaboradores (2017) estão em excelente concordância um com outro. O momento de dipolo DKH2-B3LYP/ATZP-DKH excede 6,9% aquele calculado com um modelo preciso, método CCSD(T) para todos os elétrons juntamente com um conjunto de bases STFs. Para SrH e BaH, não foi encontrado valores teóricos e experimentais para AEA para comparar com os nossos. Considerando o bom desempenho do modelo DKH2-B3LYP/AXZP-DKH na determinação dessa propriedade para CaH, acreditamos que os nossos valores AEA para SrH e BaH são confiáveis.

A partir das Tabela 1, 2 e 3, pode-se ver que os comprimentos de ligação DKH2-B3LYP/ATZP-DKH aumentam de CaH para SrH e de SrH para BaH. Essa tendência era esperada porque o raio atômico cresce ao longo do grupo 2 dos elementos. Como os pesos moleculares dos monohidretos aumentam com o número atômico dos alcalinos terrosos, as frequências vibracionais harmônicas devem diminuir. Considerando os resultados DKH2-B3LYP/ATZP-DKH, essa tendência é também observada nas Tabelas 1, 2 e 3. Outros pontos interessantes que podem ser verificados a partir dessas Tabelas são que os potenciais de ionização e afinidades eletrônicas adiabáticas DKH2-B3LYP/ATZP-DKH diminuirão de CaH para SrH e de SrH para BaH, enquanto que o oposto ocorre com os momentos de dipolo. A origem dessas três últimas tendências é o aumento de blindagem eletrônicas através do grupo 2.

**Tabela 3** Comprimento de ligação ( $r_e$ ), energia de dissociação ( $D_e$ ), frequência vibracional harmônica ( $\omega_e$ ), potencial de ionização ( $AIP$ ) e afinidade eletrônica adiabáticas ( $AEA$ ) e momento de dipolo elétrico ( $\mu_e$ ) para o estado fundamental ( $X^2\Sigma^+$ ) de BaH.

	DKH2-B3LYP <sup>a</sup>	DKH2-B3LYP <sup>b</sup>	Valores teóricos	Expt. <sup>f</sup>
$r_e$ (Å)	2,4313	2,2347	2,239 <sup>c</sup> ; 2,24 <sup>d</sup>	2,23188651
$D_e$ (eV)	1,6591	2,3382	1,79 <sup>d</sup>	< 2,09664 <sup>g</sup>
$\omega_e$ , (cm <sup>-1</sup> )	1035,01	1153,76	1071 <sup>d</sup>	1168,42509
$AIP$ (eV)	4,8705	4,8542	4,8095 <sup>e</sup>	–
$AEA$ (eV)	0,8924	0,7656	–	–
$\mu_e$ (D)	4,5848	3,5514	3,3211 <sup>c</sup>	–

<sup>a</sup>Este trabalho. Conjunto de bases ADZP-DKH gerado neste trabalho (para Ba) e por Jorge e colaboradores (2009) (para H).

<sup>b</sup>Este trabalho. Conjunto de bases ATZP-DKH gerado neste trabalho (para Ba) e por Jorge e colaboradores (2009) (para H).

<sup>c</sup>De Moore e Lane (2018). Método CASSCF-MRCI+Q juntamente com os conjuntos de bases aug-cc-pCVQZ e aug-cc-pVQZ para Ba e H, respectivamente.

<sup>d</sup>De Fuentealba e colaboradores (1987). Método  $V_{sp} + CISD$  juntamente com os conjuntos de bases [7s5p2d] e [3s2p] para Ba e H, respectivamente.

<sup>e</sup>De Lesiuk e colaboradores (2017). Método CCSD(T) para todos os elétrons juntamente com STFs.

<sup>f</sup>De Ram e Bernath (2013). <sup>g</sup>Valor experimental de  $D_e$  revisado por Moore e colaboradores (2016).

### 4.3.4 Polarizabilidade

A polarizabilidade de dipolo é uma propriedade muito importante em estudos de estruturas eletrônicas de átomos, moléculas e aglomerados porque ela é sensível a deslocalização dos elétrons de valência e da forma de um sistema eletrônico. Nessa seção, a polarizabilidade de dipolo médio do hélio e de alguns lantanídeos foram calculadas e comparadas com os valores de referência com o propósito de avaliar o desempenho dos conjuntos de bases AXZP-DKH desenvolvidos nesse trabalho.

Tabela 4 lista as polarizabilidades de dipolo média DKH2-B3LYP/ADZP-DKH, recomendadas e experimentais para alguns lantanídeos. Os valores recomendados e os seus respectivos erros foram estimados por Schwerdtfeger e Nagle (2019) considerando os dados experimentais e teóricos mais precisos para os átomos neutros de  $Z = 1$  até  $Z = 120$  que esses autores encontraram na literatura. Pode-se notar que as polarizabilidades de dipolo média DKH2-B3LYP/ADZP-DKH diminuem ao longo da linha (tendência similar é observada com os dados experimentais) e que esses valores estão sempre dentro das barras de incerteza dos

valores recomendados. Além disso, nossos resultados também concordam bem com os experimentais (Schwerdtfeger e Nagle, 2019).

Para He, a polarizabilidade de dipolo média e potencial de ionização calculados com o procedimento DKH2-B3LYP/A5ZP-DKH são, respectivamente, 1,42 a.u. e 24,93883 eV. Eles são 2,6% e 1,4% mais altos que os valores experimentais correspondentes (Schwerdtfeger e Nagle, 2019).

**Tabela 4** Polarizabilidades de dipolo média estática ( $\bar{\alpha}$ ) para o estado fundamental de alguns lantanídeos.

Átomo	DKH2-B3LYP <sup>a</sup>	Valores recomendados <sup>b</sup>	Expt. <sup>c</sup>
Ce	206,51	205±20	192±20
Nd	194,56	208±20	184±20
Gd	171,40	158±20	176±26
Dy	169,69	163±15	164
Er	143,98	150±10	155
Yb	133,65	139±6	139,3±5,9

<sup>a</sup>Este trabalho. Conjunto de bases ADZP-DKH gerado neste trabalho.

<sup>b</sup>De Schwerdtfeger e Nagle (2019). <sup>c</sup>Citado por Schwerdtfeger e Nagle (2019).

# 5 Conjuntos de Bases Gaussianas Segmentados para Todos os Elétrons de Qualidade Tripla Zeta de Valência para os Lantanídeos: Aplicação em Cálculos de Estruturas de Monóxidos de Lantanídeos

## 5.1 Introdução

Neste Capítulo, apresentam-se os procedimentos utilizados na construção dos conjuntos de bases não relativístico TZP e relativístico TZP-DKH tão bem como os conjuntos aumentados correspondentes ATZP e ATZP-DKH para os lantanídeos (de Oliveira e colaboradores, 2019). Usando o modelo DKH2-B3LYP/TZP-DKH, cargas atômicas e populações dos orbitais de valência dos átomos de oxigênio e lantanídeos, comprimentos de ligação e energias de dissociação de equilíbrio dos monóxidos de lantanídeos (LnO) foram calculadas. Os resultados foram analisados e comparados com resultados teóricos e experimentais publicados previamente. A polarizabilidade de dipolo média estática de Yb e primeira energia de ionização dos lantanídeos também foram calculadas.

## 5.2 Determinação dos Conjuntos de Bases

### 5.2.1 Conjunto de Bases TZ para Ce-Lu

Para gerar o conjunto TZ para os lantanídeos, os seguintes passos foram realizados:

- (1) O espaço de valência ( $4f5d6s6p$ ) foi escolhido.
- (2) Para cada elemento, o conjunto de bases não contraído ( $21s15p10d6f$ ) contendo 158 funções foi otimizado para o estado fundamental [Ce ( $4f^15d^16s^2$ ,  $^1G$ ), Pr ( $4f^36s^2$ ,  $^4I$ ), Nd ( $4f^46s^2$ ,  $^5I$ ),

Pm ( $4f^5 6s^2$ ,  $^6H$ ), Sm ( $4f^6 6s^2$ ,  $^7F$ ), Eu ( $4f^7 6s^2$ ,  $^8S$ ), Gd ( $4f^7 5d^1 6s^2$ ,  $^9D$ ), Tb ( $4f^9 6s^2$ ,  $^6H$ ), Dy ( $4f^{10} 6s^2$ ,  $^5I$ ), Ho ( $4f^{11} 6s^2$ ,  $^4I$ ), Er ( $4f^{12} 6s^2$ ,  $^3H$ ), Tm ( $4f^{13} 6s^2$ ,  $^2F$ ), Yb ( $4f^{14} 6s^2$ ,  $^1S$ ), e Lu ( $4f^{14} 5d^1 6s^2$ ,  $^2D$ )] usando o critério de energia HF total mínima. Nesse processo, duas sub-rotinas desenvolvidas pelo nosso grupo de pesquisa e incluídas no programa ATOM-SCF (Chakravorty e colaboradores, 1989) foram usadas. Uma sub-rotina contém o método IGCHF (De Castro e colaboradores, 1999), enquanto a outra gera conjuntos de bases totalmente otimizados. Exceto para Lu, uma função Gaussiana de simetria  $d$  a mais foi adicionada ao conjunto de bases não contraído com o propósito de descrever melhor os elétrons nesses orbitais. Como os orbitais  $5d$  dos elementos de Pr até Eu e de Tb até Yb não estão ocupados nos estados fundamentais, a configuração eletrônica de estado excitado  $4f^{n-1} 5d^1 6s^2$  foi empregada. De Ce até Yb, a configuração de estado excitado  $4f^{n-1} 6s^2 6p^1$  ( $4f^{14} 6s^2 6p^1$  para Lu) foi usada para otimizar o menor expoente do tipo  $p$  de cada elemento.

(3) Finalmente, usando uma sub-rotina desenvolvida por nós que pesquisa o melhor esquema de contração segmentado a partir do conjunto de bases não contraído de cada elemento, obtém-se o conjunto TZ, a saber:  $[9s6p6d3f]$  para Ce até Yb e  $[9s6p5d3f]$  para Lu.

### 5.2.2 Conjunto de Bases TZP para Ce-Lu

Adicionando funções de polarização  $2g$  ao conjunto de bases TZ dos lantanídeos, obtém-se o conjunto de bases não relativístico TZP. Essas funções foram otimizadas usando o método MP2 e o critério de energia mínima. A aproximação de caroço congelado disponível no código Gaussian 09 (Frisch e colaboradores, 2009) foi empregada. O número de elétrons correlacionados para cada elemento é: Ce (4), Pr (5), Nd (6), Pm (7), Sm (8), Eu (9), Gd (10), Tb (11), Dy (12), Ho (13) Er (14), Tm (15), Yb (16), e Lu (17).

No fim desse procedimento, obtém-se o conjunto de bases TZP para Ce-Yb  $[9s6p6d3f 2g]$  e para Lu  $[9s6p5d3f 2g]$  contendo 96 e 91 funções, respectivamente. Eles representam uma redução de um terço do tamanho dos conjuntos contraídos para todos os elétrons reportados por Pantazis e Neese (2009) e Dolg (2011). Portanto, o primeiro objetivo deste trabalho foi alcançado.

### 5.2.3 Conjunto de Bases ATZP para Ce-Lu

Para descrever apropriadamente os elétrons mais afastados dos núcleos, funções difusas foram adicionadas ao conjunto TZP. Então, para cada simetria  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , e  $f$ , uma função a mais

foi adicionada e otimizada considerando o critério de energia HF total mínima. A seguir, uma função difusa de simetria  $g$  foi adicionada ao último conjunto de bases, sendo otimizada ao nível de teoria ROMP2. É importante notar que todas as funções difusas de cada elemento foram otimizadas considerando a energia do estado fundamental do íon negativo. Como mencionado anteriormente, este conjunto foi designado como ATZP, e pode ser usado em cálculos de afinidade eletrônica, polarizabilidades, rotação ótica, dicroísmo circular eletrônica de átomos, moléculas e aglomerados. O número máximo de funções por simetria do conjunto de bases ATZP para os lantanídeos é [10s7p7d4f3g]. Para alguns elementos, não foi possível gerar funções difusas para todas as simetrias, então, os conjuntos de bases aumentados são menores. Detalhes desses e de todos os outros conjuntos construídos neste trabalho podem ser encontrados nos sites <http://qcgv.ufes.br/> e <https://www.basissetexchange.org/>.

#### 5.2.4 Conjuntos de Bases TZP-DKH e ATZP-DKH para Ce-Lu

Para elementos tais como lantanídeos, os efeitos relativísticos são grandes. O método DKH (Douglas e Kroll, 1974; Hess, 1985, 1986) é conhecido por considerar a maior parte dos efeitos relativísticos escalares. De Jong e colaboradores (2001) realizaram cálculos relativísticos de alguns compostos contendo halogênios, e verificaram que, para evitar resultados indesejáveis, era essencial reconstruir os conjuntos de bases cc-pVXZ ( $X = D, T, Q,$  e 5) para H, He, B-Ne, Al-Ar, e Ga-Br com o Hamiltoniano DKH. Um procedimento similar foi empregado por Jorge e colaboradores para gerar o conjunto de bases TZP-DKH a partir do conjunto de bases TZP para os elementos de H até La e de Hf até Ac (Jorge e colaboradores 2009; Campos e Jorge, 2013; Martins e colaboradores, 2015; Campos e colaboradores, 2017).

Usando uma sub-rotina acoplada ao código Gaussian 09, que otimiza coeficientes de contração de um conjunto de bases, e considerando o critério de energia DKH2 mínima, o conjunto de bases TZP-DKH para os lantanídeos foi desenvolvido. É importante mencionar que, nesse processo, os expoentes das funções Gaussianas e os esquemas de contração do conjunto TZP não foram alterados. Finalmente, nota-se que este procedimento atinge trocas radiais relativísticas apropriadas da função de onda, isto é, os orbitais do caroço e da valência foram contraídos e expandidos, respectivamente. Adicionando as funções difusas de ATZP em TZP-DKH, o conjunto designado como ATZP-DKH foi obtido. Para qualquer átomo da tabela periódica, a estabilidade variacional do Hamiltoniano DKH2 foi mostrada por Brummelhuis e colaboradores (2002). Em todos os cálculos atômicos e moleculares harmônicos esféricos de GTFs foram considerados.

Um procedimento não muito diferente daquele apresentado neste trabalho foi usado para desenvolver os conjuntos de bases relativisticamente contraídos para todos os elétrons segmentados (*segmented all-electron relativistically contracted*, SARC) para os lantanídeos (Pantazis e Neese, 2009). Inicialmente, cálculos ROHF foram realizados para determinar os valores esperados radiais mais internos de cada átomo no estado fundamental; eles foram empregados para obter os expoentes máximos de cada simetria atômica. Subsequentemente, a série  $\alpha_i \chi^{-i}$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$  e  $\chi = 2,20, 2,40, 2,50, \text{ e } 2,60$  para  $l = s, p, d, f$ ) foi usada para gerar o conjunto não contraído. A seguir, os coeficientes de contração foram determinados a partir dos Hamiltonianos DKH2 e ZORA.

## 5.3 Resultados e Discussão

Para calcular qualquer propriedade de compostos contendo lantanídeos, efeitos relativísticos devem ser considerados. Por essa razão, somente os conjuntos de bases TZP-DKH e ATZP-DKH apresentados neste trabalho e o Hamiltoniano DKH2 serão empregados a partir daqui.

O funcional B3LYP (Lee e colaboradores, 1988; Becke, 1993) tem sido aplicado com sucesso em estudos de estrutura eletrônica de átomos, moléculas e aglomerados, sendo recentemente usado pelo nosso grupo de pesquisa (Campos e Jorge, 2013; Martins e colaboradores, 2015) em cálculos de constantes espectroscópica de moléculas contendo elementos da quarta e quinta linhas da tabela periódica. Portanto, esse funcional híbrido parece ser uma escolha natural. As estruturas de equilíbrio dos monóxidos de lantanídeos foram determinadas com o modelo DKH2B3LYP/TZP-DKH. A partir dessas estruturas, energias de dissociação de equilíbrio foram calculadas e uma análise dos orbitais naturais de ligação (Reed e colaboradores, 1988) foi realizada. Ao nível DKH2-B3LYP/ATZP-DKH, polarizabilidade de dipolo média estática de Yb também foi calculada. Para a primeira energia de ionização dos lantanídeos, o funcional M06 (Zhao e Truhlar, 2006) foi usado por causa de sua larga aplicabilidade e por ser o mais versátil dos funcionais 06.

### 5.3.1 Primeira Energia de Ionização

A primeira energia de ionização DKH2-M06/TZP-DKH (de Oliveira e colaboradores, 2019), DKH2-B3LYP/UGBS (Pantazis e Neese, 2009) e experimentais para os lantanídeos são mostradas na Tabela 5.

A concordância entre a primeira energia de ionização calculadas com e conjuntos de bases TZP-DKH e UGBS ( $34s24p20d14f$ ) é, em geral, muito boa. A maior diferença (0,34 eV) ocorre para Tb. No todo o desvio absoluto médio de nossos resultados com respeito aos resultados teóricos de referência (Pantazis e Neese, 2009) é igual a 0,14 eV.

**Tabela 5** Primeira energia de ionização (eV) dos lantanídeos.

	DKH2-M06 <sup>a</sup>	DKH2-B3LYP <sup>b</sup>	Experimental <sup>c</sup>
Ce: $4f^15d^16s^2$ ( <sup>1</sup> G) → Ce <sup>+</sup> : $4f^15d^2$ ( <sup>4</sup> H)	5,20	5,46	5,54
Pr: $f^3s^2$ ( <sup>4</sup> I) → Pr <sup>+</sup> : $f^3s^1$ ( <sup>5</sup> I)	5,34	5,39	5,47
Nd: $f^4s^2$ ( <sup>5</sup> I) → Nd <sup>+</sup> : $f^4s^1$ ( <sup>6</sup> I)	5,30	5,45	5,52
Pm: $f^5s^2$ ( <sup>6</sup> H) → Pm <sup>+</sup> : $f^5s^1$ ( <sup>7</sup> H)	5,38	5,51	5,58
Sm: $f^6s^2$ ( <sup>7</sup> F) → Sm <sup>+</sup> : $f^6s^1$ ( <sup>8</sup> F)	5,34	5,57	5,64
Eu: $f^7s^2$ ( <sup>8</sup> S) → Eu <sup>+</sup> : $f^7s^1$ ( <sup>9</sup> S)	5,45	5,62	5,67
Gd: $f^7d^1s^2$ ( <sup>9</sup> D) → Gd <sup>+</sup> : $f^7d^1s^1$ ( <sup>10</sup> D)	6,04	6,07	6,15
Tb: $f^9s^2$ ( <sup>6</sup> H) → Tb <sup>+</sup> : $f^9s^1$ ( <sup>7</sup> H)	5,47	5,81	5,86
Dy: $f^{10}s^2$ ( <sup>5</sup> I) → Dy <sup>+</sup> : $f^{10}s^1$ ( <sup>6</sup> I)	6,04	5,92	5,94
Ho: $f^{11}s^2$ ( <sup>4</sup> I) → Ho <sup>+</sup> : $f^{11}s^1$ ( <sup>5</sup> I)	5,94	6,01	6,02
Er: $f^{12}s^2$ ( <sup>3</sup> H) → Er <sup>+</sup> : $f^{12}s^1$ ( <sup>4</sup> H)	6,04	6,11	6,11
Tm: $f^{13}s^2$ ( <sup>2</sup> F) → Tm <sup>+</sup> : $f^{13}s^1$ ( <sup>3</sup> F)	6,26	6,19	6,18
Yb: $f^{14}s^2$ ( <sup>1</sup> S) → Yb <sup>+</sup> : $f^{14}s^1$ ( <sup>2</sup> S)	6,10	6,28	6,25
Lu: $f^{14}d^1s^2$ ( <sup>2</sup> D) → Lu <sup>+</sup> : $f^{14}s^2$ ( <sup>1</sup> S)	5,25	5,39	5,43
MAD <sup>d</sup>	0,14	-	-

<sup>a</sup>Este trabalho. Conjunto de bases para todos os elétrons TZP-DKH gerado neste trabalho (de Oliveira e colaboradores, 2019).

<sup>b</sup>De Pantazis e Neese (2009). O conjunto de bases Gaussiana universal não contraído ( $34s24p20d14f$ ) foi usado.

<sup>c</sup>De Linstrom e Mallard (2005).

<sup>d</sup>Desvio absoluto médio com respeito as energias de ionização UGBS.

### 5.3.2 Análise de Orbitais Naturais Atômicos

Para os monóxidos de lantanídeos, cargas atômicas ( $q_{Ln}$ ) e populações dos orbitais de valência dos lantanídeos ( $n_{Ln}$ ) e oxigênio ( $n_o$ ) calculadas com o procedimento DKH2-B3LYP/TZP-DKH são exibidas na Tabela 6.

**Tabela 6** Análise dos orbitais naturais de ligação dos monóxidos de lantanídeos a partir de cálculos DKH2-B3LYP/TZP-DKH (de Oliveira e colaboradores, 2019).

Monóxidos	$q_{Ln}^a$	$n_{Ln}^b$	$n_o^c$
CeO	1,08	6s(0,91)4f(1,30)5d(0,82)	2s(1,93)2p(5,13)
PrO	1,08	6s(0,29)4f(2,87)5d(0,85)	2s(1,93)2p(5,14)
NdO	1,23	6s(0,03)4f(4,11)5d(0,71)	2s(1,95)2p(5,27)
PmO	1,18	6s(0,02)4f(5,10)5d(0,77)	2s(1,94)2p(5,23)
SmO	1,24	6s(0,03)4f(6,02)5d(0,96)	2s(1,95)2p(5,28)
EuO	1,30	6s(0,02)4f(7,06)5d(0,67)	2s(1,96)2p(5,33)
GdO	0,82	6s(0,98)4f(7,96)5d(0,35)	2s(1,96)2p(4,85)
TbO	1,36	6s(1,00)4f(8,23)5d(0,28)	2s(1,95)2p(5,36)
DyO	1,12	6s(0,93)4f(9,08)5d(0,83)	2s(1,92)2p(5,17)
HoO	0,93	6s(0,95)4f(10,99)5d(0,23)	2s(1,95)2p(4,91)
ErO	1,20	6s(0,98)4f(11,04)5d(0,80)	2s(1,95)2p(5,25)
TmO	0,77	6s(0,96)4f(12,98)5d(0,30)	2s(1,95)2p(4,74)
YbO	1,34	6s(0,12)4f(13,98)5d(0,59)	2s(1,96)2p(5,37)
LuO	1,17	6s(0,95)4f(13,99)5d(0,83)	2s(1,93)2p(5,23)

<sup>a</sup>Carga ( $e$ ) do átomo de lantanídeo.

<sup>b</sup>Populações ( $e$ ) dos orbitais de valência dos lantanídeos.

<sup>c</sup>Populações ( $e$ ) dos orbitais de valência do oxigênio.

Considerando que para os monóxidos de lantanídeos uma ligação puramente iônica teria a forma  $Ln^{2+}O^{2-}$  [previsto pela teoria de campo ligante, ver trabalho de Wu e colaboradores (2007) e referências lá dentro], as cargas atômicas listadas na Tabela 6 indicam que as ligações

químicas desses compostos podem ser pensadas como uma mistura de caracteres iônico e covalente. Portanto, em adição ao caráter iônico, os orbitais de valência dos átomos de lantanídeo e oxigênio formam ligações covalentes. O orbital  $2s$  do oxigênio não participa dessas ligações químicas. Consequentemente, os orbitais moleculares ligantes são formados principalmente dos orbitais  $4f$ ,  $5d$  e  $6s$  dos lantanídeos e dos orbitais  $2p$  do oxigênio. A origem dos orbitais moleculares ligantes  $\sigma$ , não ligantes, e antiligantes é devido a interação entre orbitais híbridos dos lantanídeos ( $sd_\sigma$  e  $sf_\sigma$ ) e o orbital  $p_\sigma$  do oxigênio. Além disso, os orbitais atômicos  $d_\pi$  e  $p_\pi$  interagem um com outro para formarem orbitais moleculares ligantes e antiligantes. Por fim, os orbitais atômicos  $d_\delta$  e  $d_\phi$  dão origem aos orbitais não ligantes porque não existem orbitais de valência no oxigênio com essas simetrias.

Para obter informações sobre as contribuições dos orbitais de valência dos lantanídeos à ligações químicas, faz-se necessário realizar uma análise populacional. Uma rápida olhada na Tabela 6 mostra que as populações  $4f$  aumentam de CeO até LuO. Estudos sobre outros compostos de lantanídeo apresentaram tendências similares (Wang e Schwarz, 1995; Wu e colaboradores, 2007; Pantazis e Neese, 2009; Xu e colaboradores, 2015). Em geral, os orbitais  $6s$  perdem um ou quase dois elétrons para os orbitais de valência dos átomos de lantanídeo e oxigênio. Consequentemente, o número de elétrons nos orbitais  $6s$  decrescem para aproximadamente 1 ou 0, que pode ser entendido como elétrons isolados ou orbitais desocupados, respectivamente. Aumento nos números de ocupações dos orbitais  $4f$  ocorrem para CeO, NdO, PmO, SmO, EuO e GdO (ver Tabela 6). O maior valor ( $0,96e$ ) ocorre para o monóxido de gadolínio. Em contraste, para PrO, TbO, DyO e ErO, os orbitais  $4f$  perdem elétrons. Ao nível de teoria DFT, e usando análise populacional de Mulliken, Wang e Schwarz (1995) verificaram-se que para GdO o número de ocupação do orbital  $4f$  cresce  $0,76e$ . Esse resultado, juntamente com o comprimento de ligação e energia de dissociação obtidos para este monóxido, levaram esses autores a concluir que os orbitais  $4f$  de Gd participam das ligações químicas. Com isso em mente, uma análise mais aprofundada dos orbitais ligantes naturais DKH2-B3LYP/TZP-DKH foi realizada; observamos que para EuO, GdO, HoO, YbO, e LuO, a porcentagem de caráter  $f$  para formar o orbital híbrido de Ln é menor que 1,1%, enquanto que para os primeiros monóxidos de lantanídeos (Ce-Pm) e para TbO, DyO e TmO, a porcentagem de caráter  $f$  está num intervalo entre 17% e 38%. Contudo, mesmo para os valores altos, deve-se tomar cuidado em afirmar se os orbitais  $4f$  participam ou não da ligação química. Como a DFT não está livre da auto-interação, e como esta pode ser grande para orbitais compactos, as energias orbitais  $4f$  são artificialmente deslocadas para cima e podem se misturar fortemente com outros orbitais de valência. Essa mistura aumenta a população  $4f$  e decresce a energia total

do sistema. Ramakrishnan e colaboradores (2009) demonstraram que a remoção da mistura de orbitais espúrios  $4f$  (Lu)  $2p$  (F) em cálculos DFT de  $\text{LuF}_3$  não trocam os valores das propriedades moleculares calculados por eles. Isso foi feito através da inclusão de um termo Hubbard na metodologia DFT + U. Aqui, é importante mencionar que essa espécie de cálculo vai além do escopo do nosso trabalho. Para a maioria dos monóxidos de lantanídeos, os números de elétrons dos orbitais  $5d$  também aumenta por causa das relocações dos elétrons  $6s$ . Redução nos números de ocupações  $5d$  ocorre somente para o CeO, GdO e LuO. Nossos resultados também mostram que a maior contribuição para formar os orbitais híbridos dos lantanídeos vem dos orbitais  $5d$  seguido por  $6s$ . Para alguns monóxidos, uma participação pequena dos orbitais  $6d$  foi também encontrada.

### 5.3.3 Comprimento de Ligação

Como os monóxidos de lantanídeos incluem todos os elementos  $4f$ , eles podem ser usados para testar o desempenho de uma metodologia ou de um conjunto de bases novo. Contudo, a quantidade de dados experimentais (Huber e Herzberg, 1979; Dulick e colaboradores; 1986; Chandrasekharaiah e Gingerich, 1989; Haire, 1994; Shenyavskaya e colaboradores, 2003) e teóricos (Wang e Schwarz, 1995; Wu e colaboradores, 2007; Konings e colaboradores, 2014; Xu e colaboradores, 2015) encontrados na literatura para essas moléculas é ainda limitada devido aos vários fatores mencionados na **Introdução**.

A Tabela 7 mostra os comprimentos de ligação de LnO calculados com o método DKH2-B3LYP juntamente com os conjuntos de bases TZP-DKH (de Oliveira e colaboradores, 2019) e SARC (Pantazis e Neese, 2009). Os resultados (Wu e colaboradores, 2007; Xu e colaboradores, 2015) obtidos com o funcional B3LYP e o conjunto de bases 6-311++G (df) para o oxigênio e o ECP de Stuttgart/Dresden em conjunção com o conjunto de bases de valência [ $6s6p5d4f3g$ ] (104 funções) para os lantanídeos, e com a aproximação de caroço congelado ZORA-PBE juntamente com o conjunto de bases TZ2P de STFs, foram também incluídos nesta Tabela.

Inicialmente, para avaliar a acurácia alcançada pelos nossos resultados, comparação com alguns valores experimentais (Huber e Herzberg, 1979; Shenyavskaya e colaboradores, 2003) encontrados na literatura foi realizada. A diferença entre os resultados DKH2-B3LYP/TZP-DKH e o experimental correspondente não excedeu  $0,02 \text{ \AA}$ . Considerando que as outras aproximações teóricas superestimam os comprimentos de ligação experimentais por até  $0,06 \text{ \AA}$  (ver Tabela 7), os erros TZP-DKH parecem ser normais para monóxidos de lantanídeos.

Está claro da Tabela 7 que os comprimentos de ligação DKH2-B3LYP/TZP-DKH dos monóxidos de lantanídeos não seguem a mesma tendência que os raios iônicos dos lantanídeos e actinídeos (Konings e colaboradores, 2014), a qual foi chamada de contrações dos lantanídeos e actinídeos. Esse efeito é uma característica de ligações que tem caráter iônico alto, tais como aquelas que ocorrem nos tricloreto de lantanídeos e actinídeos (Kovács e Konings, 2004; Kovács e colaboradores, 2014). Nesses compostos, pode-se notar um decréscimo nos comprimentos de ligação de  $\text{CeCl}_3$  até  $\text{LuCl}_3$  e de  $\text{ThCl}_3$  até  $\text{LrCl}_3$  devido às contrações dos lantanídeos e actinídeos. Por outro lado, para os monóxidos de lantanídeos, verificou-se na Seção 5.3.2 que os caracteres covalente e iônica das ligações químicas são comparáveis. Consequentemente, os comprimentos de ligações DKH2-B3LYP/TZP-DKH desses compostos não exibem comportamento sistemático de  $\text{CeO}$  até  $\text{LuO}$ . De fato, dois máximos, ocorrendo em  $\text{EuO}$  e  $\text{YbO}$ , podem ser notadas nos comprimentos de ligações. Para entender esse último resultado é necessário usar os resultados da Tabela 6. Os orbitais  $4f$  dos lantanídeos estão, respectivamente, semipreenchidos e completamente preenchidos, então eles não participam das ligações químicas. Os únicos orbitais que participam são  $5d$  e  $6s$ , com a maior contribuição do  $6s$  para as ligações química ocorrendo exatamente para  $\text{EuO}$  e  $\text{YbO}$ . Consequentemente, esses monóxidos têm cargas atômicas mais altas. Como o raio do orbital  $6s$  é maior que os raios  $4f$  e  $5d$ , esta é a principal razão de  $\text{EuO}$  e  $\text{YbO}$  terem os maiores comprimentos de ligação.

Outro ponto na Tabela 7 que merece atenção é o crescimento regular nas distâncias de ligações DKH2-B3LYP/TZP-DKH de  $\text{HoO}$  até  $\text{YbO}$ . Para esses monóxidos, os orbitais antiligantes  $\pi^*$  e  $\sigma^*$  estão sendo preenchidos. A redução da energia orbital  $4f$  não ligante para aproximadamente 0,2 Hartree pode explicar o decréscimo abrupto do comprimento de ligação de  $\text{LuO}$ .

Em geral, a concordância entre comprimentos de ligações correspondentes calculados com os quatro procedimentos teóricos diferentes mostrado na Tabela 7 é boa. Exceto para  $\text{YbO}$  (0,04 Å), a diferença entre os resultados TZP-DKH e SARC não excede 0,02 Å. Parece que o comprimento de ligação  $\text{YbO}$  seja superestimado por SARC, porque o valor experimental é exatamente igual ao valor calculado por nós (confirmar Tabela 7). Esses resultados mostram que a precisão do nosso conjunto de bases em cálculos de comprimentos de ligações é similar àquela calculada com conjuntos de bases para todos os elétrons maiores e conjuntos de bases de valência ECP.

**Tabela 7** Comprimentos de ligações de equilíbrio (Å) dos monóxidos de lantanídeos.

Monóxidos	Multiplicidade	DKH2- B3LYP <sup>a</sup>	DKH2- B3LYP <sup>b</sup>	ECP- B3LYP <sup>c</sup>	ZORA- PBE <sup>d</sup>	Experimental
CeO	3	1,814	1,813	1,806	1,814	1,82
PrO	4	1,801	1,805	1,797	1,810	-
NdO	5	1,802	-	1,798	1,823	1,7991 <sup>f</sup>
PmO	6	1,815	1,800	1,804	1,816	-
SmO	7	1,849	1,888	1,851	1,834	-
EuO	8	1,872	1,870	1,884	1,867	1,89
GdO	9	1,825	1,812	1,823	-	1,81
TbO	8	1,800	1,799	1,772	-	-
DyO	7	1,775	1,798	1,834	-	-
HoO	6	1,785	1,794	1,792	-	-
ErO	5	1,787	1,800	1,793	-	-
TmO	4	1,796	1,803	1,800	-	-
YbO	1	1,813	1,854	1,873	-	1,81
LuO	2	1,781	1,794	1,791	-	1,79

<sup>a</sup>Este trabalho. Conjunto de bases para todos os elétrons TZP-DKH gerado neste trabalho (para Ce-Lu) (de Oliveira e colaboradores, 2019) e por Jorge e colaboradores (2009) (para O).

<sup>b</sup>Este trabalho. Conjuntos de bases para todos os elétrons SARC (para Ce-Lu) e TZP-DKH (para O) de Pantazis e Neese (2009) e Jorge e colaboradores (2009), respectivamente.

<sup>c</sup>Resultados de Wu e colaboradores (2007). O conjunto de bases 6-311++G (df) para oxigênio e o ECP de Stuttgart/Dresden em conjunção com o conjunto de bases de valência [6s6p5d4f3g] para os lantanídeos foram usados.

<sup>d</sup>Resultados de Xu e colaboradores (2015). Para os lantanídeos e oxigênio, a aproximação de caroço congelado juntamente com o conjunto de bases de STFs TZ2P foram empregadas.

<sup>e</sup>De Huber e Herzberg (1979).

<sup>f</sup>De Shenyavskaya e colaboradores (2003).

### 5.3.4 Energia de Dissociação

Energias de dissociação teórica e experimental (Huber e Herzberg, 1979; Dulick e colaboradores, 1986) dos monóxidos de lantanídeos são mostradas na Tabela 8. Com exceção de ErO e TmO, os resultados DKH2-B3LYP/TZP-DKH (de Oliveira e colaboradores, 2019) concordam bem com as energias de dissociação de equilíbrio calculadas com os procedimentos DKH2-B3LYP/SARC e ECP-B3LYP (Wu e colaboradores, 2007). Para ErO e TmO, nossos

resultados estão mais próximos dos resultados experimentais que aqueles obtidos com as outras aproximações teóricas. O conjunto TZP-DKH parece funcionar bem na previsão de energias de dissociação de equilíbrio de monóxidos de lantanídeos. É importante notar que, em geral, as energias de dissociação ZORA-PBE (Xu e colaboradores, 2015) superestimam os valores experimentais, atingindo 1,55 eV para CeO.

**Tabela 8** Energias de dissociação (eV) dos monóxidos de lantanídeos.

Monóxidos	Multiplicidade	DKH2-B3LYP <sup>a</sup>	DKH2-B3LYP <sup>b</sup>	ECP-B3LYP <sup>c</sup>	ZORA-PBE <sup>d</sup>	Experimental
CeO	3	8,08	8,29	8,23	9,78	8,23
PrO	4	6,82	7,40	6,83	8,64	7,74
NdO	5	6,56	-	6,12	7,73	7,33
PmO	6	6,19	6,36	5,90	6,71	-
SmO	7	5,12	5,06	5,12	5,80	5,90
EuO	8	4,50	4,95	4,60	4,32	4,96 <sup>f</sup>
GdO	9	7,74	7,29	6,55	-	7,44 <sup>f</sup>
TbO	8	7,46	6,89	7,05	-	7,30
DyO	7	6,57	5,64	6,75	-	6,25
HoO	6	7,05	6,57	5,12	-	6,39
ErO	5	6,20	3,19	4,84	-	6,30
TmO	4	5,30	4,37	4,06	-	5,76
YbO	1	4,42	3,90	3,37	-	4,11
LuO	2	7,17	6,80	6,20	-	7,04 <sup>f</sup>

<sup>a</sup>Este trabalho. Conjunto de bases para todos os elétrons TZP-DKH gerado neste trabalho (para Ce-Lu) (de Oliveira e colaboradores, 2019) e por Jorge e colaboradores (2009) (para O).

<sup>b</sup>Este trabalho. Conjuntos de bases para todos os elétrons SARC (para Ce-Lu) e TZP-DKH (para O) de Pantazis e Neese (2009) e Jorge e colaboradores (2009), respectivamente.

<sup>c</sup>Resultados de Wu e colaboradores (2007). O conjunto de bases 6-311++G (df) para oxigênio e o ECP de Stuttgart/Dresden em conjunção com o conjunto de bases de valência [6s6p5d4f3g] para os lantanídeos foram usados.

<sup>d</sup>Resultados de Ramakrishnan e colaboradores (2009). Para os lantanídeos e oxigênio, a aproximação de caroço congelado juntamente com o conjunto de bases de STFs TZ2P foram empregadas.

<sup>e</sup>De Huber e Herzberg (1979).

<sup>f</sup>De Dulick e colaboradores (1986).

De CeO até EuO, as energias de dissociação de equilíbrio DKH2-B3LYP/TZP-DKH diminuem monotonicamente, enquanto que para GdO um aumento repentino é observado. De GdO até DyO, outro decréscimo gradual ocorre, que é seguido por outro leve aumento em HoO e, então, um decréscimo de HoO até YbO ocorre. Finalmente, em LuO, o terceiro máximo ocorre. Os dados experimentais exibidos na Tabela 8 apresentam comportamento similar. Isto adiciona credibilidade ao fato que as energias de dissociação calculadas com TZP-DKH são confiáveis. Em resumo, as energias de dissociação dos monóxidos de lantanídeos apresentam dois decréscimos: um de CeO até EuO e outro de GdO até YbO.

Para se ter um entendimento melhor dos resultados acima, as estabilidades da molécula e do produto, bem como a força de ligação devem ser consideradas. Lembramos que força de ligação, comprimento de ligação e energia de dissociação estão relacionados. Por exemplo, um comprimento de ligação mais curto em geral leva a uma ligação mais forte e vice-versa. Dentre os monóxidos de lantanídeos, LuO tem o menor comprimento de ligação DKH2-B3LYP/TZP-DKH. Certamente, esta é uma das razões para a energia de dissociação grande de LuO. A configuração eletrônica de camada aberta de Lu ( $4f^{14}5d^1s^2$ ) também contribui para o aumento da energia de dissociação do monóxido de lutécio. Por outro lado, a configuração eletrônica estável de Eu ( $4f^76s^2$ ) juntamente com seu comprimento de ligação grande podem explicar a energia de dissociação baixa desse monóxido. Raciocínio similar pode ser aplicado para entender o valor da energia de dissociação de YbO.

### 5.3.5 Polarizabilidade

Thierfelder e Schwerdtfeger (2009) verificaram que o acoplamento spin-órbita é fundamental em cálculos das polarizabilidades de lantanídeos. Infelizmente, para os elementos  $4f$ , o único resultado DKH disponível na literatura é para Yb. Então, para avaliar o desempenho do conjunto de bases gerado neste trabalho, a polarizabilidade de dipolo média estática foi calculada com o procedimento DKH2-B3LYP/ATZP-DKH (137,81 a.u.). Ao nível DKH2-B3LYP, um valor de referência teórica de 134,67 a.u. foi reportado por Thierfelder e Schwerdtfeger (2009) usando um conjunto de bases para todos os elétrons não contraído ( $37s34p25d16f3g2h$ ). Há uma concordância boa entre esses dois resultados. Parece que ATZP-DKH pode ser usado para estimar polarizabilidades.

## 6 Conclusões

Conjuntos de bases para todos os elétrons não relativísticos (AXZP) e relativísticos (AXZP-DKH) para He ( $X = D, T, Q, e 5$ ), Ca e Sr ( $X = D, T, e Q$ ), Ba ( $X = D e T$ ) e lantanídeos ( $X = D$ ) foram desenvolvidos (Ferreira e colaboradores, 2019) com o objetivo de reduzir o erro de truncamento de conjuntos de bases. A grande vantagem desses conjuntos é oferecer precisão boa com um custo computacional baixo, pois eles têm números reduzidos de GTFs contraídas e primitivas.

Algumas conclusões específicas que podem ser tiradas dos nossos resultados são:

- Em geral, os comprimentos de ligação, energias de dissociação, frequências vibracionais harmônicas, potenciais de ionização adiabáticos e momentos de dipolo elétrico DKH2-B3LYP/AXZP-DKH para os estados fundamentais de CaH, SrH e BaH são próximos aos dados experimentais e teóricos de referência mais recentes reportados na literatura.
- Dos resultados de comprimentos de ligação, energias de dissociação, frequências vibracionais harmônicas, potenciais de ionização e afinidades eletrônicas adiabáticas e momentos de dipolo elétrico DKH2-B3LYP/AXZP-DKH algumas tendências foram observadas. É importante mencionar aqui que todas elas estão de acordo com a intuição química.
- Até onde sabemos, é a primeira vez que afinidades eletrônicas para SrH e BaH foram reportadas.
- Para os lantanídeos, uma tendência de queda das polarizabilidades de dipolo média DKH2-B3LYP/ADZP-DKH foi observada ao longo da linha.

Conjuntos de bases para todos os elétrons não relativístico (TZP e ATZP) e relativístico (TZP-DKH e ATZP-DKH) para os lantanídeos foram desenvolvidos (de Oliveira e colaboradores, 2019). Como esses conjuntos de bases foram gerados a partir do esquema de contração segmentado, eles são mais eficientes que conjuntos de bases de contração geral em cálculos DFT envolvendo moléculas grandes contendo elementos  $4f$  e, até onde se sabe, eles são os menores conjuntos de bases para todos os elétrons de qualidade tripla zeta de valência até então publicados. De fato, eles são suficientemente compactos para serem competitivos com conjuntos de bases ECP. É apropriado usar os conjuntos de bases apresentados neste trabalho em conjunção com os correspondentes conjuntos de bases reportados previamente para os átomos de H até La e de Hf até Lr (Barbieri e colaboradores, 2006; Fantin e colaboradores 2007;

Camiletti e colaboradores, 2009; Jorge e colaboradores 2009; Machado e colaboradores 2009; Campos e Jorge, 2013; Martins e colaboradores, 2013; Martins e colaboradores, 2015; Campos e colaboradores, 2017; de Oliveira e colaboradores, 2018).

Abaixo, listamos algumas conclusões associadas com os resultados DKH2-B3LYP/TZP-DKH.

- As cargas atômicas dos monóxidos de lantanídeos indicam que as ligações químicas desses compostos apresentam caracteres iônico e covalente. Algumas características gerais das populações orbitais dos lantanídeos foram verificadas: (1) De CeO até LuO, as populações  $4f$  sempre aumentam; (2) em geral, as populações  $6s$  estão próximas a 1 ou 0 e (3) a maior parte da população  $5d$  vem do orbital  $6s$ .
- Sobre os comprimentos de ligação dos monóxidos de lantanídeos, notam-se valores máximo e mínimo para EuO e YbO e para LuO, respectivamente. Um aumento de HoO até YbO foi também observado. Os resultados de cargas atômicas e populações orbitais ajudou-nos a entender o comportamento dos comprimentos de ligação dos monóxidos de lantanídeos ao longo da linha.
- Considerando as energias de dissociação, valores máximos ocorrem para CeO, GdO e LuO. No intervalo entre CeO e EuO e entre GdO e YbO, as energias de dissociação decrescem.
- Ao nível de teoria DKH2-B3LYP, os comprimentos de ligação e energias de dissociação obtidos neste trabalho estão geralmente em boa concordância com aqueles calculados com o conjunto de bases para todos elétrons maior designado por SARC (Pantazis e Neese, 2009). Em adição, nossos resultados também concordam bem com os resultados B3LYP-ECP (Wu colaboradores, 2007). Aqui, deve-se mencionar que o conjunto de bases ECP usado nos últimos cálculos tem 104 funções, enquanto que o conjunto TZP-DKH tem 96 funções.
- Por fim, verificou-se que o conjunto de bases ATZP-DKH parece ser promissor para cálculos de polarizabilidades.

Dos resultados apresentados neste trabalho, pode-se afirmar que é possível desenvolver um conjunto de bases segmentado para todos os elétrons preciso e que ainda tenha um custo computacional baixo para realizar cálculos de propriedades atômicas e moleculares.

Aqui, Vale a pena ressaltar que durante o meu doutoramento, participei de mais três artigos científicos intitulados *All-electron Gaussian basis sets of double zeta quality for the*

*actinides; Segmented all-electron Gaussian basis sets of double and triple zeta qualities for Fr; Ra; and Ac e All-electron triple zeta basis sets for the actinides*, que foram publicados em revistas especializadas da área (Martins e colaboradores, 2016; Campos e colaboradores, 2017; de Oliveira e colaboradores, 2018).

Todos os conjuntos de bases desenvolvidos neste trabalho estão disponíveis em vários formatos nos seguintes endereços eletrônicos: <http://qcgv.ufes.br> e <https://www.basissetexchange.org/>.

## 7 Referências Bibliográficas

Antusek, A.; Sulka, M. *Chem. Phys. Lett.*, **660**, p. 127, (2016).

Atkins, P. W.; Friedman, R. S. *Molecular Quantum Mechanics*, 4th edition, Oxford University Press, New York, (2010).

Autschbach, J.; Peng, D.; Reiher, M. *J. Chem. Theory. Comput.*, **8**, p. 4239, (2012).

Baerends, E. J.; Schwarz, W. H. E.; Schwerdtfeger, P.; Snijders, J. G. *J. Phys. B: At Mol. Phys.*, **23**, p. 3225, (1990).

Barbieri, P. L.; Fantin, P. A.; Jorge, F. E. *Mol. Phys.*, **104**, p.2945, (2006).

Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **98**, p. 5648, (1993).

Borman, S. *Chem. Eng. News*, **68**, p. 22, (1990).

Boys, S. F. *Proc. / Math. Phys. Eng. Sci.*, **200**, p. 542, (1950).

Brummelhuis, R.; Siedentop, H.; Stockmeyer, E. *Doc. Math.*, **7**, p. 167, (2002).

Bunzli, J. C.; Piguet, C. *Chem. Rev.*, **102**, p. 1897, (2002).

Camiletti, G. G.; Canal Neto, A.; Jorge, F. E.; Machado, S. F. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **910**, p. 122, (2009).

Campos, C. T.; Ceolin, G. A.; Canal Neto, A.; Jorge, F. E.; Pansini, F. N. N. *Chem. Phys. Lett.*, **516**, p. 125, (2011).

Campos, C. T.; Jorge, F. E.; Alves, J. M. A. *J. Mol. Model.*, **18**, p. 4081, (2012).

Campos, C. T.; Jorge, F. E. *Mol. Phys.*, **111**, p. 167, (2013).

Campos, C. T.; de Oliveira, A. Z.; Ferreira, I. B.; Jorge, F. E.; Martins, L. S. C. *Chem. Phys. Lett.*, **675**, p. 1, (2017).

Canal Neto, A.; Muniz, E.P.; Centoducatte, R.; Jorge, F.E. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **718**, p. 219, (2005).

Canal Neto, A.; Jorge, F. E. *Chem. Phys. Lett.* **582**, p. 158, (2013).

Cao, X.; Dolg, M. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **581**, p. 139, (2002).

Chakravorty, S. J.; Corongiu, G.; Flores, J. R.; Sonnad, V.; Clementi, E.; Carravetta, V.; Cacelli, I. *Modern techniques in computational chemistry MOTECC-89*, ESCOM, Leiden, (1989).

- Chandrasekharaiah, M. S.; Gingerich, K. A. In: Gschniedner Jr, K. A; Eyring, L. (eds) *Handbook on the Chemistry and Physics of Rare Earths*, volume 12. Elsevier, Amsterdam, (1989).
- Collins, C. L.; Dyall, K. G.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **102**, p. 2024, (1995).
- Cundari, T.R.; Stevens, W. J. *J. Chem. Phys.*; **98**, p. 5555, (1993).
- Curado, N.; Nora Giménez, Miachin, K.; Aliaga-Lavrijsen, M.; Cornejo, M. A.; Jarzecki, A. A.; Contel, M. *ChemMedChem*, **14**, p. 1086, (2019).
- Custodio, R.; Giordan, M.; Morgon, N. H.; Goddard, J. D. *Int. J. Quantum Chem.*, **42**, p. 411, (1992).
- Custodio, R.; Goddard, J. D; Giordan, M.; Morgon, N. H. *Can. J. Chem.*, **70**, p. 580, (1992).
- Custodio, R.; Goddard, J. D. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **281**, p. 75, (1993).
- Da Silva, A. B. F.; Trsic, M. *Can. J. Chem.*, **74**, p. 1526, (1996).
- De Castro, E. V. R.; Jorge, F. E.; Pinheiro, J. C. *Chem. Phys.*, **243**, p. 1, (1999).
- De Jong, W. A.; Harrison, R. J.; Dixon D. A. *J. Chem. Phys.*, **114**, p. 48, (2001).
- De Oliveira, A. Z.; Campos C. T.; Jorge, F. E.; Ferreira, I. B.; Fantin, P. A. *Compt. Theor. Chem.*, **1135**, p. 28, (2018)
- De Oliveira, A. Z.; Ferreira, I. B.; Campos, C. T.; Jorge, F. E.; Fantin, P. A. *J. Mol. Model.*, **25** p. 38, (2019).
- Diercksen, G. H. F.; Gruener, N. E.; Steuerwald, J. *Methods in Computational Molecular Physics*. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, (1983).
- Dolg, M. *In Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, volume 3. 2nd edition, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, (2000).
- Dolg, M. *J. Chem. Theory Comput.*, **7**, p. 3131, (2011).
- Douglas, M.; Kroll, N. M. *Ann Phys*, **82**, p. 89, (1974).
- Dulick, M.; Murad, E.; Barrow, R. F. *J. Chem. Phys.*, **85**, p. 385, (1986).
- Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.*, **90**, p. 1007, (1989).
- Dunning, T. H.; Peterson, K. A.; Wilson, A. K. *J. Chem. Phys.*, **114**, p. 9244, (2001).
- El-Kork, N.; Zeid, I.; Al Razzouk, H.; Atwani, S.; Arkoub, R. A.; Korek, M. *J. Phys. Commun.*, **2**, p. 055030, (2018).
- Fantin, P. A.; Barbieri, P. L.; Canal Neto, A.; Jorge, F. E. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **810**, p. 103, (2007).

- Ferreira, I. B.; Campos, C. T.; Jorge, F. E. *All-electron augmented basis sets for He, Ca, Sr, Ba, and lanthanides applied to atomic and molecular property calculations, submitted for publication*, (2019).
- Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; Defrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **77**, p. 3654, (1982).
- Freire, R. O.; Rocha G. B.; Simas A. M. *J. Mol. Model.*, **12**, p. 373, (2006).
- Fricke, S. P. *Chem. Rev.*, **35**, p. 524, (2006).
- Frisch, M. J.; et al., *Gaussian 09, Revision A.02*, GAUSSIAN Inc., Wallingford, CT, (2009).
- Fuentealba, P.; Reyes, O.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.*, **87**, p. 5338, (1987).
- Galembeck, S. E.; Caramori, G. F.; Misturini, A.; Garcia L. C.; Orenha, R. P. *Organometallics*, **36**, p. 3465, (2017).
- Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F. *WIREs Comput Mol. Sci.*, **33**, p. 1, (2012).
- Gomes, A. S. P.; Dyllal, K. G.; Visscher, L. *Theor. Chem. Accounts*, **127**, p. 369, (2010).
- Gorokh, I. D.; Adonin, S. A.; Novikov, A. S.; Usoltsev, A. N.; Plyusnin, P. E.; Korolkov, I. V.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P. *Polyhedron*, **166**, p. 137, (2019).
- Güell, M.; Luis, J. M.; Solà, M.; Swart, M. *J. Phys. Chem. A*, **112**, p. 6384, (2008).
- Haire, R. G. *J. Alloys Compd.*, **213/214**, p. 185, (1994).
- Hall, G. G. *Proc. / Math. Phys. Eng. Sci.*, **205**, p. 541, (1951).
- Hehre, W. J.; Ditchfie, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **56**, p. 2257, (1972).
- Hess, B. A. *Phys. Rev. A*, **32**, p. 756, (1985).
- Hess, B. A. *Phys. Rev. A*, **33**, p. 3742, (1986).
- Hirst, D. M.; *A Computational Approach to Chemistry*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, (1990).
- Hohenberg, P.; W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864, (1964).
- Holka, F.; Urban, M. *Chem. Phys. Lett.*, **426**, p. 252, (2006).
- Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular spectra and molecular structure, constants of diatomic molecules*, volume IV. Van Nostrand Reinhold, New York, (1979).
- Hülse, M.; Weigand, A.; Dolg, M. *Theor. Chem. Accounts*, **122**, p. 23, (2009).
- Huzinaga, S.; Klobukowski, M. *Chem. Phys. Lett.*, **120**, p. 509, (1985).

- Jansen, G.; Hess, B. A. *Phys. Rev. A*, **39**, p. 6016, (1989).
- Jensen, F. *J. Chem. Phys.*, **115**, p. 9113, (2001).
- Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. 2nd edition. Wiley, Chichester, (2007).
- Jensen, F.; Helgaker, T. *J. Chem. Phys.*, **121**, p. 3463, (2004).
- Jorge, F. E.; Martins, R. *Chem. Phys.*, **233**, p. 1, (1998).
- Jorge, F. E.; de Castro, E. V. R. *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 454, (1999).
- Jorge, F. E.; Fantin, P. A. *Chem. Phys.*, **249**, p. 105, (1999).
- Jorge, F. E.; Muniz, E. P. *Int. J. Quantum Chem.*, **71**, p. 307, (1999).
- Jorge, F. E.; Franco, M. *Chem. Phys.*, **253**, p. 21, (2000).
- Jorge, F. E.; Aboul Hosn, H. *Chem. Phys.*, **264**, p. 255, (2001).
- Jorge, F. E.; Sagrillo, P. S.; de Oliveira, A. R. *Chem. Phys. Lett.*, **432**, p. 558, (2006).
- Jorge, F. E.; Canal Neto, A.; Camiletti, G. G.; Machado, S. F. *J. Chem. Phys.*, **130**, p. 064108, (2009).
- Jorge, F. E.; Martins, L. S. C.; Franco, M. L. *Chem. Phys. Lett.*, **643**, p. 84, (2016).
- Jorge, F. E.; Martins, L. S. C.; Franco, M. L. *Chem. Phys. Lett.*, **643**, p. 84, (2016).
- Jorge, F. E.; Venâncio, J. R. C. *Cryst. Eng. Comm.*, **19**, p.2517, (2018).
- Kaving, B.; Lindgren, B. *Phys. Scr.*, **10**, p. 81, (1974).
- Kellö, V.; Sadlej, A. J.; Hess, B. A. *J. Chem. Phys.*, **105**, p. 1995, (1996).
- Kellö, V.; Sadlej, A. J. *Int. J. Quantum Chem.*, **68**, p. 159, (1998).
- Kellogg, C. B. *An Introduction to Relativistic Electronic Structure Theory in Quantum Chemistry*. Center for Computational Quantum Chemistry, University of Georgia, Athens, (1996).
- Kido, J.; Okamoto, Y. *Chem. Rev.*, **102**, p. 2357, (2002).
- Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- Konings, R. J. M.; Beneš, O.; Kovács, A.; Manara, D.; Sedmidubský, D.; Gorokhov, L.; Iorish, V. S.; Yungman, V.; Shenyavskaya, E.; Osina, E. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **43**, p. 013101, (2014).
- Kovács, A.; Konings, R. J. M. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **33**, p. 377, (2004).

- Kovács, A.; Konings, R. J. M.; Szieberth, D.; Krámos, B. *Struct. Chem.*, **25**, p. 991, (2014).
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **37**, p. 785, (1988).
- Leininger, T.; Jeung, G. -H. *Phys. Rev. A*, **49**, p. 2415, (1994).
- Lesiuk, M.; Tucholska, A. M.; Moszynski, R. *Phys. Rev. A*, **95**, p. 052504, (2017).
- Levine, I. N. *Quantum Chemistry*. 5th edition, Prentice-Hall Inc., New Jersey, (2008).
- Linstrom, P. J.; Mallard, W. G. (eds) *NIST ChemistryWebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, (2005).
- Lu, Q.; Peterson, K. A. *J. Chem. Phys.*, **145**, p. 054111, (2016).
- Machado, S. F.; Camiletti, G. G.; Canal Neto, A.; Jorge, F. E.; Jorge Raquel, S. *Mol. Phys.*, **107**, p. 1713, (2009).
- Marjolin, A.; Gourlaouen, C.; Clavaguéra C.; et al. *J. Mol. Model.*, **20**, p. 2471, (2014).
- Martins, L. S. C.; de Souza, F. A. L.; Ceolin, G. A.; Jorge, F. E.; de Berrêdo, R. C.; Campos, C. T. *Compt. Theor. Chem.*, **1013**, p. 62, (2013).
- Martins, L. S. C.; Jorge, F. E.; Machado, S. F. *Mol. Phys.*, **113**, p. 3578, (2015).
- Martins, L. S. C.; Jorge, F. E.; Franco, M. L.; Ferreira, I. B. *J. Chem. Phys.*, **145**, p. 244113, (2016).
- Mohallem, J. R.; Dreizler, R. M.; Trsic, M. *Int. J. Quantum Chem.*, **30**, p. 45, (1986).
- Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.*, **46**, p. 618, (1934).
- Moore, K.; McLaughlin, B. M.; Lane, I. C. *J. Chem. Phys.*, **144**, p. 144314, (2016).
- Moore, K.; Lane, I. C. *J. Quant. Spectroc. Radiat. Transfer*, **211**, p. 96, (2018).
- Nakajima, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, **116**, p. 8270, (2002).
- Olejniczak, A.; Cichy, B.; Stręk, W. *Comput. Mater. Sci.*, **163**, p. 186, (2019).
- Pantazis, D. A.; Neese, F. *J. Chem. Theory Comput.*, **5**, p. 2229, (2009).
- Petterson, L. G. M.; Siegbahn, P. E. M.; Ismail, S. *Chern. Phys.*, **82**, p. 355, (1983).
- Pople, J. A.; Nesbet, R. K. *J. Chem. Phys.*, **22**, p. 571, (1954).
- Pople, J. A.; Binkley, J. S.; Seeger, R. *Int. J. Quantum Chem.*, **10**, p. 1, (1976).
- Rackwitz, R.; Feldman, D.; Kaiser, H. J.; Heincke, E. *Z. Naturforsch. A*, **32**, p. 594, (1977).
- Raffenetti, R. C.; Ruedenberg, K. *J. Chem. Phys.*, **59**, p. 5978, (1973).

- Ram, R. S.; Bernath, P. F. *J. Mol. Spectrosc.*, **283**, p. 18, (2013).
- Ramakrishnan, R.; Matveev, A. V.; Rosch, N. *Chem. Phys. Lett.*, **468**, p. 158, (2009).
- Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.*, **88**, p. 899, (1988).
- Reeves, C. M. *J. Chem. Phys.*, **39**, p. 1, (1963).
- Roos, B. O.; Veryazov, V.; Widmark, P. -O. *Theor. Chem. Acc.*, **111**, p. 345, (2004).
- Roos, B.O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. -Å.; Veryazov, V.; Widmark, P. -O.; Borin, A. C. *J. Phys. Chem. A*, **112**, p. 11431, (2008).
- Roothaan, C. *Rev. Mod. Phys.*, **23**, p. 69, (1951).
- Ross, R. B.; Gayen, S.; Ermler, W. C. *J. Chem. Phys.*, **100**, p. 8145, (1994).
- Ruedenberg, K.; Raffanetti, R. C.; Bardo, R. D. *Energy, Structure and Reactivity. Proceedings of the 1972 Boulder Summer Research Conference on Theoretical Chemistry*. Wiley, New York, (1973).
- Sakamoto, M.; Manseki, K.; Okawa, H. *Coord. Chem. Rev.*, **219**, p. 379, (2001).
- Salahub D. R.; Zerner M. C. (eds) *The Challenge of d and f Electrons. Theory and computation*, ACS symposium series, volume 394. American Chemical Society, Washington, (1989).
- Schwerdtfeger, P.; Nagle, J. K. *Mol. Phys.*, **117**, p. 1200, (2019).
- Sekiya, M.; Noro, T.; Miyoshi, E.; Osanai, Y.; Koga, T. *J. Comput. Chem.*, **27**, p. 463, (2006).
- Shavitt, I., In Alder, B.; Fernbach, S.; Rotenberg, M. (eds). *Methods in Computational Physics*, volume 2. Academic Press, New York, (1963).
- Shenyavskaya, E. A.; Bernard, A.; Vergès, J. *J. Mol. Spectrosc.*, **222**, p. 240, (2003).
- Silver, D. M.; Wilson, S. *J. Chem. Phys.*, **69**, p. 3787 (1978)a.
- Silver, D. M.; Wilson, S.; Nieuwpoort, W. C. *Int. J. Quantum Chem.*, **14**, p. 635, (1978)b.
- Steimle, T. C.; Chen, J.; Gengler, J. *J. Chem. Phys.*, **121**, p. 829, (2004).
- Te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; Van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.*, **22**, p. 931, (2001).
- Thierfelder, C.; Schwerdtfeger, P. *Phys. Rev. A*, **79**, p. 032512, (2009).
- Tsuchiya, T.; Abe, M.; Nakajima, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, **115**, p. 4463, (2001).
- Vosko, S. H.; Lagowski, J. B.; Mayer, I. L. *Phys. Rev. A* **39**, p. 446, (1989).

- Wang, S. G.; Schwarz, W. H. E. *J. Phys. Chem.*, **99**, p. 11687, (1995).
- Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, p. 3297, (2005).
- Widmark, P. O.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O. *Theor. Chim Acta.*, **77**, p. 291, (1990).
- Wilson, S. *Electron Correlation in Molecules*. Clarendon Press, Oxford, (1984).
- Wu, Z. J.; Guan, W.; Meng, J.; Su, Z. M. *J. Clust. Sci.*, **18**, p. 444, (2007).
- Xu, W.; Ji, W-X.; Wang, S-G. *Compt. Theor. Chem.*, **1068**, p. 81, (2015).
- Yang, Y.; Fang, Y.; Liu, J.; et al. *J. Mol. Model.*, **21**, p. 185, (2015).
- Zhang, Y.; Miao, H.; Liu, L.; Zhang, X.; King, R. B. *Polyhedron*, **138**, p. 194, (2017).
- Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Accounts*, **120**, p. 215, (2006).
- Ziegler, T. *Chem. Rev.*, **91**, p. 651, (1991).