

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

PRISCILLA MENDES ARRUDA

ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE
CONJUNTOS DE BASES PARA CÁLCULOS
DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS

VITÓRIA

2009

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

PRISCILLA MENDES ARRUDA

ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE
CONJUNTOS DE BASES PARA CÁLCULOS
DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, sob a orientação do Professor Doutor Antônio Canal Neto, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Física.

VITÓRIA

2009

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

A779a Arruda, Priscilla Mendes, 1984-
Algumas considerações sobre conjuntos de bases para
cálculos de propriedades elétricas / Priscilla Mendes Arruda. –
2009.
110 f. : il.

Orientador: Antônio Canal Neto.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito
Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Conjuntos de bases gaussianas (Mecânica quântica). 2.
Átomos. 3. Moléculas. I. Canal Neto, Antônio. II. Universidade
Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 53

Dedicatória

A minha família, em especial, meus pais.

Agradecimentos

Ao Dr. Antônio Canal Neto, pela orientação, compreensão, conhecimento e apoio.

Ao Dr. Sydney Francisco Machado, pela confiança e credibilidade

Ao Dr. Francisco Elias Jorge, pelo conhecimento e colaboração

Aos colegas da pós-graduação.

A todos que colaboraram para a realização deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

Resumo

Recentemente, conjuntos de bases de contração segmentada de qualidade dupla, tripla e quádrupla zeta de valência mais funções de polarização (XZP, X=D, T e Q, respectivamente) para os átomos do H até Ar foram apresentados. Neste trabalho, com o objetivo de termos uma melhor descrição das polarizabilidades, o conjunto QZP foi aumentado com funções difusas (de simetrias s e p) e funções de polarização (de simetria p, d, f e g), que foram escolhidas para maximizar a polarizabilidade média de dipolo aos níveis UHF e UMP2, respectivamente. Aos níveis de teoria HF e B3LYP, foram calculados momentos de dipolo elétrico e polarizabilidades estáticas para uma amostra de moléculas. Foram feitas comparações com dados experimentais e com resultados obtidos com um conjunto de base similar, cujas funções difusas foram otimizadas para um ânion de energia no estado fundamental.

Abstract

Recently, segmented contracted basis sets of double, triple, and quadruple zeta valence quality plus polarization functions (XZP, X=D, T, and Q, respectively) for the atoms from H to Ar were reported. In this work, with the objective of having a better description of polarizabilities, the QZP set was augmented with diffuse (s and p symmetries) and polarization (p, d, f, and g symmetries) functions that were chosen to maximize the mean dipole polarizability at the UHF and UMP2 levels, respectively. At the HF and B3LYP levels of theory, electric dipole moment and static polarizability for a sample of molecules were evaluated. Comparison with experimental data and results obtained with a similar size basis set, whose diffuse functions were optimized for the ground state energy of the anion, was done.

Lista de Ilustrações

Figura 1	101
Figura 2	101

Lista de Tabelas

Tabela I. Comparação de valores teóricos e experimentais para μ, α e $\Delta\alpha$ (em a.u.) do H_2, N_2, CO, HF, H_2O, NH_3, CH_4, HCN, SiO, H_2S, PH_3, SiH_4, CS, CP^+, HCl, BCl, Cl_2, PN, CCl^+, PO^+, SiS, AlCl, P_2, e HCP.....	87
Tabela II - Polarizabilidade elétrica (em a.u.) para alguns cálculos de moléculas diatômicas de 22 elétrons com o método B3LYP/AQZP1.....	100
Tabela III - Polarizabilidade elétrica (em a.u.) para alguns cálculos de moléculas diatômicas de 30 elétrons com o método B3LYP/AQZP1.....	100
Tabela IV - Polarizabilidade de dipolo média (em a.u.) para alguns hidretos da primeira e segunda filas.....	100

Lista de Abreviaturas

ANO	Atomic Natural Orbitais
AXZP , X=D, T and Q	Augmented basis set of double, triple, quadruple zeta valence quality plus Polarizations Functions
B3LYP	Becke Three-parameter Lee–Yang–Parr
CCSD(T)	Coupled-Cluster with Single, Double, and Perturbative Triple excitation
CCSDLR	The Coupled-Cluster Singles and Doubles Linear Response function
CGTFs	Contracted Gaussian-Type Functions
CI	Configuration Interaction
DFT	Density Functional Theory
DZP	Double Zeta Plus Polarization
GBSs	Gaussian Basis Sets
GCHF	Generator Coordinate Hartree-Fock

GTFs	Gaussian-Type Functions
HF	Hartree-Fock
HFR	Hartree-Fock-Roothan
IGCHF	Improved Generator Coordinate Hartree-Fock
KS	Kohn-Sham
LDA	Local-Density Approximation
LSDA	Local-Spin-Density Approximation
MAD	Mean Absolute Deviation
MBPT	Many Body Perturbation Theory
MIGCHF	Molecular Improved Generator Coordinate Hartree-Fock
MO	Molecular Orbital
MP2	Møller-Plesset Second Order Perturbation Theory
NHF	Numerical Hartree-Fock

PGTFs	Primitive Gaussian-Type Functions
QZP	Quadruples Zeta Plus Polarization Functions
ROMP2	Restricted Open-Shell Møller-Plesset Second Order Perturbation Theory
SCF	Self-Consistent Field
STFs	Slater-Type Functions,
TZP	Triple Zeta Plus Polarization Functions
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
UMP2	Unrestricted Møller-Plesset Second Order Perturbation Theory
XZP, X=D, T and Q	Basis set of double, triple, quadruple Zeta valence quality plus Polarizations functions
ZPVC	Zero-Point Vibrational Correction

Sumário

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	VII
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS	IX
SUMÁRIO	XII
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - MÉTODOS.....	15
2.1 INTRODUÇÃO	16
2.2 O MÉTODO HARTREE-FOCK	16
2.2.1 As Equações Hartree-Fock	17
2.3 O MÉTODO HARTREE-FOCK-ROOTHAAN	24
2.3.1 As Equações de Roothaan	24
2.4 TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE MUITOS CORPOS	30
2.4.1 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP)	31
2.4.2 Teoria de Perturbação de Segunda Ordem de Møller-Plesset	34
2.5 TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE	37
2.5.1 Teorema de Hohenberg-Kohn	39
2.5.2 Teorema variacional de Hohenberg-Kohn	41
2.5.3 Teoria de Kohn-Sham	42
2.5.4 Aproximação da densidade local (LDA - <i>Local-Density Approximation</i>)	45
2.5.5 Funcionais do gradiente corrigido e híbrido	46
CAPÍTULO 3 - FUNÇÕES E CONJUNTOS DE BASES.....	49
3.1 INTRODUÇÃO	50
3.2 ORBITAIS HIDROGENÓIDES	51
3.3 FUNÇÕES TIPO SLATER	51
3.4 FUNÇÕES TIPO GAUSSIANA.....	52
3.5 CONJUNTO DE BASES CONTRAÍDAS	56
3.6 CLASSIFICAÇÃO QUANTO AO NÚMERO DE FUNÇÕES	59
3.6.1 Base mínima (Single Zeta)	59

3.6.2 Bases estendidas.....	60
3.7 FUNÇÕES DE POLARIZAÇÃO.....	61
3.8 FUNÇÕES DIFUSAS.....	63
3.9 BASES DE VALÊNCIA E DE VALÊNCIA SEPARADA.....	64
3.10 CONJUNTO DE BASES IGUALMENTE TEMPERADAS.....	65
3.11 CONJUNTO DE BASES BEM TEMPERADAS.....	67
CAPÍTULO 4 - POLARIZABILIDADE.....	69
4.1 INTRODUÇÃO.....	70
4.2 POLARIZABILIDADE ELÉTRICA.....	70
4.2.1 A polarizabilidade elétrica.....	73
4.3 POLARIZABILIDADE E PROPRIEDADES MOLECULARES.....	75
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
5.1 INTRODUÇÃO.....	79
5.2 FUNÇÕES DIFUSAS PARA H-AR.....	80
5.3 DETALHES COMPUTACIONAIS.....	83
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
5.5 HARTREE-FOCK.....	91
5.6 EFEITOS DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA.....	93
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO.....	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106

CAPÍTULO 1

Introdução

No século 17, Isaac Newton desenvolveu a mecânica clássica, as leis do movimento dos objetos macroscópicos a baixas velocidades comparadas a da luz.

Em 1801, Thomas Young deu evidências experimentais convincentes sobre a natureza ondulatória da luz observando os efeitos de difração e interferência que são produzidos quando a luz passa por dois orifícios adjacentes.

Aproximadamente em 1860, James Clerk Maxwell desenvolveu quatro equações, conhecidas como equações de Maxwell que unificaram as leis da eletricidade e do magnetismo. Maxwell concluiu que a luz é uma onda eletromagnética.

Em 1888, Heinrich Hertz descobriu ondas de rádio produzidas por cargas aceleradas em uma descarga elétrica, como predita pelas equações de Maxwell. Isto convenceu os físicos que a luz realmente é uma onda eletromagnética.

Físicos, no século passado, perceberam que a mecânica clássica não descreve corretamente o comportamento de partículas muito pequenas, como elétrons e núcleos de átomos e moléculas. O comportamento de tais partículas é descrito por um conjunto de leis chamado mecânica quântica. O desenvolvimento da mecânica quântica teve início em 1900 com o estudo de Planck sobre a radiação de cavidade.

Einstein, em 1905, formulou a teoria especial da relatividade, contribuição fundamental à física moderna. A incorporação dos princípios da relatividade de Einstein ao estudo do movimento gera modificações na mecânica clássica. Essa nova mecânica é a mecânica relativística que não invalida a mecânica clássica, mas restringe sua descrição a movimentos com velocidades bem inferiores à velocidade da luz.

Em 1911, Ernest Rutherford propôs um modelo para a estrutura atômica, segundo o qual os elétrons giram ao redor do núcleo em diferentes órbitas, assim como os planetas do sistema solar giram ao redor do Sol. Esse modelo apresenta uma dificuldade fundamental, já que segundo a teoria eletromagnética clássica uma partícula carregada acelerada emite energia na forma de ondas eletromagnéticas, assim um elétron girando ao redor do núcleo deveria perder energia continuamente através da radiação, resultando em uma trajetória helicoidal até o núcleo.

Niels Bohr, em 1913, propôs uma solução para esse problema aplicando o conceito de quantização da energia para o átomo de hidrogênio. Uma vez que a energia do elétron foi quantizada, esse só poderia mover-se em algumas órbitas permitidas. A dificuldade básica no modelo de Bohr surge do uso da mecânica clássica para descrever os movimentos eletrônicos em átomos. Os espectros atômicos, com suas frequências discretas, indicam que são permitidas somente certas órbitas; a energia eletrônica é quantizada. Quantização acontece no

movimento ondulatório. Assim, Louis de Broglie sugeriu, em 1923, que o movimento dos elétrons poderia ter um aspecto ondulatório, unificando os conceitos de partícula e onda.

Historicamente, a mecânica quântica foi formulada, em primeiro lugar, por Heisenberg, Born e Jordan em 1925 usando matrizes, alguns meses antes da formulação de Schrödinger, em 1926, que usa equações diferenciais. Em 1926, Dirac e Jordan, trabalhando independentemente, formularam a mecânica quântica em uma versão abstrata chamada teoria de transformação, que é uma generalização da mecânica de matriz e mecânica ondulatória.

Davisson e Germer, em 1927, confirmaram, experimentalmente, a hipótese de de Broglie, incidindo elétrons sobre metais e observando efeitos de difração. Em 1932, Stern observou os mesmos efeitos com átomos de hélio e moléculas de hidrogênio, verificando que o efeito ondulatório não é uma particularidade dos elétrons, sendo uma consequência de alguma lei geral do movimento para partículas microscópicas. A matéria se comporta em alguns casos como partículas e, em outros, como ondas.

Em 1927 surge o princípio da incerteza, que substitui o conceito de estado físico da Mecânica Clássica, dado pela posição e velocidade de cada partícula. Na Mecânica Quântica foi postulado que um estado do sistema pode ser completamente descrito por uma função de onda, que é uma solução da equação de Schrödinger. Como o operador Hamiltoniano não relativístico atômico possui

um termo de interação elétron-elétron, não existe solução exata para a equação de Schrödinger para sistemas com mais de duas partículas, então, vários métodos aproximativos têm sido desenvolvidos, destacando-se os métodos variacional e perturbativo.

O método do campo autoconsistente (SCF - *Self-Consistent Field*), proposto por Douglas Rayner Hartree (1928), determina a função de onda total de um sistema eletrônico por meio de um procedimento iterativo, a fim de obter soluções de sistemas atômicos considerando que cada elétron se move sob a influência do núcleo e do campo médio criado pelos demais elétrons.

Mas a função de onda total de Hartree não é antissimétrica em relação à troca de dois elétrons quaisquer e não considerava, explicitamente, o spin eletrônico. Essas correções foram introduzidas no método Hartree-Fock, por Fock (1930) e de forma independente por Slater (1930). Em cálculos atômicos as equações Hartree-Fock (HF) podem ser resolvidas numericamente, enquanto que para moléculas poliatômicas esse método mostrou ser computacionalmente inadequado (Levine, 2000).

Uma solução para esse problema foi apresentada por Roothaan (1951), através da expansão de cada função de um elétron (spin-orbital) em termos de um número finito de funções conhecidas, denominadas funções de base. O que reduziu a solução das equações íntegro-diferenciais acopladas de HF a um

problema de álgebra matricial. Este método ficou conhecido como método HF Roothaan (HFR - Hartree-Fock-Roothan).

Diversos tipos de funções de bases são usados no método HFR para cálculos atômicos e moleculares. As funções tipo Slater (STFs - *Slater-Type Functions*), foram utilizadas com sucesso em cálculos atômicos (Clementi e Roetti, 1974). Boys (1950) propôs o uso de funções tipo Gaussianas (GTFs – *Gaussian Type Functions*) em cálculos moleculares, para facilitar a resolução de integrais envolvendo mais de um núcleo.

A precisão dos resultados de cálculos atômicos e moleculares depende do conjunto de base utilizado. Com a evolução dos computadores, conjuntos de bases Gaussianas (GBSs - *Gaussian Basis Sets*) cada vez maiores e/ou mais precisos foram surgindo para aplicação em cálculos *ab initio* atômicos e moleculares.

Para obtenção de melhores resultados de propriedades físicas e químicas de átomos e moléculas, Cade e Huo (1967) mostraram que é mais vantajoso adicionar funções extras à base ao invés de otimizar os expoentes das funções existentes. Usando esse fato, Ruedenberg *et al.* (1973) propuseram o uso de um conjunto de base igualmente temperado (*even-tempered*) para realização de cálculos *ab initio* atômicos e moleculares. Bases universais igualmente temperadas foram propostas por Silver e Nieuwpoort (1978), Silver *et al.* (1978) e Wilson e Silver (1979). Huzinaga e Klobukowski (1985) apresentaram as

bases bem temperadas (*well-tempered*) que produziram resultados satisfatórios com um número menor de funções de base em relação às bases igualmente temperadas.

Correções devido à correlação eletrônica, inexistentes nos métodos HF, são incluídas nos métodos de Interação de Configuração (CI - *Configuration Interaction*) e Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT - *Many Body Perturbation Theory*). Os cálculos usando teoria de perturbação são de tamanho consistente, porém, não são variacionais, porque podem produzir energias inferiores à energia exata (Atkins, 1997). Existem vários métodos de teoria de perturbação para lidar com sistemas de muitos corpos. Møller e Plesset (1934) propuseram um tratamento perturbativo para átomos e moléculas no qual a função de onda não perturbada é a função HF e esta forma ficou conhecida como teoria de perturbação de Møller e Plesset (MP).

Os métodos *ab initio* citados anteriormente (HF, HFR, CI, MBPT) partem da aproximação HF, onde as equações HF são resolvidas para obter spin-orbitais que, por sua vez, são usados para construir funções de estado. A teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*), proposta por Hohenberg e Kohn (1964), surgiu como alternativa a estes métodos. A aplicação da DFT em átomos, moléculas e sólidos tem se mostrado eficiente para o cálculo de propriedades eletrônicas e estruturas do estado fundamental (Vianna *et al.*, 2004). Cálculos DFT, geralmente, são realizados com custo computacional

menor que cálculos HF, além disso, eles incluem efeitos de correlação eletrônica. O tempo computacional para cálculos DFT é proporcional a N^3 ou N^4 , onde N é o número de funções de base, enquanto que para cálculos HF a proporção é com N^4 e para cálculos pós-HF (citados anteriormente) os tempos são ainda maiores.

Em 1953 surge o método coordenada geradora (GC - *Generator Coordinate*), proposto por Hill e Wheeler (1953), com o objetivo de relacionar o movimento coletivo de núcleos atômicos com o movimento de suas partículas individuais. Griffin e Wheeler (1957) apresentaram uma formulação variacional para esse método, porém, após a analogia feita por Wong (1970) entre o método GC e a equação de Schrödinger em um espaço truncado, o método GC tornou-se efetivamente aplicável (Thakkar e Smith, 1977; Lathouwers, 1978; Laskowski *et al.*, 1978; Chattopadhyay *et al.* 1981; Tostes e Toledo Piza, 1983).

Seguindo procedimento semelhante ao do método GC, Mohallem *et al.* (1986) desenvolveram o método coordenada geradora Hartree-Fock (GCHF - *Generator coordinate HF*) para uso em cálculos atômicos e moleculares (Mohallem *et al.*, 1986; Mohallem e Trsic, 1987; da Costa *et al.*, 1987; da Silva *et al.*, 1989, 1993a, 1993b; Custódio *et al.*, 1992a e 1992b; Custódio e Goddard, 1993; Morgan *et al.*, 1997; Jorge *et al.*, 1997a, 1997b e 1998; Pinheiro *et al.* 1997a 1997b; Jorge e Martins, 1998; de Castro e Jorge, 1998; Jorge e Fantin 1999; Jorge e Muniz, 1999; Jorge e Franco, 2000; Centoducatte *et al.*, 2001b; Jorge e

Aboul Hosn, 2001; Jorge e Barros, 2002; Savedra *et al.*, 2002; Treu Filho, O. *et al.*, 2003 e 2005).

Jorge e de Castro (1999) apresentaram o método GCHF melhorado (IGCHF - *Improved GCHF*), que tem sido usado com sucesso para gerar GBSs precisos para sistemas atômicos (Jorge e de Castro, 1999; de Castro *et al.*, 1999; Canal Neto *et al.*, 2002a e 2002b; Centoducatte *et al.* 2001a, 2001c; Librelon e Jorge, 2003; Pires e Jorge, 2006) e moleculares (Pinheiro *et al.*, 1999; Pinheiro *et al.*, 2000; Pires e Jorge, 2003). Jorge *et al.* (2000) estenderam o método IGCHF para moléculas (MIGCHF - *molecular IGCHF*) que também foi aplicado com sucesso (Centoducatte *et al.*, 2004; Barreto *et al.*, 2005a e 2005b).

Recentemente, foram apresentados conjuntos de bases, conhecido como totalmente otimizados, (Canal Neto *et al.*, 2005) de contração segmentada de qualidade dupla, tripla e quádrupla zeta de valência mais funções de polarização (XZP, X=D, T e Q - *Basis set of double, triple, quadruple Zeta valence quality plus Polarizations functions*) para os átomos do H até Ar (Canal Neto *et al.*, 2005; Barbieri *et al.*, 2006) e nos níveis HF, DFT e MP2 (MP2 - *Møller-Plesset Second Order Perturbation Theory*). Eles foram aplicados com sucesso em cálculos de energias, energias de dissociação, comprimento de ligação, frequência vibracional harmônica e momento de dipolo elétrico de um conjunto de moléculas diatômicas contendo átomos da primeira e segunda fila (Canal Neto *et al.*, 2005; Barbieri *et al.*, 2006; Muniz e Jorge, 2006). Estes conjuntos

foram estendidos por Canal Neto *et al.* (2005) e por Fantin *et al.* (2007), aumentando os conjuntos para H e Li-Ar com funções difusas (segundo critério de mínima Energia Total) essenciais para uma descrição precisa da afinidade eletrônica, polarizabilidade e ligações de hidrogênio. Depois, os conjuntos aumentados XZP (AXZP, X=D, T, e Q - *Augmented basis set of double, triple, quadruple zeta valence quality plus Polarizations Functions*) foram usados com sucesso aos níveis de teoria HF, DFT e MP2 para computar propriedades de sistemas moleculares (Fantin *et al.*, 2007; Jorge *et al.*, 2007; Canal Neto e Jorge, 2007a; Canal Neto e Jorge, 2007b; Campos e Jorge, 2009).

Vale ressaltar que no trabalho de Frish *et al.* (1984) apenas um único expoente era otimizado para um dado tipo de função de polarização, e múltiplas funções de polarização eram geradas pela separação simétrica ao redor do único valor otimizado. Em trabalhos mais recentes têm-se usado funções de polarização com expoentes individualmente otimizados (Dunning, 1989; Woon e Dunning, 1993).

A polarizabilidade elétrica é uma característica fundamental de sistemas atômicos e moleculares (Buckingham, 1967). A teoria da polarizabilidade elétrica é o elemento chave da interpretação racional de uma extensa gama de fenômenos, desde ótica não linear e espalhamento de elétron até fenômenos induzidos por interações intermoleculares. A determinação experimental da polarizabilidade e também da hiperpolarizabilidade elétricas são tarefas difíceis

(Shelton, 1990), mas a determinação teórica destas quantidades é, atualmente, um campo de pesquisas notório e ativo (Sekino e Bartlett, 1993; Maroulis, 1994; Shelton e Rice, 1994; Dalskov e Sauer, 1998; Dykstra, 1988; Maroulis, 1998a e 1998b; Maroulis *et al.*, 1998; Maroulis e Pouchan, 1998; Maroulis *et al.*, 2000; Karamanis e Maroulis, 2002; Maroulis, 2003; Maroulis e Xenides, 2003; Ogurtsov *et al.*, 2006). Isso tem se mostrado um fator decisivo no progresso de campos com implicações tecnológicas importantes, como simulação de fluidos e também elaboração de fármacos.

Vários estudos de propriedades elétricas, para moléculas pequenas, vêm sendo realizados com uso de métodos altamente precisos e conjuntos de bases extensos e os resultados obtidos têm sido comparados com os experimentais (ver, por exemplo, revisão selecionada de Shelton e Rice (1994) e livro texto Dykstra (1988)). Sekino e Bartlett (1993), Maroulis *et al.* (2000) e Maroulis e Pouchan (1998) relataram excelente concordância entre valores experimentais e valores calculados com o método coupled-cluster com excitações simples, dupla e tripla perturbativa (CCSD(T) - *Coupled-Cluster with Single, Double, and Perturbative Triple excitation*) do momento de dipolo elétrico estático e polarizabilidade de vários compostos. Infelizmente, no momento, o número de métodos com correlação eletrônica aplicáveis para o cálculo de propriedades elétricas de moléculas grandes (como, por exemplo, cisplatina e ciclodextrinas) é restrito a diferentes variantes da teoria do funcional da densidade (DFT).

A escolha de um conjunto de base adequado é absolutamente crucial para o cálculo de estruturas eletrônicas porque, conforme Shavitt (1977), nenhuma quantidade de correção de interação de configuração ou de teoria de perturbação de muitos corpos pode remediar defeitos devido a inadequações do conjunto de base nos cálculos de campo autoconsistente (SCF). Além do mais, a sensibilidade em relação ao conjunto de base cresce com a ordem do tensor para polarizabilidades, ocasionando que mesmo conjuntos de base extensos que produzem energias SCF perto do limite Hartree-Fock podem ser insuficientes para cálculos precisos de polarizabilidades (Maroulis e Bishop, 1985). Cálculos precisos de propriedades elétricas atômicas e moleculares, muitas vezes requerem adição de funções difusas e/ou de polarização a um conjunto de base padrão e ambos (conjunto padrão e funções), geralmente, são otimizados pelo critério da mínima energia.

O uso do critério de máxima polarizabilidade já foi aplicado diversas vezes na otimização de bases para cálculo da polarizabilidade. Werner e Meyer (1976) executaram uma otimização grosseira dos expoentes da função d para Ne e átomos pesados no FH, H₂O, NH₃ e CH₄. Huiszoon (1986) utilizou procedimento similar. Christiansen e McCullough (1978) apresentaram um conjunto de regras simples para escolha de conjuntos de bases Gaussianas para cálculos de polarizabilidade, objetivando o estudo de moléculas poliatômicas. Kellö e Sadlej (1995) desenvolveram conjuntos de base indicados para cálculos

precisos da polarizabilidade para a maioria dos átomos dos principais grupos da Tabela Periódica. Extensos conjuntos de bases, otimizados cuidadosamente para serem usados em cálculos de propriedades elétricas, têm sido gerados por Maroulis e Pouchan (1998), Maroulis *et al.* (2000) e Karamanis e Maroulis (2002).

Neste trabalho, um conjunto de bases Gaussianas aumentadas de qualidade quádrupla zeta de valência para os átomos do H até Ar foi gerado adicionando-se funções difusas ao conjunto QZP de Barbieri *et al.* (2006). Tais funções difusas foram otimizadas segundo critério de máxima polarizabilidade. Daqui em diante, este conjunto será chamado de AQZP1. O método HF e o funcional híbrido de Becke de três parâmetros Lee-Yang-Parr (B3LYP - Becke *Three-parameter* Lee-Yang-Parr) (Becke, 1993; Lee *et al.*, 1988) junto com os conjuntos AQZP de Fantin *et al.* (2007) e AQZP1 foram usados para computar propriedades elétricas das moléculas H₂, N₂, CO, HF, H₂O, NH₃, CH₄, HCN, SiO, H₂S, PH₃, SiH₄, CS, CP⁻, HCl, BCl, Cl₂, PN, CCl⁺, PO⁺, SiS, AlCl, P₂ e HCP. Respectivos valores experimentais e coupled-cluster, reportados na literatura, foram usados para comparação com os resultados obtidos com AQZP e AQZP1, com o propósito de decidir qual dos critérios de geração de funções difusas (mínima energia ou máxima polarizabilidade) é mais apropriado na avaliação do momento de dipolo elétrico estático (μ_α) e da polarizabilidade de dipolo ($\alpha_{\alpha\beta}$).

No capítulo 2, os formalismos básicos dos métodos HF, MP2 e DFT são apresentados. No capítulo 3, é feita uma apresentação sobre bases bem como alguns dos conjuntos mais utilizados na literatura. No capítulo 4, apresentam-se os resultados das propriedades obtidas com o conjunto AQZP1, gerados neste trabalho, e suas respectivas comparações com valores teóricos e experimentais reportados na literatura. Além disso, faz-se uma discussão sobre a otimização da base AQZP1 para os átomos He, Li, Be, B, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl e Ar. No último capítulo, mostram-se as conclusões obtidas a partir de nossos resultados.

CAPÍTULO 2

Métodos

2.1 Introdução

Neste Capítulo, faremos uma breve apresentação dos métodos que usamos neste trabalho, a saber: o método HF, o método de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) e a teoria do funcional da densidade (DFT). Durante a geração do conjunto AQZP1, foram aplicados os métodos HF e MP2 e para os cálculos das propriedades dos sistemas moleculares, foram aplicados métodos HF e a teoria do funcional da densidade.

2.2 O método Hartree-Fock

Inicialmente Fock (1930) e Slater (1930), de forma independente, solucionaram a equação de Schrödinger para átomos utilizando a aproximação de campo central. Na aproximação de campo central, cada elétron está sujeito ao potencial efetivo devido ao núcleo e aos outros $n - 1$ elétrons e a energia total na aproximação de campo central é dada pela soma das energias de cada elétron. Porém eles não levaram em conta o spin dos elétrons.

Uma aproximação mais elaborada para átomos multieletrônicos é denominada método HF.

Na aproximação HF, considera-se o modelo de partícula independente e o princípio de exclusão de Pauli para escrever a função de onda atômica. A função

de onda de n elétrons é um determinante de Slater, ou em outras palavras, um produto antissimetrizado de funções spin-orbitais individuais de um elétron.

O método HF não se restringe apenas a átomos, podendo ser utilizado em outros sistemas tais como moléculas ou sólidos.

2.2.1 As Equações Hartree-Fock

As equações diferenciais para encontrar os orbitais HF têm a forma geral

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad i = 1,2,3, \dots, n \quad (2.1)$$

onde φ_i é o i ésimo spin-orbital, o operador \hat{F} , chamado de operador de Fock (ou de Hartree-Fock), é o Hamiltoniano HF efetivo, e o autovalor ε_i é a energia do spin-orbital i (Levine, 2000).

Originalmente, cálculos atômicos Hartree-Fock foram feitos usando métodos numéricos para resolver as equações diferenciais de Hartree-Fock (2.1).

O método Hartree-Fock, em estrutura eletrônica, busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo, numa molécula ou em um sólido considerando apenas um determinante de Slater. Para obter a melhor aproximação possível nessa forma monodeterminantal é preciso desenvolver um critério de escolha das funções de estado de uma partícula, isto é, dos spins orbitais, que irão compor o determinante de Slater. Esse critério é obtido usando o método variacional.

O Hamiltoniano não relativístico pode ser escrito, como (Bransden, 1983):

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_P, \quad (2.2)$$

onde

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i, \quad (2.3)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + -\frac{Z}{r_i} \quad (2.4)$$

e

$$\hat{H}_P = \sum_{i<j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}, \quad \text{onde } r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|. \quad (2.5)$$

O termo, correspondente à aproximação de campo central, da eq. (2.2) é soma de n Hamiltonianas idênticas de um único elétron \hat{h}_i , sendo que cada Hamiltoniana individual, \hat{h}_i , contém o operador energia cinética de um elétron e a energia potencial devido à atração do núcleo. O outro termo, perturbado, \hat{H}_P , é a soma dos $[n(n - 1)]/2$ termos idênticos, $1/r_{ij}$, que representam as interações entre cada par de elétrons.

E_0 representa a energia total do estado fundamental para um sistema atômico.

De acordo com o método variacional tem-se

$$E_0 \leq E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.6)$$

Ψ é a função de prova, o qual deve ser normalizada. No método HF a função de prova Ψ é um determinante de Slater, então

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_\alpha(q_1) & \varphi_\beta(q_1) & \dots & \varphi_\nu(q_1) \\ \varphi_\alpha(q_2) & \varphi_\beta(q_2) & \dots & \varphi_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_\alpha(q_n) & \varphi_\beta(q_n) & \dots & \varphi_\nu(q_n) \end{vmatrix}. \quad (2.7)$$

Impondo a condição que todos os spins-orbitais sejam ortonormais, resultará em

$$\langle \varphi_\mu | \varphi_\lambda \rangle = \int \varphi_\mu^*(q) \varphi_\lambda(q) dq = \delta_{\lambda\mu}, \quad (2.8)$$

onde o símbolo $\int dq$ representa uma integração sobre todas as coordenadas espaciais mais uma soma sobre a coordenada de spin. Desde que os spin-orbitais correspondentes aos “spins *up*” ($m_s = +1/2$) são ortogonais aos “spins *down*” ($m_s = -1/2$), a exigência da eq. (2.8) é reduzida à condição que orbitais espaciais correspondendo a uma mesma função de spin são ortogonais.

Por conveniência o determinante de Slater será escrito em uma forma compacta

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_n) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \varphi_\alpha(q_1) \varphi_\beta(q_2) \dots \varphi_\nu(q_n) \\ &= \sqrt{n!} \hat{A} \Psi_H, \end{aligned} \quad (2.9)$$

Ψ_H é o produto de spin-orbitais,

$$\Psi_H(q_1, q_2, \dots, q_n) = \varphi_\alpha(q_1) \varphi_\beta(q_2) \dots \varphi_\nu(q_n). \quad (2.10)$$

O operador $\hat{\mathcal{A}}$, que aparece em (2.9), é o operador de antissimetrização

$$\hat{\mathcal{A}} = \frac{1}{n!} \sum_P (-1)^P \hat{P}. \quad (2.11)$$

Para calcular o funcional $E[\Psi]$, usando (2.6) e (2.2)

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}_P | \Psi \rangle, \quad (2.12)$$

o valor esperado de $\langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle$ é

$$\langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle = \sum_{\lambda} \langle \varphi_{\lambda}(q_i) | \hat{h}_i | \varphi_{\lambda}(q_i) \rangle, \quad \lambda = \alpha, \beta, \dots, \nu, \quad (2.13)$$

onde a soma em λ ocorre sobre os n estados quânticos (isto é, os n spin-orbitais)

ocupados pelos elétrons. Definindo

$$I_{\lambda} = \langle \varphi_{\lambda}(q_i) | \hat{h}_i | \varphi_{\lambda}(q_i) \rangle \quad (2.14)$$

como o valor médio da Hamiltoniana individual \hat{h}_i relativo ao spin-orbital φ_{λ} ,

tem-se

$$\langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle = \sum_{\lambda} I_{\lambda}. \quad (2.15)$$

O valor de $\langle \Psi | \hat{H}_P | \Psi \rangle$ é

$$\langle \Psi | \hat{H}_P | \Psi \rangle = n! \langle \Psi_H | \hat{H}_P \hat{\mathcal{A}} | \Psi_H \rangle. \quad (2.16)$$

Usando o fato de \hat{H}_P ser a soma de operadores de duas partículas, obtém-se

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H}_P | \Psi \rangle = & \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \left[\left\langle \varphi_{\lambda}(q_i) \varphi_{\mu}(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_{\lambda}(q_i) \varphi_{\mu}(q_j) \right\rangle \right. \\ & \left. - \left\langle \varphi_{\lambda}(q_i) \varphi_{\mu}(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_{\mu}(q_i) \varphi_{\lambda}(q_j) \right\rangle \right], \quad \lambda = \alpha, \beta, \dots, \nu, \end{aligned} \quad (2.17)$$

onde a soma sobre λ e μ é sobre todos $[n(n-1)]/2$ pares de orbitais.

Definindo o primeiro e o segundo termo desta equação por

$$J_{\lambda\mu} = \left\langle \varphi_{\lambda}(q_i) \varphi_{\mu}(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_{\lambda}(q_i) \varphi_{\mu}(q_j) \right\rangle, \quad (2.18)$$

este representa o valor médio da interação $1/r_{ij}$ relativo ao estado $\varphi_{\lambda}(q_i) \varphi_{\mu}(q_j)$ de um elétron i , num determinado spin-orbital φ_{λ} e um elétron j , num spin-orbital φ_{μ} . O termo de troca

$$\mathcal{K}_{\lambda\mu} = \left\langle \varphi_{\lambda}(q_i) \varphi_{\mu}(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_{\mu}(q_i) \varphi_{\lambda}(q_j) \right\rangle, \quad (2.19)$$

é o elemento de matriz das interações $1/r_{ij}$ entre dois estados $\varphi_{\lambda}(q_i) \varphi_{\mu}(q_j)$ e $\varphi_{\mu}(q_i) \varphi_{\lambda}(q_j)$, obtido pela troca dos elétrons i e j . Ambos, $J_{\lambda\mu}$ e $\mathcal{K}_{\lambda\mu}$, são reais e simétricos em λ e ν , isto é,

$$J_{\lambda\mu} = J_{\mu\lambda} \quad \text{e} \quad \mathcal{K}_{\lambda\mu} = \mathcal{K}_{\mu\lambda}. \quad (2.20)$$

Escrevendo o valor médio de \hat{H}_P em termos de $J_{\lambda\mu}$ e $\mathcal{K}_{\lambda\mu}$, obtém-se

$$\langle \Psi | \hat{H}_P | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} [J_{\lambda\mu} - \mathcal{K}_{\lambda\mu}]. \quad (2.21)$$

Usando as eqs. (2.12), (2.15) e (2.21), pode-se escrever a energia total $E[\Psi]$ como

$$E[\Psi] = \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} [J_{\lambda\mu} - \mathcal{K}_{\lambda\mu}] \quad (2.22)$$

A partir do funcional $E[\Psi]$, o passo seguinte consiste na consideração deste funcional estacionário em relação às variações dos spin-orbitais φ_{λ} ($\lambda = \alpha, \beta, \dots, \nu$), sujeito às condições (2.8) que requerem a ortonormalidade dos φ_{λ} . Para satisfazer estas condições, introduz-se os multiplicadores de Lagrange simbolizados por $\varepsilon_{\lambda\mu}$ ($\lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu$). Então, obtém-se a equação variacional

$$\delta E - \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \varepsilon_{\lambda\mu} \delta \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\lambda} \rangle = 0, \quad (2.23)$$

onde $\varepsilon_{\lambda\mu} = \varepsilon_{\mu\lambda}^*$, visto que pode-se considerar os n^2 multiplicadores de Lagrange como elementos de uma matriz Hermitiana. Pode-se escolher uma matriz U de modo que a matriz $\varepsilon_{\lambda\mu}$ dos multiplicadores de Lagrange torne-se diagonal, contendo os elementos $E_{\lambda} \delta_{\lambda\mu}$. Feita esta diagonalização, a eq. (2.23) reduz-se a

$$\delta E - \sum_{\lambda} E_{\lambda} \delta \langle \varphi_{\lambda} | \varphi_{\lambda} \rangle = 0. \quad (2.24)$$

Tomando a variação desta equação em relação aos spin-orbitais φ_{λ} encontra-se um sistema de equações integro-diferenciais para os n spin-orbitais $\varphi_{\alpha}, \varphi_{\beta}, \dots, \varphi_{\nu}$.

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] \varphi_\lambda(q_i) + \left[\sum_\mu \int \varphi_\mu^*(q_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_\mu(q_j) dq_j \right] \varphi_\lambda(q_i) \\
& - \sum_\mu \left[\int \varphi_\mu^*(q_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_\lambda(q_j) dq_j \right] \varphi_\mu(q_i) \\
& = E_\lambda \varphi_\lambda(q_i) \quad \lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu,
\end{aligned} \tag{2.25}$$

sendo que a somatória sobre μ estende sobre os n spin-orbitais ocupados. As eqs. (2.25) são conhecidas como equações de HF. Escrevendo os spin-orbitais $\varphi_\lambda(q_i)$ como

$$\varphi_\lambda(q_i) = \varphi_\lambda(\mathbf{r}_i) \phi_{1/2, m_s^\lambda} \tag{2.26}$$

e usando a propriedade de ortonormalidade das funções de spin, podem-se escrever as equações de HF considerando somente a parte espacial dos spin-orbitais (Bransden, 1983)

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] \varphi_\lambda(\mathbf{r}_i) + \left[\sum_\mu \int \varphi_\mu^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_\mu(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] \varphi_\lambda(\mathbf{r}_i) \\
& - \sum_\mu \delta_{m_s^\lambda, m_s^\mu} \left[\int \varphi_\mu^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_\lambda(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] \varphi_\mu(\mathbf{r}_i) \\
& = E_\lambda \varphi_\lambda(\mathbf{r}_i) \quad \lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu.
\end{aligned} \tag{2.27}$$

Uma forma mais compacta das equações de HF podem ser escrita da seguinte forma

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \mathcal{V}(q_i) \right] \varphi_\lambda(q_i) = E_\lambda \varphi_\lambda(q_i). \tag{2.28}$$

2.3 O Método Hartree-Fock-Roothaan

O método HF tornou-se extremamente popular para cálculos de propriedades atômicas. Entretanto, ele não explicita a forma matemática das funções orbitais. Enquanto que para cálculos atômicos as equações HF podem ser resolvidas numericamente, para moléculas, esse mesmo procedimento demonstrava ser computacionalmente inadequado. Esse problema foi solucionado por Roothaan (1951) e amplamente difundido e aplicado em cálculos de propriedades eletrônicas de sistemas atômicos e moleculares.

Roothaan sugeriu que funções utilizadas para representar orbitais moleculares poderiam ser obtidas em termos de funções que representassem orbitais atômicos. Esse método ficou conhecido como método de combinação linear de orbitais atômicos (*linear combination of atomic orbitals* – LCAO). A sugestão de Roothaan não foi a criação das combinações lineares de orbitais atômicos, mas a sua utilização na solução das equações HF. Pode-se dizer que orbitais atômicos ou moleculares podem ser obtidos de forma autoconsistente como combinações lineares de determinadas funções matemáticas ou funções de base.

2.3.1 As Equações de Roothaan

O desenvolvimento que simplificou o cálculo das funções de onda moleculares SCF precisas, proposto por Roothaan, em 1951, foi a expansão dos orbitais

especiais ϕ_i como combinações lineares de um conjunto de funções de um elétron conhecidas ϖ_s (Levine, 2000)

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \varpi_s \quad (2.29)$$

onde c_{si} , que são obtidos através do procedimento iterativo SCF, são coeficientes desconhecidos. A partir de um conjunto de funções de base com b termos, podem-se obter b funções de onda espaciais linearmente independentes, e o problema de calcular funções de onda, transformou-se em calcular os coeficientes c_{si} . O método de Roothaan permite obter a função de onda HF através de álgebra matricial, o que pode ser feito facilmente usando um computador.

O método HF Roothaan busca os orbitais espaciais ϕ_i que minimizam a integral variacional E_{HF} . Certamente, considera-se que cada orbital molecular espacial (MO - *Molecular Orbital*) esteja normalizado: $\langle \phi_i(1) | \phi_i(1) \rangle = 1$. Além disso, por conveniência de cálculos computacionais tomam-se os MOs ortogonais: $\langle \phi_i(1) | \phi_j(1) \rangle = 0$, para $i \neq j$. Para representar exatamente os MOs ϕ_i , as funções de base ϖ_s deveriam formar um conjunto completo, o que requer um número infinito de funções de base. Na prática, usa-se um número finito b de funções de base. Se b é suficientemente grande e as funções ϖ forem escolhidas adequadamente, pode-se representar os MOs com erro desprezível. Os MOs HF ortogonais de camadas fechadas satisfazem

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1), \quad (2.30)$$

onde ε_i é a energia orbital e \hat{F} o operador de Hartee-Fock (em unidades atômicas)

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (2.31)$$

$$\hat{H}^{core}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}, \quad (2.32)$$

onde os operadores de Coulomb \hat{J}_j e de Troca \hat{K} são definidos por

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2, \quad (2.33)$$

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (2.34)$$

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

Substituindo a expansão (2.29) na equação (2.30), obtêm-se

$$\sum_{s=1}^b c_{si} \hat{F} \varpi_s = \varepsilon_i \sum_{s=1}^b c_{si} \varpi_s. \quad (2.35)$$

Multiplicando por ϖ_r^* tem-se

$$\sum_{s=1}^b \varpi_r^* c_{si} \hat{F} \varpi_s = \varepsilon_i \sum_{s=1}^b \varpi_r^* c_{si} \varpi_s.$$

Logo

$$\sum_{s=1}^b c_{si}(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, 3, \dots, b \quad (2.36)$$

onde

$$F_{rs} \equiv \langle \varpi_r | \hat{F} | \varpi_s \rangle, \quad S_{rs} \equiv \langle \varpi_r | \varpi_s \rangle. \quad (2.37)$$

A equação (2.36) forma um conjunto de b equações homogêneas lineares simultâneas nas b incógnitas c_{si} , $s = 1, 2, 3, \dots, b$, que descrevem os MOs ϕ_i em (2.29). A primeira matriz da equação de (2.36) é a matriz de Fock e a segunda é a matriz de recobrimento S . Para uma solução não trivial deve-se obter

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0. \quad (2.38)$$

Esta é uma equação secular cujas raízes dão as energias orbitais ε_i . As equações de HF Roothaan (2.36) podem ser resolvidas por um processo iterativo, visto que as integrais F_{rs} dependem dos orbitais ϕ_i , os quais por sua vez dependem dos coeficientes c_{si} , que são desconhecidos.

Inicia-se definindo as expressões dos MOs ocupados, como combinações lineares das funções de base, tal como em (2.29). Esta série inicial de MOs é usada para calcular o operador de Fock \hat{F} . Calculam-se os elementos de matriz (2.37), resolve-se a equação secular (2.38) para dar um conjunto inicial de ε_i . Estes ε_i são, então, usados para resolver (2.36) e obter um conjunto melhorado de coeficientes, dando um conjunto de MOs melhorado, que então são usados para calcular um \hat{F} melhorado, e assim sucessivamente. O processo todo é

repetido até que no ciclo seguinte não se obtenha nenhum melhoramento significativo nos coeficientes e das energias dos MOs calculados no passo anterior.

Para resolver as equações de Roothaan (2.36), primeiramente deve-se expressar os elementos de matriz de Fock, F_{rs} , em termos das funções de base ϖ , dado por

$$F_{rs} \equiv \langle \varpi_r(1) | \hat{H}^{core}(1) | \varpi_s(1) \rangle + \sum_{j=1}^{n/2} [2 \langle \varpi_r(1) | \hat{J}_j(1) \varpi_s(1) \rangle - \langle \varpi_r(1) | \hat{K}_j(1) \varpi_s(1) \rangle] \quad (2.39)$$

Substituindo f por ϖ_s em (2.34) e usando a expansão (2.29), obtém-se

$$\hat{J}_j(1) \varpi_s(1) = \varpi_s(1) \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \int \left[\frac{\varpi_t^*(2) \varpi_u(2)}{r_{12}} \right] dv_2$$

Multiplicando esta expressão por $\varpi_r^*(1)$ e integrando sobre as coordenadas do elétron 1, obtém-se

$$\langle \varpi_r(1) | \hat{J}_j(1) \varpi_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (rs|tu), \quad (2.40)$$

onde a integral de repulsão de dois elétrons é definida como

$$(rs|tu) = \int \int \left[\frac{\varpi_r^*(1) \varpi_s(1) \varpi_t^*(2) \varpi_u(2)}{r_{12}} \right] dv_1 dv_2 \quad (2.41)$$

Similarmente, substituindo f por ϖ_s em (2.33), obtém-se

$$\langle \varpi_r(1) | \hat{K}_j(1) \varpi_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (ru|ts) \quad (2.42)$$

Usando as expressões acima, obtém-se a expressão desejada para F_{rs} em termos das integrais sobre as funções de base ϖ :

$$F_{rs} \equiv H_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b P_{tu} [(rs|tu) - 1/2(ru|ts)] \quad (2.43)$$

$$P_{tu} \equiv 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{uj} \quad t = 1,2,3,\dots,b, \quad u = 1,2,3,\dots,b, \quad (2.44)$$

As quantidades P_{tu} são chamadas elementos da matriz densidade e podem ser interpretados como a densidade eletrônica total na região de sobreposição dos orbitais ϖ_t e ϖ_u . A energia Hartree-Fock em termos de integrais das funções de base ϖ , pode ser expressa como

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + V_{NN} \quad (2.45)$$

Substituindo a expansão (2.29) em H_{ii}^{core} , obtém-se (Levine, 2000)

$$\begin{aligned} H_{ii}^{core} &= \langle \phi_i | \hat{H}^{core} | \phi_i \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} \langle \varpi_r | \hat{H}^{core} | \varpi_s \rangle \\ &= \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{core} \end{aligned} \quad (2.46)$$

logo,

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} H_{rs}^{core} + V_{NN} \quad (2.47)$$

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

2.4 Teoria de Perturbação de Muitos Corpos

A energia obtida pelo método Hartree-Fock não inclui a correlação eletrônica. As interações eletrônicas sobre um elétron, devido aos demais, são tratadas por meio de um potencial médio. Este é um erro característico do método variacional baseado em um único determinante. A Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT) é um dentre os vários métodos teóricos dirigidos para a obtenção sistemática da energia de correlação eletrônica.

A idéia em métodos perturbativos é resolver um problema que só difere ligeiramente de um problema já resolvido (exatamente ou aproximadamente). Isto é descrito matematicamente através do operador Hamiltoniano, que consiste em duas partes, uma de referência (\hat{H}_0) e uma de perturbação (\hat{H}'). \hat{H}' deve ser “pequeno” quando comparado com \hat{H}_0 . Na MBPT todas as correções podem ser

expressas em termos de elementos de matriz do operador perturbação sobre funções de onda não perturbadas, e as energias não perturbadas.

2.4.1 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP)

Físicos e químicos desenvolveram vários métodos, como MBPT, para tratamento de sistemas de muitas partículas interagentes. Em 1934, Møller e Plesset propuseram um tratamento perturbativo de átomos e moléculas, no qual a função de onda não perturbada é a função de onda HF. Essa forma de MBPT ficou conhecida como teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP).

Aqui serão tratadas apenas moléculas de camada fechada no seu estado fundamental. Além disso, o desenvolvimento usará spin-orbitais φ_i ao invés de orbitais espaciais ϕ_i . Para spin-orbitais, as equações HF (2.30) e (2.31) para o elétron m em uma molécula de n elétrons têm a forma (Szabo e Ostlund, 1996)

$$\hat{f}(m)\varphi_i(m) = \varepsilon_i\varphi_i(m) \quad (2.48)$$

$$\hat{f}(m) = -\frac{1}{2}\nabla_m^2 - \sum_{\alpha} \left(\frac{Z_{\alpha}}{r_{m\alpha}} \right) + \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(m) - \hat{\mathcal{K}}_j(m)] \quad (2.49)$$

onde $\hat{J}_j(m)$ e $\hat{\mathcal{K}}_j(m)$ são definidas pelas equações (2.33) e (2.34) respectivamente, com orbitais espaciais substituídos por spin-orbitais e as integrais sobre coordenadas espaciais de um elétron substituídas pelas integrais

sobre coordenadas espaciais e os somatório sobre as coordenadas de spin do elétron.

A teoria de perturbação MP considera com \hat{H}^0 , o Hamiltoniano não perturbado, a soma dos operadores de Fock, $\hat{f}(m)$, de um elétron em (2.48):

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m) \quad (2.50)$$

A função de onda HF do estado fundamental Ψ_0 é um determinante de Slater de spin-orbitais $|\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n|$. Este determinante é um produto antissimétrico de spin-orbitais e, quando expandido, é a soma de $n!$ termos, no qual cada termo nos spin-orbitais inclui uma permutação diferente dos elétrons. Cada termo na expansão de Ψ_0 é uma autofunção MP de \hat{H}^0 . Já que Ψ_0 é uma combinação linear desses $n!$ termos, Ψ_0 é uma autofunção de \hat{H}^0 com autovalor:

$$\hat{H}^0 \Psi_0 = \left(\sum_{m=1}^n \varepsilon_m \right) \Psi_0 \quad (2.51)$$

As autofunções do Hamiltoniano não perturbado \hat{H}^0 são as funções de onda de ordem zero (não perturbada), logo a função HF no estado fundamental Ψ_0 é uma das funções de onda de ordem zero. O conjunto completo de autofunções do operador Hermitiano $\hat{f}(m)$ são todos os spin-orbitais possíveis da molécula; os n spin-orbitais de energias mais baixas estão ocupados, e existe um número infinito de orbitais desocupados (virtuais). Como o operador \hat{H}^0 é a soma dos operadores $\hat{f}(m)$, então as autofunções de \hat{H}^0 são todos produtos possíveis de

quaisquer n spin-orbitais. Mas as funções de onda devem ser antissimétricas, então, devem-se antissimetrizar essas funções de onda de ordem zero, formando um determinante de Slater. Assim, as funções de onda de ordem zero são todos os possíveis determinantes de Slater formados com quaisquer n spin-orbitais do número infinito de possíveis spin-orbitais (Levine, 2000).

A perturbação \hat{H}' é a diferença entre o Hamiltoniano eletrônico molecular verdadeiro \hat{H} e \hat{H}^0 ; $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0$. Uma vez que

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_m^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_m^2 \right) - \sum_m^n \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{m\alpha}} + \sum_m^n \sum_{j>m} \frac{1}{r_{mj}} \\ \hat{H}^0 &= \sum_{m=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_m^2 \right) - \sum_{m=1}^n \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{m\alpha}} + \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(m) - \hat{\mathcal{K}}_j(m)]\end{aligned}$$

tem-se que

$$\hat{H}' = \sum_m^n \sum_{j>m} \frac{1}{r_{mj}} - \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(m) - \hat{\mathcal{K}}_j(m)] \quad (2.52)$$

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

A correção MP de primeira ordem $E_0^{(1)}$ para a energia do estado fundamental é

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle \quad (2.53)$$

desde que $\psi_0^{(0)} = \Psi_0$. Então,

$$\begin{aligned}
 E_0^{(0)} + E_0^{(1)} &= \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \Psi_0 \rangle \\
 &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle
 \end{aligned}
 \tag{2.54}$$

Porém $\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$, é a integral variacional para a função de onda HF Ψ_0 , portanto, é igual à energia Hartree-Fock E_{HF} . Assim,

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{HF} \tag{2.55}$$

2.4.2 Teoria de Perturbação de Segunda Ordem de Møller-Plesset

No método MP, para melhorar a energia HF, deve-se obter a correção de segunda ordem $E_0^{(2)}$. Pode-se mostrar que (Levine 2000)

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \tag{2.56}$$

A expressão (2.56) dá a correção em segunda ordem para energia. O método MP com inclusão de correção de energia de segunda ordem é denominado MP2.

As funções de onda não perturbadas $\psi_s^{(0)}$ são os possíveis determinantes de Slater formados a partir de n spin-orbitais diferentes. Denotamos por i, j, k, l, \dots os spin-orbitais ocupados com função HF do estado fundamental, Ψ_0 , e denotamos a, b, c, d, \dots os spin-orbitais desocupados (virtuais). Cada função de onda não perturbada pode ser classificada pelo número de spin-orbitais virtuais que contém; este número é denominado nível de excitação. Sendo Ψ_i^a a representação de um único determinante excitado, que difere de Ψ_0 pela

substituição de φ_i pelo spin-orbital virtual φ_a ; Ψ_{ij}^{ab} o determinante duplamente excitado formado a partir de Ψ_0 pela substituição de φ_i por φ_a e φ_j por φ_b ; e assim por diante.

Consideremos os elementos de matriz $\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle$ em (2.56) onde Ψ_0 é um único determinante de camada fechada. Encontra-se (Szabo e Ostlund, 1996) que esta integral se anula para todas as monoexcitações $\psi_s^{(0)}$; isto é $\langle \psi_i^a | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle$ para todo i e a . Também, $\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle$ se anula para todas $\psi_s^{(0)}$, cujo nível de excitação é três ou mais alto. Isto deriva das regras de Condon-Slater (ver Levine, 2000). Portanto, faz-se necessário considerar somente excitações duplas de $\psi_s^{(0)}$ para encontrar $E_0^{(2)}$.

A função duplamente excitada Ψ_{ij}^{ab} é uma autofunção de $\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m)$ com autovalor que difere do autovalor de Ψ_0 somente pela substituição de ε_i por ε_j e ε_a por ε_b . Portanto, em (2.56), $E_0^{(0)} - E_s^{(0)} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b$ para $\psi_s^{(0)} = \Psi_{ij}^{ab}$. O uso de (2.52) para \hat{H}' e as regras de Condon-Slater permitem calcular as integrais envolvendo Ψ_{ij}^{ab} :

$$\begin{aligned}
E_0^{(2)} &= \sum_{s \neq 0} \frac{\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \psi_s^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \\
E_0^{(2)} &= \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \frac{\langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H}' | \Psi_{ij} \rangle \langle \Psi_{ij} | \hat{H}' | \Psi_{ij}^{ab} \rangle}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (2.57) \\
E_0^{(2)} &= \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^n \sum_j^{n-1} \frac{|\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ji \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}
\end{aligned}$$

onde n é o número de elétrons

$$\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle = \iint \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) r_{12}^{-1} \varphi_i(1) \varphi_j(2) dv_1 dv_2 \quad (2.58)$$

As integrais sobre os spin-orbitais (que incluem a soma para os spins) são calculadas facilmente em termos das integrais de repulsão eletrônica. As somas sobre a , b , i e j em (2.57) provém da inclusão de todas as substituições duplas $\psi_s^{(0)}$ em (2.56).

Tomando a energia molecular como $E_0^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{\text{HF}} + E^{(2)}$, obtém-se um cálculo designado como MP2, onde 2 indica a inclusão de correções de energia até segunda ordem.

Para realização de um cálculo de correlação eletrônica MP2, primeiro escolhe-se um conjunto de base e realiza-se um cálculo SCF para obter Ψ_0 , E_{HF} e orbitais virtuais. Então, calcula-se $E^{(2)}$ através das integrais sobre os spin-orbitais em (2.57), em termos das integrais sobre as funções de base. Se usarmos um conjunto de funções de base completo para expandir os spin-orbitais, o cálculo

SCF produzirá a energia HF exata e dará um número infinito de orbitais virtuais. As duas primeiras somas em (2.57) conterá então um número infinito de termos. Sempre se usa um conjunto de base incompleto e finito, o qual produz um número finito de orbitais virtuais. Logo, as somas em (2.57) conterão um número finito de termos. Portanto, tem-se um erro de truncamento da base em adição ao erro devido ao truncamento da perturbação.

Pode-se demonstrar que cálculos MP, truncados em qualquer ordem, serão de tamanho consistente (Szabo e Ostlund, 1996). Entretanto, os cálculos MP não são variacionais, pois podem produzir energias abaixo da energia verdadeira. Atualmente, a característica tamanho consistente é, às vezes, tomada como mais importante que a variacional.

2.5 Teoria do Funcional Densidade

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

Uma alternativa aos métodos *ab initio* que vem crescendo em popularidade na última década é a DFT. Em contraste a métodos *ab initio*, que usam funções de

estado, a DFT usa o conceito de densidade de probabilidade eletrônica. Como a DFT, geralmente, demanda menos tempo computacional que outros métodos que consideram correlação eletrônica, como CI e MP2, esta se mostra mais eficiente quando usada para fazer cálculos em moléculas de cem ou mais átomos. A DFT conduz a resultados que frequentemente estão em melhor concordância com o experimento do que cálculos HF.

A idéia básica por detrás da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade de probabilidade eletrônica total, ρ (Borman, 1990; Ziegler, 1991). Para um sistema de n elétrons, $\rho(\mathbf{r})$ denota a densidade eletrônica total em um ponto \mathbf{r} do espaço. A energia eletrônica E é dita ser um funcional da densidade eletrônica, representada como $E[\rho]$, no sentido que para uma dada função $\rho(\mathbf{r})$ existe uma única energia correspondente.

O conceito de funcional densidade para energia foi a base de alguns modelos úteis, tais como o método de Thomas-Fermi (que surgiu em 1920, a partir do trabalho de E. Fermi e L. H. Thomas) e o método de HF-Slater ou método $X\alpha$, que surgiu a partir do trabalho de J. C. Slater (1950). Entretanto, foi apenas após 1964 que uma prova final foi dada para o fato de que a energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela densidade eletrônica (Hohenberg e Kohn, 1964). Infelizmente, o teorema de Hohenberg-Kohn não nos diz a forma com a qual o funcional de energia varia com a densidade. Este afirma somente que tal funcional existe. O próximo

grande passo no desenvolvimento da DFT surgiu 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).

2.5.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn provaram que para moléculas no estado fundamental e não degenerado, a energia molecular no estado fundamental, a função de onda e todas outras propriedades elétricas são unicamente determinadas pela densidade de probabilidade eletrônica no estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$, uma função de três variáveis apenas.

Agora será dada a prova do teorema, a função de onda eletrônica do estado fundamental, ψ_0 , de uma molécula de n elétrons é uma autofunção do Hamiltoniano puramente eletrônico, em unidades atômicas, é

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + v(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i<j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.59)$$

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \left(\frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right), \quad (2.60)$$

O valor $v(\mathbf{r}_i)$ é a energia potencial da interação entre o elétron i e o núcleo. Em DFT, $v(\mathbf{r}_i)$ é denominado potencial externo agindo no elétron i , já que é produzido por cargas externas para um sistema de elétrons.

Uma vez conhecidos $v(\mathbf{r}_i)$ e o número de elétrons, são determinadas: as funções de onda eletrônica e as energias permitidas da molécula como soluções da equação de Schrödinger eletrônica. Hohenberg e Kohn provaram que para um sistema com um estado fundamental não degenerado, a densidade de probabilidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$, determina o potencial externo (exceto por uma constante aditiva arbitrária) e o número de elétrons. Logo a função de onda no estado fundamental e a energia são determinadas pela densidade eletrônica do estado fundamental.

Cada um dos valores médios da energia cinética, atração elétron-núcleo e repulsão elétron-elétron é determinado por ρ_0 :

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.61)$$

Do Hamiltoniano molecular, $\hat{V}_{Ne} = \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i)$, de forma que

$$\bar{V}_{Ne} = \left\langle \psi_0 \left| \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) \right| \psi_0 \right\rangle = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.62)$$

Com o valor de \bar{V}_{Ne} podemos reescrever a energia como

$$\begin{aligned} E_0 = E_v[\rho_0] &= \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \\ &= \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho_0] \end{aligned} \quad (2.63)$$

sendo $F[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0]$, independente do potencial externo.

2.5.2 Teorema variacional de Hohenberg-Kohn

Hohenberg-Kohn provaram que para toda função densidade de prova $\rho_{tr}(\mathbf{r})$ que satisfaz

$$\int \rho_{tr}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \quad \text{e} \quad \rho_{tr}(\mathbf{r}) \geq 0, \quad \text{para todo } \mathbf{r}, \quad (2.64)$$

não pode produzir menor energia para o estado fundamental que a densidade eletrônica do estado fundamental (ρ_0), desde que $E_0 = E_v[\rho_0]$, onde ρ_0 é a densidade eletrônica verdadeira do estado fundamental que minimiza o funcional da energia $E_v[\rho_{tr}]$.

A demonstração do teorema variacional de Hohenberg-Kohn é a seguinte. Seja ρ_{tr} , que satisfaça as duas condições de integração sobre n e é não negativa. Pelo teorema de Hohenberg-Kohn, ρ_{tr} determina o potencial externo v_{tr} , este determina a função de onda ψ_{tr} , que corresponde à densidade ρ_{tr} . Será usada a função de onda ψ_{tr} que corresponde a ρ_{tr} como uma função de prova variacional para moléculas com Hamiltoniano \hat{H} . Usando o teorema variacional:

$$\langle \psi_{tr} | \hat{H} | \psi_{tr} \rangle = \left\langle \psi_{tr} \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) \right| \psi_{tr} \right\rangle \geq E_0 = E_v[\rho_0] \quad (2.65)$$

como a energia cinética média e a energia potencial média são funcionais da densidade eletrônica, (2.62) trocando ψ_0 por ψ_{tr} :

$$\bar{T}[\rho_{tr}] + \bar{V}_{ee}[\rho_{tr}] + \int \rho_{tr} v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E_v[\rho_0] \quad (2.66)$$

Os funcionais \bar{T} e \bar{V}_{ee} são os mesmos em (2.63) e (2.66), embora as funções ρ_0 e ρ_{tr} sejam diferentes. O uso de (2.63) com ρ_0 trocado por ρ_{tr} em (2.66) produz

$$E_v[\rho_0] \leq E_v[\rho_{tr}], \quad (2.67)$$

o qual prova que qualquer densidade eletrônica de prova não pode produzir menor energia para o estado fundamental que a densidade eletrônica do estado fundamental.

2.5.3 Teoria de Kohn-Sham

O teorema de Hohenberg-Kohn não nos diz como calcular E_0 a partir de ρ_0 , nem como obter ρ_0 sem a função de onda, o que foi resolvido pelo método Kohn-Sham (KS) em 1965. Este método contém um funcional desconhecido que deve ser aproximado, a formulação KS da DFT produz resultados aproximados.

Kohn e Sham consideraram um sistema de referência fictício (denotado pelo índice s) de n elétrons não interagentes sob uma mesma função de energia potencial, $v_s(\mathbf{r}_i)$, que faz a densidade de probabilidade eletrônica do estado fundamental $\rho_s(\mathbf{r})$ do sistema de referência igual à densidade eletrônica do estado fundamental exata $\rho_0(\mathbf{r})$ da molécula em questão. Hohenberg e Kohn provaram que a função densidade de probabilidade do estado fundamental determina o potencial externo, uma vez que $\rho_s(\mathbf{r})$ é definido para o sistema de referência, o potencial externo $v_s(\mathbf{r}_i)$ é unicamente determinado para o sistema

de referência, embora não seja conhecido como obtê-lo realmente. Os elétrons não interagem entre si no sistema de referência, assim o Hamiltoniano do sistema de referência será:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (2.68)$$

onde

$$\hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \quad (2.69)$$

\hat{h}_i^{KS} é o Hamiltoniano de um elétron de Kohn-Sham. Pode-se mostrar que a função de onda do estado fundamental, $\psi_{s,0}$, do sistema de referência é um produto antissimétrico dos spin-orbitais de Kohn-Sham de menor energia φ_i^{KS} do sistema de referência, onde a parte espacial $\theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i)$ de cada spin-orbital é uma autofunção do operador de um elétron (Levine, 2000), isto é:

$$\psi_{s,0} = |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n|, \quad \varphi_i = \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i) \sigma_i \quad (2.70)$$

$$\hat{h}_i^{KS} \theta_i^{KS} \equiv \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (2.71)$$

Kohn e Sham reescreveram a equação de Hohenberg-Kohn (2.63). Definimos

$$\Delta \bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho], \quad (2.72)$$

onde $\Delta \bar{T}$ é a diferença na energia cinética eletrônica média do estado fundamental entre a molécula e o sistema de referência de elétrons não interagentes com a densidade de elétrons igual a da molécula. Se

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{2r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.73)$$

e, a partir de (2.72) e (2.73), podemos escrever

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{2r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \bar{V}_{ee}[\rho]$$

os funcionais $\Delta\bar{T}$ e $\Delta\bar{V}_{ee}$ são desconhecidos.

Definindo o funcional de energia de correlação-troca como

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.74)$$

temos

$$\begin{aligned} E_0 = E_v[\rho] &= \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] \\ &+ \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{2r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (2.75)$$

Antes de calcular os termos de (2.75), é necessário obter a densidade eletrônica do estado fundamental. A densidade de probabilidade eletrônica de um sistema de n -partículas cuja função de onda (2.70) é um determinante de Slater dos spins-orbitais. Logo,

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (2.76)$$

O termo \bar{T}_s de (2.75) é a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes, com a função de onda ψ_s de (2.70) igual a um determinante de Slater de

spin-orbitais ortonormais de Kohn-Sham. Sendo $\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2}\langle\psi_s|\sum_i\nabla_i^2|\psi_s\rangle = -\frac{1}{2}\sum_i\langle\theta_i^{KS}(1)|\nabla_1^2|\theta_i^{KS}(1)\rangle$, escrevemos (2.75) como

$$E_0 = -\sum_{\alpha}Z_{\alpha}\int\rho(\mathbf{r}_1)r_{1\alpha}^{-1}d\mathbf{r}_1 -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n\langle\theta_i^{KS}(1)|\nabla_1^2|\theta_i^{KS}(1)\rangle +\frac{1}{2}\int\int\frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 +E_{xc}[\rho] \quad (2.77)$$

Pode-se mostrar que os orbitais de KS que minimizam a expressão (2.77) para energia molecular do estado fundamental satisfazem

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 -\sum_{\alpha}\frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} +\int\frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_2 +v_{xc}(1)\right]\theta_i^{KS}(1) =\varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1). \quad (2.78)$$

2.5.4 Aproximação da densidade local (LDA - *Local-Density Approximation*)

Hohenberg e Kohn mostraram que se ρ tem variação extremamente lenta em relação à posição, então $E_{xc}[\rho]$ é dado com precisão por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho)d\mathbf{r} \quad (2.79)$$

onde a integral é sobre todo o espaço e $\varepsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca mais a de correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica ρ . Jellium é um sistema hipotético eletricamente neutro de volume infinito, consiste em um número infinito de elétrons interagentes movendo em um espaço através do qual as cargas positivas estão distribuídas de forma contínua e uniforme; o número de elétrons por unidade de volume tem um valor

constante não nulo, ρ . Os elétrons do jellium constituem um gás de elétrons homogêneos (ou uniforme). Tomando a derivada funcional de E_{xc}^{LDA} , obtém

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) + \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.80)$$

Kohn e Sham sugeriram o uso de (2.79) e (2.80) como aproximações para E_{xc} , e v_{xc} em (2.77) e (2.78), um procedimento que é chamado de aproximação de densidade local (LDA).

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

2.5.5 Funcionais do gradiente corrigido e híbrido

A LDA e a LSDA são baseadas no modelo de gás de elétron uniforme, que é apropriado para um sistema em que ρ varia pouco com a posição. O integrando na expressão para E_{xc}^{LDA} Eq. (2.79) é uma função somente de ρ , e o integrando de E_{xc}^{LSDA} é um funcional somente de ρ^α e ρ^β . Funcionais que vão além da LSDA têm como objetivo corrigir a LSDA para a variação da densidade eletrônica com a posição. Eles incluem os gradientes de ρ^α e ρ^β no integrando, logo

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (2.81)$$

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

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (2.82)$$

Alguns funcionais de troca de gradiente corrigido, E_x , comumente usados, são os funcionais de Perdew e Wang de 1986, denotado por PW86 ou PWx86, o funcional de Becke de 1988, denotado por B88, Bx88, Becke88, ou B e o funcional de Perdew e Wang de 1991, PWx91. A forma explícita do funcional de troca B88 é

$$E_x^{B88} = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \varpi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \varpi_\sigma} d\mathbf{r}, \quad (2.83)$$

onde $\varpi_\sigma \equiv |\nabla\rho^\sigma|/(\rho^\sigma)^{4/3}$, $\sinh^{-1}x = \ln[x + (x^2 + 1)^{1/2}]$, b é um parâmetro empírico cujo valor é 0,0042 *a. u.*, determinado por ajuste das energias de troca HF conhecidas de vários átomos (que se aproximam das energias de troca de KS) e

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \int [(\rho^\sigma)^{4/3} + (\rho^\sigma)^{4/3}] d\mathbf{r}. \quad (2.84)$$

O funcional PWx86 e o B88 trabalham igualmente bem para prever propriedades moleculares.

Os funcionais de Lee-Yang-Parr (LYP) e o funcional de correlação de Perdew de 1986 (P86 ou Pc86) são funcionais de correlação de gradiente generalizado E_c comumente usados. Os funcionais de troca B e de correlação P86 formam o funcional não híbrido, largamente usado, BP86. Qualquer funcional de troca pode ser combinado com qualquer funcional de correlação, formando funcionais híbridos.

Um funcional híbrido mistura o funcional de energia de troca com os funcionais de troca e correlação de gradiente generalizado. Por exemplo, o funcional híbrido B3LYP (onde o 3 indica um funcional de três parâmetros) (Becke, 1993) é definido por

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{exato} + a_xE_x^B + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}, \quad (2.85)$$

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

$$E_x \equiv -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(1) \right\rangle \quad (2.86)$$

e onde os valores dos parâmetros $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$ foram ajustados de modo a darem boas energias de atomização molecular experimental.

CAPÍTULO 3

Funções e Conjuntos de Bases

3.1 Introdução

Nos métodos *ab initio*, as informações sobre as propriedades dos sistemas atômicos e moleculares, no âmbito não relativístico, são extraídas da equação de Schrödinger. Para um dado sistema podemos escolher um ou mais dentre os possíveis métodos de resolução desta equação.

O uso de conjunto de bases em cálculos *ab initio* é uma aproximação comum aos métodos “*ab initio*”. A expansão de uma função desconhecida, tal como um orbital atômico ou molecular, é feita através de um conjunto de funções conhecidas (base) com um número finito de termos (expansão aproximada), visto que é impossível o uso de infinitos termos (expansão exata) na expansão.

Poderíamos pensar que quanto menor a base, mais pobre seria a representação do sistema, porém devemos levar em conta o tipo de função de base usado e o nível de adequação das bases aos sistemas escolhidos.

Por outro lado, quando se estende um conjunto de base, o custo computacional em cálculos envolvendo o conjunto mais extenso torna-se maior. O custo cresce com pelo menos N^3 , onde N é igual ao número de funções de base. Portanto, a escolha de um conjunto de base deve ser cuidadosa, visando à maior precisão dos cálculos, considerando-se os recursos computacionais disponíveis.

Há dois tipos de funções de bases comumente usadas em cálculos de estrutura eletrônica: Funções Tipo Slater (STF), inspiradas nos orbitais hidrogenóides e Funções Tipo Gaussiana (GTF).

3.2 Orbitais hidrogenóides

Inicialmente, foram utilizadas como funções de base de átomos multieletrônicos as soluções exatas da equação de Schrödinger não relativísticas do átomo de hidrogênio. Estas funções possuem a forma

$$\begin{aligned} \chi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) &= R_{n,l}(\theta, \varphi) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \\ &= \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right]^{1/2} e^{-\frac{\alpha r}{2}} (\alpha r) L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (3.1)$$

onde Z é o número atômico; a_0 é o raio de Bohr; n , l , m são os números quânticos principal, angular e magnético, respectivamente; $L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha r)$ são os polinômios associados de Laguerre; $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos.

3.3 Funções Tipo Slater

A STF foi proposta por Slater (1930) como uma forma de simplificação da parte radial das funções hidrogenóides, ela tem a forma (Jensen, 2007)

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} \exp[-\zeta r], \quad (3.2)$$

onde N é uma constante de normalização, $Y_{l,m}$ são as funções harmônicas esféricas usuais e $\zeta = \frac{Z-W}{n}$ é uma constante. O termo $Z - W$ representa a carga

nuclear efetiva, onde W é uma constante de blindagem. Os expoentes ζ são números positivos e determinam as características das funções. Para $\zeta > 1$ tem-se uma representação aproximada dos orbitais mais contraídos, que são os orbitais nos quais a distribuição de densidade de probabilidade se encontra mais concentrada próximo do núcleo. Embora a parte exponencial das STFs represente bem a dependência da distância entre núcleo e elétron para o átomo de hidrogênio, elas não têm nenhum nó radial, estes são introduzidos fazendo-se combinações lineares de STFs. A dependência exponencial garante uma rápida convergência com o aumento do número de funções, contudo, o cálculo de integrais de dois elétrons de três e quatro centros não pode ser feita analiticamente (Jensen, 2007). Dessa forma, o uso de STFs é apropriado para o cálculo de propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos e diatômicos (permitindo atingir-se alta precisão nos cálculos) e em métodos semiempíricos onde as integrais de três e quatro centros são desprezadas.

3.4 Funções Tipo Gaussiana

Com a finalidade de simplificar os cálculos computacionais de integrais multicêntricas, Boys (1950) propôs o uso de GTFs ao invés de STFs na expansão linear das funções de um elétron. Elas podem ser escritas em termos de coordenadas polares na forma (Jensen, 2007)

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2(n-1)-l}\exp[-\zeta r^2] \quad (3.3)$$

ou em termos de coordenadas cartesianas na forma

$$\chi_{\zeta, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} \exp[-\zeta r^2] \quad (3.4)$$

onde a soma de l_x , l_y e l_z determina a simetria orbital. Há uma diferença sutil entre as duas formas apresentadas acima, por exemplo, uma GTF tipo d escrita em termos das funções harmônicas esféricas tem cinco componentes ($Y_{2,2}$, $Y_{2,1}$, $Y_{2,0}$, $Y_{2,-1}$ e $Y_{2,-2}$), enquanto temos seis componentes em coordenadas cartesianas ($x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$), que podem ser transformadas em cinco funções esféricas d e uma função adicional s ($x^2 + y^2 + z^2$). Programas modernos para cálculo de integrais de dois elétrons fazem uso de Coordenadas Cartesianas, gerando funções esféricas d puras pela transformação das seis componentes Cartesianas em cinco funções esféricas. Quando somente uma função d por átomo está presente, a economia pela remoção da função s extra é pequena, mas se muitas funções d e/ou funções de momento angular mais alto (f, g, h, etc.) estiverem presentes, a economia pode ser significativa. Além disso, o uso de apenas componentes esféricas reduz o problema de dependência linear para conjuntos de base grandes.

Considerando-se a aproximação de núcleo puntiforme, o uso de GTFs em comparação ao uso STF s leva a prejuízos em dois aspectos: i) No núcleo, as GTFs têm derivada zero, em contraste as STF s que têm um “bico” (derivada descontínua) e, uma vez que a energia potencial de atração núcleo-elétron vai

para infinito no núcleo, isso está de acordo com o comportamento apropriado na região do núcleo. ii) As GTFs caem mais rapidamente para pontos afastados do núcleo do que as STFs e, dessa forma, a parte mais afastada da função de onda em relação ao núcleo é representada em menos detalhes pelas GTFs. Por esses motivos, deve-se usar mais GTFs do que STFs para obtenção da mesma precisão nos cálculos. Devemos lembrar que o número de integrais de dois elétrons é proporcional à quarta potência do número de funções de base, contudo, o uso de GTFs é preferível em relação ao uso de STF, devido à maior rapidez nos cálculos das integrais multicêntricas. A principal vantagem no uso de GTFs é que o produto de duas funções gaussianas centradas em dois pontos diferentes é equivalente a uma única gaussiana centrada em um terceiro ponto, entre eles. Assim, todas as integrais de repulsão de três e quatro centros de dois elétrons podem ser reduzidas a integrais de dois centros (permitindo uma maior facilidade na realização de cálculos moleculares). Verifica-se também que o número de GTFs é significativamente reduzido quando se consideram núcleos finitos ao invés de núcleos puntiformes (Ishikawa e Quiney, 1987). Devido à eficiência computacional atingida com o uso das GTFs, elas são preferidas e largamente utilizadas como funções de base nos cálculos de estrutura eletrônica.

Em Física Molecular, o tempo computacional é proporcional ao número de parâmetros a serem otimizados, portanto, em geral, usa-se GTFs contraídas com o intuito de diminuir o número de coeficientes a serem otimizados. As GTFs

contraídas são formadas por agrupamentos de GTFs. Cada Gaussiana contraída (CGTFs - *Contracted* GTFs), χ , pode ser escrita como uma combinação linear de funções Gaussianas primitivas, g , centradas no mesmo núcleo atômico. Pode-se, ainda, escolher CGTFs de modo que se assemelhem com STFs (que descrevem bem os orbitais próximos e longe do núcleo). Para construção das Gaussianas contraídas aproveita-se o fato de que uma combinação linear de funções Gaussianas pode ser representada por uma única função Gaussiana. Uma combinação linear, com Gaussianas primitivas centradas no mesmo núcleo, pode ser expressa como:

$$\chi_j = \sum_i d_{ij} g_i, \quad (3.5)$$

com os coeficientes de contração d_{ij} e os parâmetros caracterizando g mantidos fixos durante os cálculos. As funções espaciais podem ser expandidas em termos das Gaussianas contraídas e/ou primitivas na forma

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij} X_j. \quad (3.6)$$

onde X_j é a Gaussiana contraída ou primitiva. O uso de Gaussianas contraídas ao invés de primitivas reduz o número de incógnitas c_{ij} a serem determinadas num cálculo HF. Essa redução no número de coeficientes pode levar a uma grande economia de tempo computacional, com uma pequena perda de precisão, se as Gaussianas contraídas forem escolhidas apropriadamente.

3.5 Conjunto de bases contraídas

Um conjunto de funções de base Gaussianas, conhecidas como GTFs primitivas (PGTF - *Primitive* GTFs), pode ser contraído em um conjunto menor de funções por combinações lineares. Tal conjunto é conhecido como conjunto de base contraído, e as funções resultantes são chamadas GTFs contraídas (Jensen, 2007).

$$\chi(CGTF) = \sum_i^k a_i \chi_i (PGTF) \quad (3.7)$$

A contração é especialmente útil para orbitais que descreve elétrons internos, desde que eles requerem um número relativamente grande de funções para representar a ponta aguda da função de onda perto do núcleo e, além disso, são pouco afetados pelo ambiente externo do sistema atômico. A contração de um conjunto de base sempre tende a aumentar a energia, porque ela restringe o número de parâmetros variacionais, e faz o conjunto de base ser menos flexível, porém, em geral, reduz significativamente o gasto computacional. A decisão de se realizar uma contração deve ponderar entre a perda de precisão e o ganho em eficiência computacional.

A especificação do conjunto de base em termos das funções primitivas em contraídas é dada, por exemplo, pela notação (10s4p1d) \rightarrow [3s2p1d]. A representação entre parênteses indica o número de primitivas (nesse exemplo, 10 primitivas de simetria s, 4 de simetria p e 1 de simetria d) e a representação entre

colchetes indica o número de funções após contração (nesse exemplo, 3 de simetria s, 2 de simetria p e 1 de simetria d).

Há dois modos diferentes de se contrair um conjunto primitivo de GTFs: contração segmentada e geral. Contração segmentada é o método mais antigo. Um dado conjunto de PGTFs (*Primitive Gaussian-Type Functions*) é dividido em subconjuntos menores de funções que podem ser transformados em CGTFs pela determinação de coeficientes apropriados. Em uma contração segmentada, cada primitiva é usada em apenas uma função contraída. Em alguns casos pode ser necessário duplicar uma ou duas PGTFs em duas CGTFs adjacentes. Os coeficientes de contração podem ser determinados por uma otimização variacional, por exemplo, a partir de cálculo HF. Exemplo de contração segmentada (12s) \rightarrow [3s]

$$\begin{aligned}\chi_{C_1} &= \sum_{i=1}^7 a_i \chi_{P_i} \\ \chi_{C_2} &= \sum_{i=8}^{11} a_i \chi_{P_i} \\ \chi_{C_3} &= \chi_{P_{12}}\end{aligned}\tag{3.8}$$

onde χ_{C_i} é a função contraída i e χ_{P_i} é a função primitiva i .

Em uma contração geral todas primitivas (em um dado átomo) de um dado momento angular são usadas em todas as funções contraídas, que possuam o

mesmo momento angular, mas com coeficientes de contração diferentes.

Exemplo de contração geral (12s) \rightarrow [3s]

$$\begin{aligned}\chi_{C_1} &= \sum_{i=1}^{12} a_i \chi_{P_i} \\ \chi_{C_2} &= \sum_{i=1}^{12} b_i \chi_{P_i} \\ \chi_{C_3} &= \sum_{i=1}^{12} c_i \chi_{P_i}\end{aligned}\tag{3.9}$$

onde χ_{C_i} é a função contraída i e χ_{P_i} é a função primitiva i .

Existem muitos conjuntos de bases de contração segmentada. Entre eles podemos citar: os conjuntos de base STO-nG, que consistem de n Gaussianas primitivas cujos expoentes são determinados para ajustar os STO (*Slater Type Orbital*) (Hehre *et al.*, 1969); os conjuntos de base de valência separada k-nlmG: 3-21G (Binkley e Pople, 1980); 6-31G (Hehre *et al.*, 1972); 3-311G (Krishnan *et al.*, 1980) aos quais podem ser adicionadas funções difusas (Frisch *et al.*, 1984) e/ou de polarização (Francl *et al.*, 1982); o conjunto de bases do tipo Dunning-Huzinaga (DH) (Dunning, 1971) em que Dunning usou as GTFs primitivas de Huzinaga para derivar vários esquemas de contração; os conjuntos de base MINI, MIDI e MAXI de Tatewaki e Huzinaga (1980); os conjuntos de base XZP e AXZP (X = D, T, Q e 5) de Jorge e colaboradores (Canal Neto *et al.*, 2005; Barbieri *et al.*, 2006; Jorge *et al.*, 2006; Muniz e Jorge, 2006; Fantin *et al.*, 2007; Camiletti *et al.*, 2008; Oliveira e Jorge, 2008; Camiletti *et al.*, 2009).

Entre os conjuntos de bases de contração geral, podemos citar: ANO (*Atomic Natural Orbitals*) (Almlöf e Taylor, 1991) e os de correlação consistente propostos por Dunning que são conhecidos pelas siglas cc-pVXZ (Dunning, 1989; Wilson *et al.*, 1996) e aug-cc-pVXZ ($X = D, T, Q, 5$ e 6) (Kendall *et al.*, 1992). Aos conjuntos de base cc também podem ser adicionados funções mais próximas ao núcleo (com expoentes grandes) (Woon e Dunning, 1995).

Com as sequências de conjunto de base ANO, cc-PVXZ e XZP, foram propostos diferentes esquemas para extrapolação para o limite do conjunto de base completa (Wilson e Dunning, 1997; Helgaker *et al.*, 1997).

3.6 Classificação quanto ao número de funções

Escolhido um tipo de função (STF/GTF) e sua localização (núcleo), o fator mais importante é o número de funções de base a ser usado. Podemos classificar as bases quanto ao número de funções como:

3.6.1 Base mínima (Single Zeta)

A base com o menor número possível de funções é chamada base mínima. Ela consiste de uma única função para representar cada orbital ocupado com números quânticos n e l distintos. Para hidrogênio (e Hélio) isto significa uma única função s . Para a primeira fila da tabela teremos duas funções s ($1s$ e $2s$) e um conjunto de funções p ($2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$). Lítio e berílio requerem somente

duas funções s , mas um conjunto de funções p é geralmente acrescentado. Para a segunda fila, três funções s ($1s$, $2s$ e $3s$) e dois conjuntos de funções p ($2p$ e $3p$) são usadas (Jensen, 2007).

Uma base mínima não proporciona bons resultados quantitativos, porém, é útil em estudos qualitativos de estruturas eletrônicas moleculares, pois demanda pouco tempo computacional. Para um conjunto de base mínima, deve-se ter uma função de base bem escolhida, de modo que se possa compensar o pequeno número de funções utilizadas em cálculos atômicos e moleculares. Desta forma, faz-se necessário utilizar STFs (Szabo e Ostlund, 1996).

Como os resultados de propriedades físicas e químicas obtidas com o conjunto de base mínima são em geral insatisfatórios, conjuntos de bases maiores foram propostos objetivando melhorar tais resultados.

3.6.2 Bases estendidas

A partir de um conjunto de base mínima, dobrando-se o número de funções de bases produz-se uma base conhecida como Dupla Zeta (*Double Zeta* - DZ). O termo zeta vem do fato dos expoentes das funções de base STF serem sempre denotados pela letra grega ζ . Assim, por exemplo, a base DZ emprega duas funções s para o hidrogênio ($1s$ e $1s'$); quatro funções s ($1s$, $1s'$, $2s$ e $2s'$) e duas funções p ($1p$ e $1p'$) para a primeira fila de elementos; seis funções s e quatro funções p para elementos da segunda fila. Uma base DZ tem o dobro do

número de funções de base que a base mínima, o que permite uma melhor descrição da distribuição eletrônica que pode ser diferente em direções diferentes. A utilização de bases cada vez mais extensas pode melhorar significativamente a precisão dos cálculos atômicos e moleculares que usam bases, pois impõem menos restrições à localização dos elétrons no espaço, porém isso provoca um aumento de tempo computacional para os cálculos.

As bases Tripla Zeta (TZ) contêm três vezes o número de funções da base mínima, isto é, seis funções s e três funções p para os átomos da primeira fila. Analogamente, temos as bases Quádrupla Zeta (QZ), Quíntupla Zeta (5Z), etc.

3.7 Funções de polarização

Devido a deformações que surgem nos orbitais que participam de uma ligação química, necessitamos, na maioria dos casos, de funções de polarização, que são funções de momento angular maior do que os considerados nos orbitais atômicos ocupados. Vale ressaltar que neste trabalho foram utilizadas funções de polarização em adição às funções de bases QZ, resultando no chamado conjunto de bases QZP. Para funções de onda de determinante simples, onde a correlação eletrônica não é considerada, o primeiro conjunto de funções de polarização (funções p para hidrogênio e funções d para átomos da primeira fila da tabela periódica) é sem dúvida o mais importante, porém podem-se acrescentar funções de polarização de momentos angulares maiores. Cálculos de

propriedades químicas de moléculas, como energia de dissociação, momentos de dipolo, etc., produzem bons resultados das propriedades com a inclusão de conjuntos de polarização adequados à base.

Nos métodos com inclusão de correlação eletrônica, o uso de funções de momento angular maior é essencial. A correlação eletrônica descreve a queda de energia devida ao efeito de elétrons “evitarem” uns aos outros, além do efeito médio levado em conta pelo método Hartree-Fock. Dois tipos de correlação podem ser identificados, uma “radial” e uma “angular”. A correlação radial refere à situação onde um elétron está perto e o outro longe do núcleo. Para descrever isto, o conjunto de base precisa de funções do mesmo tipo, mas com expoentes diferentes. A correlação angular refere-se à situação onde dois elétrons estão em lados opostos do núcleo. Por exemplo, para descrever a correlação angular de uma função tipo s, funções tipo p (e tipo d, f, g, etc.) são necessárias. A correlação angular e a correlação radial têm importância semelhante, conseqüentemente, funções de momento angulares mais altas são essenciais para cálculos correlacionados. Embora tais funções pudessem ser classificadas como funções de correlação, elas também servem como funções de polarização para a função de onda HF, e, portanto, são comumente denotadas como funções de polarização. Em contraste com método HF, as funções de momentos angulares maiores (além do primeiro conjunto de funções de polarização) são bastante importantes. Para um conjunto de base completo até o

momento angular L , uma análise numérica sugere que a convergência assintótica ao nível HF é exponencial ($\sim \exp(-L)$), enquanto ela é $\sim (L+1)^{-3}$ ao nível correlacionada (Klopper e Kutzelnigge, 1986; Kutzelnigg e Morgan, 1992).

Adicionando-se um conjunto simples de funções de polarização à base DZ, forma-se uma base Dupla Zeta com Polarização (DZP).

Semelhantemente, conjuntos múltiplos de funções de polarização com expoentes diferentes podem ser adicionados.

Se um número insuficiente de funções (não polarizadas) foi escolhido para descrever a distribuição fundamental dos elétrons, o procedimento de otimização usado na obtenção da função de onda (e possivelmente também da geometria) poderá tentar uma compensação inadequada pelo uso de funções de momento angular maiores. A regra prática diz que o número de funções de um dado momento angular deve ser pelo menos uma unidade inferior ao número de funções com momento angular menor. Porém, um balanceamento mais adequado pode ser feito para aplicações particulares das bases.

3.8 Funções difusas

Uma desvantagem de toda base otimizada pela energia é o fato que ela depende, primeiramente, da função de onda na região das camadas eletrônicas internas.

Os elétrons mais internos contribuem em grande parte para a energia total, e quando considerado na minimização da energia, esta tenderá a tornar a base mais apropriada para os elétrons internos e menos para os elétrons de valência. Entretanto, as ligações químicas dependem, principalmente, dos elétrons de valência e, além disso, muitas propriedades (por exemplo, polarizabilidade) dependem, principalmente, da parte mais externa da função de onda (longe do núcleo), que é energeticamente de pouca importância. Ao invés dos conjuntos de bases serem totalmente otimizados em relação à energia do átomo no estado fundamental, eles são geralmente aumentados com funções difusas. Tais funções são necessárias sempre que elétrons ligados fracamente estão presentes (por exemplo, nos ânions ou nos estados excitados) ou quando a propriedade de interesse é dependente da parte mais externa da função de onda (por exemplo, polarizabilidade).

As funções difusas permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados. Utilizam-se estas funções para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas a “longas” distâncias.

3.9 Bases de Valência e de Valência Separada

Em cálculos moleculares podem-se utilizar conjuntos de bases de valência. Bases de valência são aquelas formadas somente pelos orbitais externos dos átomos que participam das ligações químicas. As bases de valência podem ser

empregadas de forma conveniente em cálculos moleculares, uma vez que os orbitais de valência são os maiores responsáveis pelas mudanças ocorridas nas funções moleculares em relação às funções atômicas.

Como já mencionado, os orbitais atômicos da camada interna contribuem pouco para as propriedades físicas e químicas associadas às ligações químicas. Portanto, podem-se descrever esses orbitais por uma única função Gaussiana contraída. Para melhorar a descrição dos orbitais da camada de valência, pode-se ainda dividir a região de cada orbital de valência em duas partes; a parte interna e a parte externa, sendo que a parte interna da camada de valência é representada por uma única Gaussiana contraída e a parte externa da camada de valência pode ser representada por uma ou mais Gaussiana primitivas.

3.10 Conjunto de Bases Igualmente Temperadas

Para evitar problemas de dependência linear e devido à observação de que em diversos casos, a razão entre dois expoentes sucessivos obtidos por método variacional é aproximadamente constante, pode-se construir uma base onde a razão entre dois expoentes sucessivos seja constante, o que reduz o problema da otimização a dois parâmetros para cada simetria da função de base, independente do tamanho da base. Tais conjuntos de base foram propostos por Reeves (1963) e amplamente utilizados para cálculos atômicos e moleculares por Ruedenberg e colaboradores (Ruedenberg *et al.*, 1973; Rafenetti e

Ruedenberg, 1973; Raffenetti, 1973a e b; Bardo e Ruedenberg, 1973 e 1974). Eles são conhecidos como conjuntos de bases igualmente temperadas. O iésimo expoente desse conjunto é dado por (Jensen, 2007)

$$\zeta_i = \alpha\beta^i, \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (3.10)$$

onde α e β são constantes fixadas para um determinado tipo de função e carga nuclear. As constantes α e β podem ser escritas como funções do tamanho do conjunto de base, M , na forma

$$\begin{aligned} \ln(\ln \beta) &= b \ln M + b' \\ \ln \alpha &= a \ln(\beta - 1) + a' \end{aligned} \quad (3.11)$$

onde a , a' , b e b' são constantes que só dependem do tipo de átomo e do tipo de função (Schmidt e Ruedenberg, 1979). Quando usamos os conjuntos de bases igualmente temperadas podemos facilmente gerar uma sucessão de conjuntos de bases pelo acréscimo de funções ao conjunto anterior, o que garante a convergência para uma base completa. Isto é útil se desejamos calcular uma determinada propriedade extrapolada para um conjunto de base limite. A desvantagem é que a convergência é um pouco lenta, e, em geral, uma base com um determinado tamanho especificamente otimizada para um dado sistema, produzirá melhores resultados que uma base igualmente temperada do mesmo tamanho, para o mesmo sistema.

Segundo Diercksen e Wilson (1983), as principais vantagens da utilização de bases igualmente temperadas são:

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

A partir das bases igualmente temperadas propôs-se a construção de bases universais com o objetivo de transferirem integrais de um cálculo molecular para outro. Silver e colaboradores (1978), geraram bases universais igualmente temperadas para todos os átomos de H até Sr.

3.11 Conjunto de Bases Bem Temperadas

Os conjuntos de bases igualmente temperadas têm a mesma razão entre expoentes em todo o intervalo de valores dos expoentes, porém, para aplicações químicas, geralmente, é preferível cobrir melhor a região de valência do que a região próxima do núcleo dos átomos. Os conjuntos de bases bem temperadas (Huzinaga *et al.*, 1985) surgem com esta finalidade. Neles, os expoentes são gerados por uma fórmula que contém só alguns parâmetros a serem otimizados. Os expoentes de uma base bem temperada de tamanho M são gerados através da fórmula (Jensen, 2007):

$$\zeta_i = \alpha\beta^{i-1} \left(1 + \gamma \left(\frac{i}{M} \right)^\delta \right), \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (3.12)$$

Os parâmetros α , β , γ e δ são otimizados para cada átomo. Os expoentes são os mesmos para funções de diferentes momentos angulares, conseqüentemente, as funções s, p e d (e momentos angulares mais altos) têm a mesma parte radial.

A fórmula bem temperada foi utilizada por Huzinaga *et al.* (1985), apresentando rápida convergência para o mínimo de energia e evitando problemas de dependência linear.

CAPÍTULO 4

Polarizabilidade

4.1 Introdução

A polarizabilidade dinâmica é uma propriedade importante na descrição de vários fenômenos ópticos lineares e não lineares e o papel desempenhado por elas em aplicações tecnológicas além de estar relacionada com diversas propriedades tais como: potencial de ionização; raio atômico; eletronegatividade; dureza, etc.

A polarizabilidade de uma molécula é uma grandeza física que indica com que facilidade a densidade eletrônica da molécula pode ser polarizada, isto é, formando uma distribuição assimétrica de densidade eletrônica (cargas) e, por conseguinte, ocorrendo a formação de dipolos instantâneos na molécula. A importância desta propriedade, aliada à escassez de medidas experimentais, gera uma grande motivação para a realização de cálculos teóricos de alto nível. Dessa forma, a utilização de um conjunto base de alta qualidade e o tratamento apropriado dos efeitos de correlação eletrônica são condições essenciais colocadas a fim de se obter resultados teóricos precisos para propriedades elétricas de sistemas moleculares.

4.2 Polarizabilidade elétrica

A polarizabilidade elétrica, α , de uma molécula é uma medida da sua capacidade para responder a um campo elétrico e adquirir um momento de dipolo elétrico, μ , ela indica com que facilidade a densidade eletrônica da molécula

pode ser polarizada. A perturbação causada por um campo elétrico \mathbf{E} pode ser escrita na forma:

$$H^{(1)} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}, \quad (4.1)$$

onde

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \quad (4.2)$$

e q_i é a carga da partícula i localizada em \mathbf{r}_i . Consideremos que o campo elétrico é uniforme sobre a molécula, evitando interações com multipolos mais altos, e é aplicado na direção z , podemos escrever $\mathbf{E} = \epsilon \mathbf{k}$, onde \mathbf{k} é um vetor unitário na direção z . Então

$$H^{(1)} = -\mu_z \cdot \epsilon \quad (4.3)$$

A polarizabilidade pode ser obtida a partir da expressão perturbada para a energia através da aplicação do Teorema de Hellmann-Feynman (em relação ao campo elétrico):

$$\frac{dE}{d\epsilon} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \epsilon} \right\rangle \quad (4.4)$$

A derivada parcial do hamiltoniano é simplesmente

$$\frac{\partial H}{\partial \epsilon} = \frac{\partial H^{(1)}}{\partial \epsilon} = -\mu_z \quad (4.5)$$

Segue que a variação da energia com a intensidade do campo elétrico é dada por

$$\frac{dE}{d\epsilon} = -\langle \mu_z \rangle \quad (4.6)$$

A energia E da molécula (na presença do campo elétrico) pode ser expandida em série de Taylor, em relação à sua energia $E(0)$ (ausência do campo elétrico) como (Atkins, 1997):

$$E = E(0) + \left(\frac{dE}{d\epsilon}\right)_0 \epsilon + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E}{d\epsilon^2}\right)_0 \epsilon^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3E}{d\epsilon^3}\right)_0 \epsilon^3 + \dots \quad (4.7)$$

onde o subscrito 0 implica que a derivada será calculada em $\epsilon = 0$. Assim, resulta de (4.6) que

$$\langle \mu_z \rangle = - \left(\frac{dE}{d\epsilon}\right)_0 - \left(\frac{d^2E}{d\epsilon^2}\right)_0 \epsilon - \frac{1}{2} \left(\frac{d^3E}{d\epsilon^3}\right)_0 \epsilon^2 - \dots \quad (4.8)$$

O valor esperado do momento de dipolo elétrico na presença do campo elétrico é a soma do momento de dipolo permanente e a contribuição induzida pelo campo, então pode ser escrito como:

$$\langle \mu_z \rangle = \mu_{0z} + \alpha_{zz}\epsilon + \frac{1}{2}\beta_{zzz}\epsilon^2 + \dots \quad (4.9)$$

Nesta expressão, α_{zz} é a polarizabilidade na direção z e β_{zzz} é a primeira hiperpolarizabilidade na direção de z . A polarizabilidade α_{zz} é considerada como uma matriz (tensor de 2ª ordem). Quando um campo é aplicado ao longo do eixo z , um dipolo com componentes μ_x , μ_y , e μ_z pode ser induzido, onde

$$\mu_q = \alpha_{qz}\epsilon \quad q = x, y, z \quad (4.10)$$

As três componentes da matriz estão relacionadas à magnitude de cada uma das componentes do campo na direção z . Normalmente, o elemento diagonal (α_{zz}) sobressai, porque o momento induzido geralmente é quase paralelo ao campo aplicado. Em geral, existem três direções relativas à molécula que, quando o campo é aplicado ao longo delas, dão origem a momentos de dipolo induzidos estritamente paralelo as elas. Essas direções são chamadas de eixos principais da polarizabilidade.

Comparando (4.8) e (4.9) notamos que (Atkins, 1997):

$$\begin{aligned}\mu_{0z} &= -\left(\frac{dE}{d\epsilon}\right)_0 \\ \alpha_{zz} &= -\left(\frac{d^2E}{d\epsilon^2}\right)_0 \\ \beta_{zzz} &= -\left(\frac{d^3E}{d\epsilon^3}\right)_0\end{aligned}\quad (4.11)$$

Com estas relações estabelecidas, podemos escrever a energia (ver 4.7) como:

$$E = E(0) - \mu_{0z}\epsilon - \frac{1}{2}\alpha_{zz}\epsilon^2 + \frac{1}{3!}\beta_{zzz}\epsilon^3 + \dots \quad (4.12)$$

4.2.1 A polarizabilidade elétrica estática

Da teoria de perturbação, temos que a energia para o estado $|0\rangle$ pode ser escrita como:

$$E = E_0^{(0)} + \langle 0|H^{(1)}|0\rangle + \langle 0|H^{(2)}|0\rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|H^{(1)}|n\rangle \langle n|H^{(1)}|0\rangle}{E_0 - E_n} + \dots \quad (4.13)$$

Substituindo $H^{(1)} = -\mu_z \epsilon$ e mostrando que não temos $H^{(2)}$ (ver eq. 4.1) obtemos:

$$E = E_0^{(0)} - \langle 0|\mu_z|0\rangle\epsilon + \left\{ \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|\mu_z|n\rangle\langle n|\mu_z|0\rangle}{E_0 - E_n} \right\} \epsilon^2 + \dots \quad (4.14)$$

Usando a primeira relação de (4.11) temos:

$$\mu_{0z} = - \left(\frac{dE_0}{d\epsilon} \right)_0 = \langle 0|\mu_z|0\rangle \quad (4.15)$$

Esta relação afirma que o momento de dipolo elétrico permanente da molécula é o valor esperado do operador momento de dipolo no estado não perturbado do sistema. Usando a segunda relação de (4.11) temos:

$$\alpha_{zz} = -2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|\mu_z|n\rangle\langle n|\mu_z|0\rangle}{E_0 - E_n} \quad (4.16)$$

Esta equação é uma expressão explícita para a polarizabilidade da molécula em termos de integrais sobre as suas funções de onda.

Obtêm-se expressões similares para a polarizabilidade quando o campo é aplicado ao longo dos eixos x e y. A polarizabilidade média, $\bar{\alpha}$, é uma propriedade que pode ser observada quando uma molécula está girando em um fluido e apresenta todas as orientações em relação ao campo aplicado:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (4.17)$$

Denotando $\langle m|\mu_z|n\rangle$ por $\mu_{z,mn}$ e usando (4.16) obtemos

$$\bar{\alpha} = \frac{2}{3} \sum_{n \neq 0} \frac{\mu_{x,0n}\mu_{x,n0} + \mu_{y,0n}\mu_{y,n0} + \mu_{z,0n}\mu_{z,n0}}{E_n - E_0} \quad (4.18)$$

A aparência desta expressão pode ser simplificada escrevendo o numerador (dentro da somatória) como um produto escalar de dois vetores ($\boldsymbol{\mu}_{0n} \cdot \boldsymbol{\mu}_{n0}$).

Sendo $\boldsymbol{\mu}$ um operador hermitiano, $\boldsymbol{\mu}_{n0} = \boldsymbol{\mu}_{0n}^*$, logo, podemos escrever:

$$\bar{\alpha} = \frac{2}{3} \sum_n \frac{|\mu_{0n}|^2}{E_n - E_0} \quad (4.19)$$

Para simplificar as unidades da polarizabilidade ($\text{C}^2\text{m}^2/\text{J}$), é comum introduzir o volume de polarizabilidade, α' , definido como

$$\alpha' = \frac{\bar{\alpha}}{4\pi\epsilon_0} \quad (4.20)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo.

4.3 Polarizabilidade e propriedades moleculares

Para avaliar a somatória da eq. 4.19, por exemplo, devemos conhecer as funções de onda e energias de todos os estados excitados da molécula. Geralmente, isso é impossível, e é necessário recorrer a procedimentos aproximados. Um caminho a seguir é usar a aproximação de fechamento.

Se as energias de excitação são substituídas por um valor médio ΔE , obtemos:

$$\bar{\alpha} \approx \frac{2}{3\Delta E} \sum_{n \neq 0} \boldsymbol{\mu}_{0n} \cdot \boldsymbol{\mu}_{n0} \approx \frac{2}{3\Delta E} \left\{ \sum_n \boldsymbol{\mu}_{0n} \cdot \boldsymbol{\mu}_{n0} - \boldsymbol{\mu}_{00} \cdot \boldsymbol{\mu}_{00} \right\} \quad (4.21)$$

$$\bar{\alpha} \approx \frac{2}{3\Delta E} \{ \langle \mu^2 \rangle - \langle \mu \rangle^2 \} \quad (4.22)$$

Fazendo,

$$\langle \mu^2 \rangle - \langle \mu \rangle^2 = (\Delta\mu)^2 \quad (4.23)$$

Obtemos (Atkins, 1997)

$$\bar{\alpha} \approx \frac{2(\Delta\mu)^2}{3\Delta E} \quad (4.24)$$

$\Delta\mu$ é como a flutuação do momento de dipolo elétrico médio. Toda molécula apolar com momento de dipolo elétrico permanente zero ($\langle \mu \rangle = 0$) tem uma flutuação de dipolo não nula. A eq. (4.24) é consistente com a perspectiva que a molécula pode ser facilmente distorcida por um campo elétrico aplicado, se seus elétrons não estão sob o controle rígido dos núcleos.

Em geral, a polarizabilidade aumenta com o raio da molécula e com o número de elétrons que ela contém. Para um átomo de um elétron, o operador momento de dipolo elétrico pode ser escrito como $\mu = -er$ e usando (4.24) obtemos

$$\bar{\alpha} \approx \frac{2e^2 \langle r^2 \rangle}{3\Delta E} \quad (4.25)$$

onde $\langle r^2 \rangle$ é o raio médio quadrático médio do orbital do electrón. Esta expressão confirma que a polarizabilidade aumenta com o aumento do raio. Em átomo de muitos elétrons, pode-se esperar que cada elétron contribua com um termo similar, resultando em uma polarizabilidade que é proporcional a $N_e \langle r^2 \rangle$, onde N_e é o número de elétrons no átomo e $\langle r^2 \rangle$ é o raio quadrático médio de todos os orbitais ocupados. Como $\langle r^2 \rangle \sim R_a^2$, onde é R_a o raio do átomo, e, considerando

que a energia de excitação média (ΔE) é aproximadamente igual a energia de ionização, I , $\bar{\alpha}$ torna-se:

$$\bar{\alpha} \approx \frac{2e^2 N_e R_a^2}{3\Delta E} \propto \frac{e^2 N_e R_a^2}{I} \quad (4.26)$$

Da eq. acima, percebe-se que com o aumento do tamanho do átomo, saindo de uma expansão dos seus orbitais ou do aumento do número de elétrons, a polarizabilidade também aumentará. A presença de I no denominador mostra a tendência oposta seguida pelas energias de ionização.

A anisotropia da polarizabilidade de dipolo elétrica é uma propriedade molecular que, além de seu interesse específico (Bogaard e Orr, 1975), é necessária na avaliação de momento de quadrupolo molecular (Buckingham e Disch, 1963), na anisotropia de magnetizabilidade (Buckingham *et al.*, 1967; Bogaard *et al.*, 1972) e na hiperpolarizabilidade molecular (Bogaard e Orr, 1975; Buckingham e Orr, 1969) de medida de birefringência induzida em gases através de campo elétrico e campo magnético. Ela também é relevante para avaliar as forças intermoleculares de longo alcance. A anisotropia para a polarizabilidade pode ser obtida a partir da seguinte expressão

$$\Delta\alpha = (1/2)^{1/2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]^{1/2} \quad (4.27)$$

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussão

5.1 Introdução

Recentemente, foram apresentados conjuntos de bases de contração segmentada de qualidade dupla, tripla e quádrupla zeta de valência mais funções de polarização (XZP, X=D, T e Q, respectivamente) para os átomos do H até Ar (Canal Neto *et al.*, 2005; Barbieri *et al.*, 2006), e eles foram aplicados com sucesso nos níveis HF, DFT e MP2, em cálculos de energias totais, energias de dissociação, comprimento de ligação, frequência vibracional harmônica e momento de dipolo elétrico de moléculas diatômicas contendo átomos da primeira e segunda fila (Canal Neto *et al.*, 2005; Barbieri *et al.*, 2006; Muniz e Jorge, 2006). Estes conjuntos foram estendidos por Canal Neto *et al.* (2005) e Fantin *et al.* (2007) aumentando os conjuntos para H e Li-Ar com funções difusas para descrever com mais precisão o comportamento de longo alcance das funções de onda; as funções adicionais são essenciais para uma descrição mais precisa da afinidade eletrônica, polarizabilidade e ligações de hidrogênio. Depois, os conjuntos aumentados XZP (AXZP, X=D, T, e Q) foram usados aos níveis de teoria HF, DFT e MP2 para computar propriedades elétricas de uma amostra de moléculas pequenas (Fantin *et al.*, 2007; Jorge *et al.*, 2007), benzeno, piridina, cinco bases de ácido nucléico comuns (uracila, citosina, timina, guanina e adenina), e três bases relacionadas (Fluorouracila, 5-Metilcitosina e hipoxantina) (Campos e Jorge, 2009), e rotações ótica de 30 moléculas quirais rígidas (Canal Neto e Jorge, 2007a; Canal Neto e Jorge, 2007b). Para quaisquer

das propriedades calculadas em tais trabalhos, verificamos que os resultados teóricos estavam em bom acordo com dados experimentais.

Neste trabalho, um conjunto de bases Gaussianas aumentadas de qualidade quádrupla zeta de valência para os átomos do H até Ar foi gerado a partir do conjunto de bases QZP (Barbieri *et al.*, 2006). Para tanto, funções difusas foram acrescentadas ao conjunto QZP e otimizadas, através de método iterativo, em relação à máxima polarizabilidade média, ao invés de usarmos a minimização da energia baseada no método variacional.

5.2 Funções difusas para H-Ar

Conjuntos de bases XZP ($X = D, T$ e Q) foram gerados para descrever os efeitos de correlação no H, He e nos átomos das primeira e segunda filas da tabela periódica. Inicialmente, os expoentes s e p destes átomos foram totalmente otimizados. Então, um esquema de contração segmentada foi aplicado. Depois, funções de polarização atômicas p, d, f e g foram adicionadas aos conjuntos de bases contraída e determinadas a partir de cálculos atômicos correlacionados (ROMP2 - *Restricted Open-Shell Møller-Plesset Second Order Perturbation Theory*). Ao final desse processo de otimização foram obtidos os conjuntos de bases DZP (Canal Neto *et al.*, 2005), TZP (*Triple Zeta Plus Polarization Functions*) e QZP (Barbieri *et al.*, 2006).

Frequentemente, quando se usam bases atômicas polarizadas e não se adicionam funções difusas apropriadas em cálculos envolvendo íons moleculares negativos, os resultados são insatisfatórios. Muniz e Jorge (2006) verificaram que à adição de um conjunto de funções difusas bem escolhido ao conjunto de bases DZP (Canal Neto *et al.*, 2005) melhorou muito as componentes da polarizabilidade de dipolo da molécula N_2 . Observações similares foram feitas por Canal Neto e Jorge (2007b), estudando rotação ótica de trinta moléculas quirais rígidas. Uma forma de superar os problemas associados com cálculos de ânions, ou, na realidade, de qualquer cálculo que dependa de uma descrição precisa da natureza de longo alcance da função de onda, é incluir um ou mais conjuntos de funções altamente difusas na representação da base (Dunning, 1989; Woon *et al.*, 1993; Kollmar, 1978). Por este motivo, os conjuntos de bases XZP (Canal Neto *et al.*, 2005; Barbieri *et al.*, 2006) foram suplementados com funções s e p, que foram otimizadas a nível ROHF para o estado fundamental de energia do ânion atômico, e com funções de polarização p, d, f e g, que foram otimizadas a nível ROMP2 para o estado fundamental de energia do ânion atômico, resultando nos conjuntos AXZP (X = D, T e Q) (Canal Neto *et al.*, 2005; Fantin *et al.*, 2007). Detalhes sobre a construção destes conjuntos foram apresentados previamente (Canal Neto *et al.*, 2005; Fantin *et al.*, 2007).

Neste trabalho, outra estratégia foi adotada para determinar funções difusas para os átomos do H até Ar, nominalmente: um conjunto de funções difusas s (para H

e He) e s e p (para Li-Ar) foram adicionados aos respectivos conjuntos s e p do conjunto de bases QZP (Barbieri *et al.*, 2006) para átomos neutros e, então, no nível HF não restrito (UHF), esses expoentes foram escolhidos para maximizar a polarizabilidade de dipolo média $\bar{\alpha}$. Isto foi feito através de um procedimento que escolheu os expoentes difusos acrescentados à base QZP de modo a maximizar a polarizabilidade de dipolo média ($\bar{\alpha}$). As funções difusas foram empregadas para reduzir as deficiências encontradas na região de valência passíveis de verificação pelo emprego do Método da Coordenada Geradora HF (Schmidt e Ruedenberg, 1979). Depois, uma função de polarização adicional foi acrescentada aos conjuntos de polarização p, d, f e g presentes no conjunto de base neutra, e ao nível UMP2 (*Unrestricted* MP2), os expoentes destas funções foram também escolhidos para maximizar $\bar{\alpha}$. Nos cálculos UMP2, não incluímos a correção de energia de correlação completa, mas limitamos estas correções aos orbitais atômicos de valência. Esta aproximação é conhecida como aproximação de caroço congelado para correlação eletrônica. Todos estes cálculos atômicos de estados fundamentais foram realizados com o programa Gaussian 03 (Frisch *et al.*, 2003).

Este procedimento conduz aos conjuntos de base referidos como AQZP1, de tamanhos: (7s4p3d2f)/[5s4p3d2f] para H e He, (12s8p4d3f2g)/[7s5p4d3f2g] para Li-Ne e (15s12p4d3f2g)/[10s7p4d3f2g] para Na-Ar. As funções difusas tipo s para H e He e tipo s e p para Li-Ar foram otimizadas ao nível UHF,

enquanto as funções difusas tipo p, d e f para H e He e tipo d, f e g para Be-Ar (exceto Na) foram otimizados ao nível UMP2. Para Li e Na, devido à aproximação de caroço congelado, não foi feita otimização ao nível UMP2. Destacamos que a base AQZP1 para H, C, N, O e F já havia sido obtida por Fantin *et al.* (2007).

5.3 Detalhes computacionais

O programa GAUSSIAN 03 (Frisch *et al.*, 2003) foi empregado para cálculos das funções de onda atômica e moleculares HF, MP2 e B3LYP. Nos níveis HF e B3LYP, as polarizabilidades de dipolo estáticas foram computadas analiticamente para as funções moleculares. Ao longo dos cálculos, empregamos funções Gaussianas do tipo harmônicas esféricas.

Os cálculos foram realizados para vinte e quatro moléculas: H₂ ($R_{H-H} = 0,742 \text{ \AA}$), N₂ ($R_{N-N} = 1,094 \text{ \AA}$), CO ($R_{C-O} = 1,128 \text{ \AA}$), HF ($R_{F-H} = 0,917 \text{ \AA}$), H₂O ($R_{O-H} = 0,957 \text{ \AA}$ e $\theta_{HOH} = 104,5^{\circ}$), NH₃ ($R_{N-H} = 1,012 \text{ \AA}$ e $\theta_{HNN} = 106,7^{\circ}$), CH₄ ($R_{C-H} = 1,085 \text{ \AA}$ e θ_{HCH} é T_d), HCN ($R_{C-H} = 1,063 \text{ \AA}$ e $R_{C-N} = 1,154 \text{ \AA}$), SiO ($R_{Si-O} = 1,5097 \text{ \AA}$), H₂S ($R_{S-H} = 1,3356 \text{ \AA}$ e $\theta_{HSH} = 92,12^{\circ}$), PH₃ ($R_{P-H} = 1,4200 \text{ \AA}$ e $\theta_{HPH} = 93,345^{\circ}$), SiH₄ ($R_{Si-H} = 1,4798 \text{ \AA}$ e θ_{HSiH} é T_d), CS ($R_{C-S} = 1,5349 \text{ \AA}$), CP⁺ ($R_{C-P} = 1,6143 \text{ \AA}$), HCl ($R_{H-Cl} = 1,27455 \text{ \AA}$), BCl ($R_{B-Cl} = 1,7153 \text{ \AA}$), Cl₂ ($R_{Cl-Cl} = 1,9878 \text{ \AA}$), PN ($R_{P-N} = 1,4909 \text{ \AA}$), CCl⁺ ($R_{C-Cl} = 1,5378 \text{ \AA}$), PO⁺ ($R_{P-O} = 1,424992 \text{ \AA}$), SiS ($R_{Si-S} = 1,9293 \text{ \AA}$), AlCl ($R_{Al-Cl} = 2,1301 \text{ \AA}$), P₂ ($R_{P-P} = 1,8931$

Å), e HCP ($R_{C-H} = 1,069$ Å e $R_{C-P} = 1,540$ Å), na suas geometrias de equilíbrio. Exceto para CP^- , CCl^+ e PO^+ (Maroulis *et al.*, 1998), e HCP (Strey e Mills, 1973), as geometrias de equilíbrio molecular experimentais foram tomadas das Refs. Lide (1994) e Newton *et al.* (1970).

Os valores das componentes individuais do momento de dipolo e dos tensores polarizabilidade dependem da escolha das coordenadas. As orientações moleculares foram escolhidas de forma que os eixos cartesianos fossem os eixos principais de $\vec{\alpha}$. Mais especificamente, todas as moléculas foram orientadas com seus momentos de dipolo permanentes no eixo z e apontando na direção z positiva. O momento de dipolo é dependente da origem para uma molécula diatômica carregada. Neste trabalho, todos os cálculos para tal propriedade referem-se ao centro de massa.

Devido à alta simetria dessas moléculas, existem relativamente poucos componentes independentes nos tensores resposta apropriados. Assim, podemos verificar, com as orientações especificadas acima, que o tensor polarizabilidade $\vec{\alpha}$ é de fato diagonal para cada uma das moléculas, que $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ para todas as moléculas, com exceção da água e sulfeto de hidrogênio, e que para o Metano e o Silano todos os três autovalores de $\vec{\alpha}$ são degenerados.

Além do momento de dipolo elétrico, calculamos os valores médios e as anisotropias para as polarizabilidades de dipolo $\alpha_{\alpha\beta}$. Estes são definidos como:

$$\bar{\alpha} = (\alpha_{zz} + \alpha_{xx} + \alpha_{yy}) / 3,$$

$$\Delta\alpha = (1/2)^{1/2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]^{1/2},$$
(5.1)

5.4 Resultados e Discussão

Nesta seção, apresentaremos uma aplicação para o conjunto de base AQZP1, recentemente construído para H-Ar, que, juntamente com aproximações HF e B3LYP, foram usados para calcular momentos de dipolo elétrico estático e polarizabilidades de dipolo de um conjunto de moléculas.

Uma seleção de valores teóricos e experimentais de μ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ (Lide, 1994; Bridge e Buckingham, 1966; Parker e Pack, 1976; Baas e Van den Hout, 1979; Diercksen *et al.*, 1983; Russel e Spackman, 1995; Murphy, 1977; Zeiss e Meath, 1977; Olney *et al.*, 1997; Spackman, 1989; Dougherty e Spackman, 1994; Tyler, 1964; Newell e Baird, 1965), para H₂, N₂, CO, HF, H₂O, NH₃, CH₄, HCN, SiO, H₂S, PH₃, SiH₄, CS, CP⁺, HCl, BCl, Cl₂, PN, CC⁺, PO⁺, SiS, AlCl, P₂ e HCP é mostrada na Tabela I. Entre os numerosos trabalhos teóricos sobre momento de dipolo elétrico estático e polarizabilidade de dipolo destas moléculas, somente foram incluídos alguns com esforços teóricos apurados que levam em conta a correlação eletrônica (Sekino e Bartlett, 1993; Maroulis, 1994; Dalskov e Sauer, 1998; Maroulis, 1998a; Maroulis, 1998b; Maroulis e Pouchan, 1998; Maroulis *et al.*, 1998; Maroulis *et al.*, 2000; Maroulis e Xenides, 2003; Maroulis, 2003).

O desvio absoluto médio (MAD - *Mean Absolute Deviation*) foi calculado em relação aos dados experimentais (Lide, 1994; Bridge e Buckingham, 1966; Parker e Pack, 1976; Baas e Van den Hout, 1979; Diercksen *et al.*, 1983; Russel e Spackman, 1995; Murphy, 1977; Zeiss e Meath, 1977; Olney *et al.*, 1997; Spackman, 1989; Dougherty e Spackman, 1994; Tyler, 1964; Newell e Baird, 1965), onde foram usados os valores experimentais estáticos possíveis. Moléculas não associadas a dados experimentais não foram incluídas no cálculo do desvio. Como dados experimentais, principalmente para anisotropia, são escassos, também incluímos análises de desvios em relação a resultados obtidos com um nível de teoria altamente preciso, CCSD(T). Para PH_3 , SiH_4 e Cl_2 , porque os valores CCSD(T) não foram encontrados na literatura, os resultados com função resposta linear Coupled-Cluster simples e dupla (CCSDLR - *The Coupled-Cluster Singles and Doubles Linear Response function*) foram usados. Daqui em diante, estes métodos *ab initio* serão designados simplesmente como CC. Nós recordamos que o conjunto de bases e a geometria molecular usados em cada cálculo CC podem ser encontrados na referência associada com cada molécula (Ver Tabela I).

Tabela I. Comparação de valores teóricos e experimentais para μ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ (em a.u.) do H_2 , N_2 , CO , HF , H_2O , NH_3 , CH_4 , HCN , SiO , H_2S , PH_3 , SiH_4 , CS , CP^+ , HCl , BCl , Cl_2 , PN , CCl^+ , PO^+ , SiS , $AlCl$, P_2 , e HCP .

Molécula	Método	μ	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$
H_2	HF ^{r1}	0,0	5,23	1,84
	HF ^{r2}	0,0	5,23	1,86
	B3LYP ^{r1}	0,0	5,53	1,90
	B3LYP ^{r2}	0,0	5,53	1,91
	CCSD ^{r3}	0,0	5,22	1,91
	Experimental	0,0	5,43 ^{r4}	2,055 ^{r5}
N_2	HF ^{r1}	0,0	11,52	5,13
	HF ^{r6}	0,0	11,51	5,13
	B3LYP ^{r1}	0,0	11,98	4,74
	B3LYP ^{r6}	0,0	11,98	4,73
	CCSD(T) ^{r7}	0,0	11,77	4,61
	Experimental	0,0	11,92 ^{r5}	4,70 ^{r5}
CO	HF ^{r1}	-0,104	12,34	3,19
	HF ^{r2}	-0,104	12,32	3,24
	NHF ^{r27}	-0,1041	-	-
	B3LYP ^{r1}	0,035	13,25	3,37
	B3LYP ^{r2}	0,034	13,23	3,40
	CCSD(T) ^{r3}	0,0581	13,04	3,92
	Experimental	0,043 ^{r8}	13,09 ^{r9}	3,58±0,13 ^{r10}
HF	HF ^{r1}	0,756	4,90	1,27
	HF ^{r6}	0,757	4,87	1,30
	NHF ^{r27}	0,7555	-	-
	B3LYP ^{r1}	0,708	5,81	1,10
	B3LYP ^{r6}	0,709	5,75	1,21
	CCSD(T) ^{r3}	0,7008	5,71	1,10
	Experimental	0,718 ^{r8}	5,52 ^{r11}	1,31±0,14 ^{r11}
H_2O	HF ^{r1}	0,779	8,49	1,15
	HF ^{r6}	0,780	8,51	1,09
	B3LYP ^{r1}	0,728	9,89	0,49
	B3LYP ^{r6}	0,730	9,87	0,53
	CCSD(T) ^{r12}	0,7238	9,62	0,52
	Experimental	0,729 ^{r8}	9,83±0,02 ^{r13}	0,67±0,05 ^{r14}
NH_3	HF ^{r1}	0,636	12,92	0,46
	HF ^{r2}	0,636	12,92	0,46
	B3LYP ^{r1}	0,598	14,59	1,84
	B3LYP ^{r2}	0,597	14,62	1,88

Tabela I. Continuação

Molécula	Método	μ	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$
NH ₃	CCSD(T) ^{r3}	0,590	14,38	2,01
	Experimental	0,579 ^{r8}	14,56 ^{r15}	1,94 ^{r5}
CH ₄	HF ^{r1}	0,0	15,93	0,0
	HF ^{r2}	0,0	15,93	0,0
	B3LYP ^{r1}	0,0	16,93	0,0
	B3LYP ^{r2}	0,0	16,93	0,0
	CCSD(T) ^{r16}	0,0	16,39	0,0
	Experimental	0,0	17,27 ^{r17}	0,0
HCN	HF ^{r1}	1,294	16,75	8,57
	HF ^{r6}	1,294	16,70	8,65
	B3LYP ^{r1}	1,193	17,28	8,52
	B3LYP ^{r6}	1,194	17,22	8,63
	CCSD(T) ^{r18}	1,1805	16,7388	8,3776
	Experimental	1,174 ^{r8}	16,74 ^{r19}	-
SiO	HF ^{r1}	1,464	28,02	3,41
	HF ^{r2}	1,464	27,83	3,58
	NHF ^{r28}	1,4673	-	-
	B3LYP ^{r1}	1,252	29,87	6,63
	B3LYP ^{r2}	1,253	29,57	6,95
	CCSD(T) ^{r20}	1,1870	29,67	7,95
	Experimental	1,219 ^{r8}	-	-
H ₂ S	HF ^{r1}	0,425	23,82	0,36
	HF ^{r2}	0,425	23,80	0,38
	B3LYP ^{r1}	0,385	25,23	0,98
	B3LYP ^{r2}	0,385	25,17	0,95
	CCSD(T) ^{r3}	0,380	24,70	0,99
	Experimental	0,382 ^{r8}	24,71 ^{r17}	0,67 ^{r21}
PH ₃	HF ^{r1}	0,264	29,80	0,99
	HF ^{r2}	0,264	29,80	0,99
	B3LYP ^{r1}	0,227	31,20	1,85
	B3LYP ^{r2}	0,227	31,21	1,85
	CCSDLR ^{r22}	-	30,51	1,36
	Experimental	0,226 ^{r8}	30,93 ^{r17}	-
SiH ₄	HF ^{r1}	0,0	29,68	0,0
	HF ^{r2}	0,0	29,66	0,0
	B3LYP ^{r1}	0,0	31,97	0,0
	B3LYP ^{r2}	0,0	31,96	0,0
	CCSDLR ^{r22}	0,0	31,24	0,0

Tabela I. Continuação

Molécula	Método	μ	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$
SiH ₄	Experimental	0,0	31,90 ^{r17}	0,0
CS	HF ^{r1}	0,633	28,27	13,10
	HF ^{r2}	0,633	28,24	13,15
	NHF ^{r28}	0,642637	-	-
	B3LYP ^{r1}	0,764	28,88	13,90
	B3LYP ^{r2}	0,770	28,88	13,99
	CCSD(T) ^{r20}	0,7941	28,87	14,45
	Experimental	0,770 ^{r8}	-	-
CP ⁻	HF ^{r1}	1,103	59,90	23,15
	HF ^{r2}	1,101	60,50	22,45
	B3LYP ^{r1}	1,172	65,91	32,90
	B3LYP ^{r2}	1,168	67,09	32,00
	CCSD(T) ^{r23}	1,2134	67,34	29,24
HCl	HF ^{r1}	0,468	16,73	1,79
	HF ^{r2}	0,468	16,71	1,80
	B3LYP ^{r1}	0,432	17,92	1,42
	B3LYP ^{r2}	0,432	17,88	1,44
	CCSD(T) ^{r26}	0,4238	17,39	1,63
BCl	Experimental	0,436 ^{r8}	17,39 ^{r17}	1,51 ^{r21}
	HF ^{r1}	0,570	31,72	7,62
	HF ^{r2}	0,570	31,68	7,63
	B3LYP ^{r1}	0,633	33,62	11,25
	B3LYP ^{r2}	0,633	33,57	11,27
Cl ₂	CCSD(T) ^{r23}	0,5556	32,65	12,03
	HF ^{r1}	0,0	29,97	18,22
	HF ^{r2}	0,0	29,94	18,21
	B3LYP ^{r1}	0,0	31,25	16,85
	B3LYP ^{r2}	0,0	31,18	16,82
PN	CCSDLR ^{r16}	0,0	30,89	17,20
	Experimental	0,0	30,35 ^{r17}	17,53 ^{r21}
	HF ^{r1}	1,279	28,05	12,10
	HF ^{r2}	1,280	28,04	12,11
	B3LYP ^{r1}	1,135	28,62	12,59
CCl ⁺	B3LYP ^{r2}	1,136	28,61	12,59
	CCSD(T)	-	-	-
	Experimental	1,081 ^{r8}	-	-
	HF ^{r1}	-0,096	17,84	8,59
	HF ^{r2}	-0,096	17,85	8,59

Tabela I. Continuação

Molécula	Método	μ	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$
CCl ⁺	B3LYP ^{r1}	0,076	18,17	9,81
	B3LYP ^{r2}	0,076	18,17	9,81
	CCSD(T) ^{r23}	0,0676	18,32	10,67
PO ⁺	HF ^{r1}	1,578	16,40	5,40
	HF ^{r2}	1,579	16,41	5,40
	B3LYP ^{r1}	1,337	16,85	6,54
	B3LYP ^{r2}	1,337	16,85	6,54
	CCSD(T) ^{r23}	1,2698	17,04	6,91
SiS	HF ^{r1}	0,896	48,74	21,58
	HF ^{r2}	0,897	48,58	21,81
	NHF ^{r29}	0,89568	-	-
AlCl	B3LYP ^{r1}	0,696	50,15	25,18
	B3LYP ^{r2}	0,700	49,94	25,46
	CCSD(T) ^{r20}	0,6099	49,76	26,31
	Experimental	0,68 ^{r8}	-	-
	HF ^{r1}	0,579	53,59	7,72
	HF ^{r2}	0,579	53,58	7,69
	CCSD(T) ^{r20}	-	53,25	11,95
P ₂	HF ^{r1}	0,0	51,06	28,62
	HF ^{r2}	0,0	51,08	28,61
	B3LYP ^{r1}	0,0	50,68	29,01
	B3LYP ^{r2}	0,0	50,73	28,99
	CCSD(T) ^{r24}	0,0	49,20	28,02
HCP	HF ^{r1}	0,146	36,71	16,97
	HF ^{r2}	0,146	36,66	17,05
	B3LYP ^{r1}	0,135	36,61	16,83
	B3LYP ^{r2}	0,135	36,57	16,91
	CCSD(T) ^{r18}	0,158	35,47	16,24
	Experimental	0,153±0,002 ^{r25}	-	-

As geometrias de equilíbrio e os conjuntos de bases usados nos cálculos CC foram obtidos das referências a seguir:

^{r1} Investigação atual, conjunto de base AQZP1.

^{r2} Investigação atual, conjunto de base AQZP (Fantin *et al.*, 2007).

^{r3} Sekino e Bartlett (1993).

^{r4} Newell e Baird (1965).

^{r5} Bridge e Buckingham (1966).

- ^{r6} Extraído de (Fantin *et al.*, 2007), conjunto de base AQZP (Fantin *et al.*, 2007).
- ^{r7} Maroulis (2003).
- ^{r8} Extraído de (Lide, 1994).
- ^{r9} Distribuição de forças do oscilador dipolar (Parker e Pack, 1976).
- ^{r10} Baas e Van den Hout (1979), valor dinâmico em 632,8 nm.
- ^{r11} Estimativa de menor vibração como citado em (Diercksen *et al.*, 1983).
- ^{r12} Maroulis (1998a).
- ^{r13} Valor estático referenciado por Russel e Spackman (1995).
- ^{r14} Valor dinâmico (514,5 nm) por Murphy (1977).
- ^{r15} Zeiss e Meath (1977).
- ^{r16} Maroulis (1994).
- ^{r17} Extraído da compilação da Ref. (Olney *et al.*, 1997).
- ^{r18} Maroulis e Pouchan (1998).
- ^{r19} Referenciado por Spackman (1989).
- ^{r20} Maroulis *et al.*, (2000).
- ^{r21} Extraído da análise de Dougherty e Spackman (1994).
- ^{r22} Dalskov e Sauer (1998).
- ^{r23} Maroulis *et al.*, (1998).
- ^{r24} Maroulis e Xenides (2003).
- ^{r25} Tyler (1964).
- ^{r26} Maroulis (1998b).
- ^{r27} Strey e Mills (1973).
- ^{r28} Lide (1994).
- ^{r29} Müller-Plathe e Laaksonen (1989).

5.5 Hartree-Fock

Na Tabela I, são apresentados os valores HF para os momentos de dipolo das moléculas estudadas aqui. Referência numérica HF (NHF - *Numerical Hartree-Fock*) dos momentos de dipolo elétrico estão disponíveis para os seguintes sistemas diatômicos: CO, HF, SiO, CS, e SiS. Para CO e HF, os resultados NHF de Sundholm *et al.* (1985) são -0,1041 e 0,7555 a.u., calculados com os comprimentos de ligação de 1,128 e 0,917 Å . Os resultados HF/AQZP e AQZP1 estão em muito boa concordância com os valores de NHF. É muito

animador que o momento de dipolo mostre acordo melhor que 1% em ambos os casos. Para SiO e CS, com comprimentos de ligação de 1,5097 e 1,5349 Å, Pyykkö *et al.* (1987) obtiveram, respectivamente, $\mu = 1,4673$ e $0,642637$ a.u., em excelente acordo com os valores HF computados com ambos conjuntos de bases. Finalmente, para SiS, os momentos de dipolo HF/AQZP e NHF (Müller e Laaksonen, 1989) são iguais, e o resultado HF/AQZP1 concorda muito bem com o limite HF.

Fica evidente, da estabilidade dos dados de polarizabilidade de dipolo reportados nas referências (Fantin *et al.*, 2007; Jorge *et al.*, 2007) para H₂, N₂, CO, HF, H₂O, NH₃, HCN, e HCP que nossos melhores valores devem estar muito perto do limite HF para todos as componentes de $\vec{\alpha}$, porque podemos verificar que a maior diferença entre os conjuntos de bases ATZP e AQZP (Fantin *et al.*, 2007) é 0,22 a.u. para a componente α_{xx} do HCP, apenas 0,7% do valor HF mais preciso, 30,98 a.u. (Jorge *et al.*, 2007). Da Tabela I, verificamos que para qualquer molécula estudada aqui, os resultados HF/AQZP1 para $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ estão muito perto dos correspondentes resultados obtidos com o conjunto AQZP, conseqüentemente, ambos conjuntos, podem ser considerados precisos e confiáveis para realização de cálculos de momento de dipolo elétrico estático e polarizabilidade de dipolo.

5.6 Efeitos de correlação eletrônica

Com raras exceções, a inclusão da correlação eletrônica via B3LYP melhora a concordância entre teoria e experimento de qualquer propriedade elétrica estudada (ver, Tabela I). Isto é um indicativo de que os erros encontrados no nível HF são devidos, principalmente, à correlação eletrônica, pois nesse nível, as interações entre os elétrons são consideradas através de um campo médio, e as interações instantâneas entre eles são desprezadas. Outros efeitos tais como o desprezo da correção vibracional de ponto zero (ZPVC - *Zero-Point Vibrational Correction*) e a dispersão nos cálculos teóricos parecem ser menos importantes.

Da Tabela I, pode-se verificar que, exceto para CS, CP, BCl, e AlCl, a correlação eletrônica (presente nos cálculos B3LYP) produz redução da magnitude do momento de dipolo de todas as outras moléculas estudadas neste trabalho. A contribuição da correlação modifica os valores HF de 6,3 a 28,7%. Em particular, para CO, esta diferença (em módulo) é da ordem de 300% (ver Tabela I). Com exceção de P₂ e HCP, a inclusão da correlação eletrônica ao nível da teoria do funcional da densidade B3LYP aumenta a polarizabilidade média entre 0,6 e 18,6%. Resultados semelhantes para μ e $\bar{\alpha}$ foram obtidos por Campos e Jorge (2009) para o benzeno, a piridina, as cinco bases de ácidos nucleicos comuns, e três bases relacionadas. Por outro lado, o efeito da correlação eletrônica pode aumentar ou diminuir significativamente a

polarizabilidade anisotrópica (234% para H₂O e 400% para NH₃, respectivamente).

Os resultados B3LYP/AQZP e AQZP1 para μ são consistentes com dados experimentais. Recordamos que um erro de cerca de 0,07 a.u. é típico em tais cálculos, mas onde o momento de dipolo é pequeno, o erro percentual pode ser grande. Exemplos são CO e HCP, cujos erros são 26 e 13%, respectivamente. Enquanto que para monóxido de carbono os momentos experimentais e B3LYP têm a mesma polaridade C⁻O⁺, ambos os resultados HF apresentados na Tabela I dão polaridades incorretas, C⁺O⁻. Este resultado não é surpreendente, porque é conhecido que o momento de dipolo do monóxido de carbono tem sinal errado ao nível HF, e que isto é corrigido apenas se uma quantidade adequada de correlação eletrônica é incluída. Resultado similar foi obtido para CCl⁺ (ver, Tabela I). Dessa forma, dos nossos resultados podemos concluir que o funcional B3LYP junto com um conjunto de bases aumentado apropriado de qualidade de quádrupla zeta de valência pode ser considerado preciso e confiável para computação de momentos de dipolo elétrico maiores que 0,2 a.u..

Uma comparação dos cálculos CC com o atual mostra uma tendência interessante. Com exceções raras, os momentos de dipolo B3LYP se assemelham aos correspondentes obtidos com métodos *ab initio*, sendo a maior diferença ~ 0,09 a.u. para SiS. Além disso, podemos verificar que os resultados

B3LYP estão em geral mais perto dos dados experimentais do que os obtidos com CC.

Além do mais, os MAD entre os momentos de dipolo B3LYP/AQZP e AQZP1 em relação aos correspondentes dados experimentais são iguais a 0,015 a.u. Em relação aos valores CCSD(T), estas divergências crescem para 0,032 e 0,031 a.u., respectivamente. Então, em média, a concordância entre momentos de dipolo B3LYP e experimentais é boa. Pode ser visto que embora os cálculos CCSD(T) estejam em bom acordo com os resultados experimentais, (MAD sendo 0,018), o funcional híbrido junto com AQZP ou AQZP1 aparenta estar ainda mais perto (MAD sendo 0,012). Como nós não encontramos valores CC de μ para PH_3 e PN na literatura, estes compostos não foram incluídos nos cálculos do MAD.

É bem conhecido que os cálculos HF sempre subestimam a polarizabilidade de dipolo estática média e muitos dos funcionais DFT puros a superestimam. É lógico pensar que um método híbrido, que mistura parte da troca HF no cálculo DFT, será melhor que ambos. Os resultados na Tabela I dão crédito a isto: o método HF subestima $\bar{\alpha}$ (a única exceção sendo HCN calculado com AQZP1). O funcional híbrido está em melhor acordo com os dados experimentais do que o HF. Na maioria dos casos, a diferença entre as magnitudes de $\bar{\alpha}$ B3LYP/AQZP e AQZP1 é pequena e os MADs em relação aos valores experimentais (CCSD(T)) das polarizabilidades de dipolo médias AQZP e AQZP1 são

respectivamente 0,275 (0,433) e 0,298 (0,514) a.u. ao nível B3LYP. Estes números mostram que a melhor concordância com os resultados experimentais e CCSD(T) foi, em média, obtida com o conjunto de base AQZP. O método CCSD(T) produziu a melhor concordância com o experimento (MAD sendo 0,269 a.u.). Estes resultados mostram que o modelo B3LYP/AQZP produz resultados para as polarizabilidades de dipolo estáticos, que são quase tão bons quanto os produzidos por métodos *ab initio* padrão. Verificação similar foi previamente feita por Van Caillie e Amos (1998) comparando os resultados B3LYP e CCSDLR com dados experimentais encontrados na compilação de Olney *et al.* (1997), com os dados da distribuição de forças do oscilador dipolar de Meath *et al.* (ver por exemplo, Zeiss *et al.*,1977; Jhanwar *et al.*,1981) sendo escolhidos onde possível. Contudo, note-se que os cálculos são para as geometrias de equilíbrio, e cálculos de média vibracionais normalmente aumentam $\bar{\alpha}$, então, se isto fosse incluído, a concordância seria pior na maioria dos casos para cálculos B3LYP, como estes ainda tendem a superestimar ligeiramente $\bar{\alpha}$ (ver Tabela I). Em contraste, os resultados CC subestimam $\bar{\alpha}$ para a maioria das moléculas (ver, Tabela I), assim, a inclusão do cálculo da média vibracional poderia melhorar ainda mais estes valores. Consequentemente, métodos DFT estão se aproximando dos métodos *ab initio* convencionais em termos de precisão, mas ainda não os têm ultrapassado, embora eles sejam superiores em termos de custo computacional. A tendência é de melhorar na precisão com a evolução dos funcionais da DFT. A característica

chave necessária é a melhor descrição do potencial de longo alcance (Van Caillie e Amos, 1998).

A anisotropia da polarizabilidade estática também está apresentada na Tabela I. Dados experimentais são escassos e menos confiáveis do que suas correspondentes propriedades isotrópicas. Os valores experimentais foram extraídos das referências (Bridge e Buckingham, 1966; Baas e Van den Hout, 1979; Diercksen *et al.*, 1983; Murphy, 1977; Dougherty e Spackman, 1994). Assim como para as polarizabilidades isotrópicas, o funcional B3LYP é usado para calcular as polarizabilidades anisotrópicas usando os conjuntos de bases AQZP e AQZP1. Como mencionado anteriormente, os valores B3LYP para $\Delta\alpha$ são superiores aos obtidos usando HF, e geralmente não muito diferentes dos resultados CCSD(T). Exceto para HF e H₂O, onde os valores $\Delta\alpha$ são pequenos, a escolha do conjunto de bases não é importante. Além disso, os MADs entre as anisotropias B3LYP/AQZP e AQZP1 e os correspondentes valores experimentais (CCSD(T)) são 0,190 (0,600) e 0,219 (0,668) a.u., respectivamente. Dessa forma, pela análise dos MADs em relação aos dados experimentais, o conjunto AQZP mostrou-se ligeiramente mais preciso que o AQZP1 e que o CCSD(T) (MAD de 0,197) no cálculo desta propriedade.

Na sequência, somente os resultados AQZP1 foram usados para analisar algumas peculiaridades das polarizabilidades, porque resultados similares foram obtidos com AQZP.

No nível B3LYP/AQZP1, comparando a polarizabilidade de dipolo $\alpha_{\alpha\beta}$ de CO até CS e de SiO até SiS, notamos que CO e SiO são consideravelmente menos anisotrópicos que CS e SiS. A substituição de C por Si ou O por S impõe uma grande mudança em ambas as componentes da polarizabilidade. Em resumo,

$$\text{CO, } \bar{\alpha} = 13,25 \text{ a.u. e } \Delta\alpha = 3,37 \text{ a.u.,}$$

$$\text{SiO, } \bar{\alpha} = 29,87 \text{ a.u. e } \Delta\alpha = 6,63 \text{ a.u.,}$$

$$\text{CS, } \bar{\alpha} = 28,88 \text{ a.u. e } \Delta\alpha = 13,90 \text{ a.u.,}$$

$$\text{SiS, } \bar{\alpha} = 50,15 \text{ a.u. e } \Delta\alpha = 25,18 \text{ a.u..}$$

O estudo de uma série de moléculas isoeletrônicas ajuda a sistematizar vários aspectos da evolução das propriedades moleculares com o tamanho do átomo. Nas Tabelas II e III mostramos a polarizabilidade de dipolo média e a correspondente anisotropia de algumas moléculas diatômicas com 22 e 30 elétrons avaliadas com o modelo B3LYP/AQZP1. Em geral, em uma série isoeletrônica espera-se que sistemas aniônicos sejam mais polarizáveis que moléculas neutras e as últimas mais polarizáveis que os cátions. Isto é menos simples quando se comparam sistemas isoeletrônicos não carregados. Parece uma escolha natural associar a evolução dos invariantes da polarizabilidade com a mudança em Z_A e Z_B para moléculas diatômicas AB não carregadas. Na Ref. Maroulis *et al.* (2000), a média geométrica $(Z_A Z_B)^{1/2}$ foi usada para parametrizar a mudança em $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$. A média geométrica cresce na ordem

BCl→CS→PN→SiO para as moléculas diatômicas não carregadas com 22 elétrons e na ordem AlCl→SiS→P₂ para as de 30 elétrons. Na primeira série nenhum padrão para $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ é visível na sequência das quatro moléculas. Na segunda, a $\Delta\alpha$ cresce, mas não há nenhum padrão para $\bar{\alpha}$. É importante notar que ambos os modelos B3LYP/AQZP e AQZP1 deram $\bar{\alpha}$ (P₂) ligeiramente maior (~1%) que $\bar{\alpha}$ (SiS), enquanto o oposto acontece no nível CCSD(T) (ver Ref. Maroulis *et al.*, 2000). Nós recordamos que nos cálculos *ab initio* foram usadas bases de tamanho diferentes para SiS e P₂. Assim, neste caso específico, nossos resultados parecem ser mais confiáveis.

Os cálculos B3LYP/AQZP1 mostraram que as polarizabilidades de dipolo médias dos hidretos da primeira fila (CH₄, NH₃, H₂O, e HF) e da segunda fila (SiH₄, PH₃, H₂S, e HCl) apresenta um declínio regular com o aumento do número atômico do átomo ligado ao hidrogênio (ver, Tabela IV e figuras 1 e 2). Tendência similar foi observada por Liu e Dykstra (1987) estudando hidretos da primeira fila ao nível HF. As polarizabilidades de dipolo médias para hidretos contendo átomos das duas primeiras filas ou um da primeira e um da segunda fila também revelam um interessante padrão. A polarizabilidade de uma molécula ABH_n pode ser estimada (com incerteza de aproximadamente 15%) pela soma da polarizabilidade média do A-hidreto e do B-hidreto, diminuída por 6 a.u. se A e B são duplamente ligados e 12 a.u. se A e B são triplamente ligados [Liu e Dykstra (1987)]. Isto é um tipo de aditividade de polarizabilidade. Por

exemplo, a polarizabilidade média do HCN (HCP) calculada com a aproximação B3LYP/AQZP1, 17,28 (36,61) a.u., é bem aproximada pela soma da polarizabilidade média igualmente calculada do CH₄, 16,93 a.u., e do NH₃ (PH₃), 14,59 (31,20) a.u., menos 12 a.u. devida a tripla ligação, e este valor é 19,52 (36,13) a.u..

Tabela II - Polarizabilidade elétrica (em a.u.) para alguns cálculos de moléculas diatômicas de 22 elétrons com o método B3LYP/AQZP1.

Propriedade	CP ⁻	BCl	SiO	CS	PN	CCl ⁺	PO ⁺
$\bar{\alpha}$	65,91	33,62	29,87	28,88	28,62	18,17	16,85
$\Delta\alpha$	32,90	11,25	6,63	13,90	12,59	9,81	6,54

Tabela III - Polarizabilidade elétrica (em a.u.) para alguns cálculos de moléculas diatômicas de 30 elétrons com o método B3LYP/AQZP1.

Propriedade	AlCl	SiS	P ₂
$\bar{\alpha}$	53,89	50,15	50,68
$\Delta\alpha$	13,64	25,18	29,01

Tabela IV - Polarizabilidade de dipolo média (em a.u.) para alguns hidretos da primeira e segunda filas.

Hidretos da primeira fila	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
$\bar{\alpha}$	16,93	14,59	9,89	5,81
Hidretos da segunda fila	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
$\bar{\alpha}$	31,97	31,20	25,23	17,92

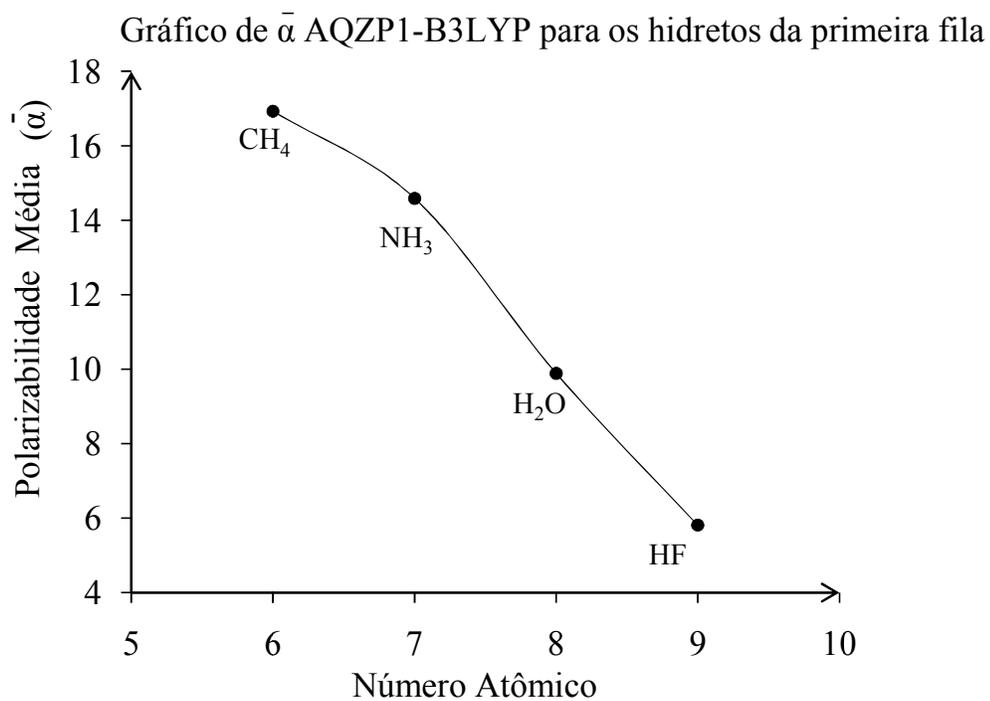


Figura 1

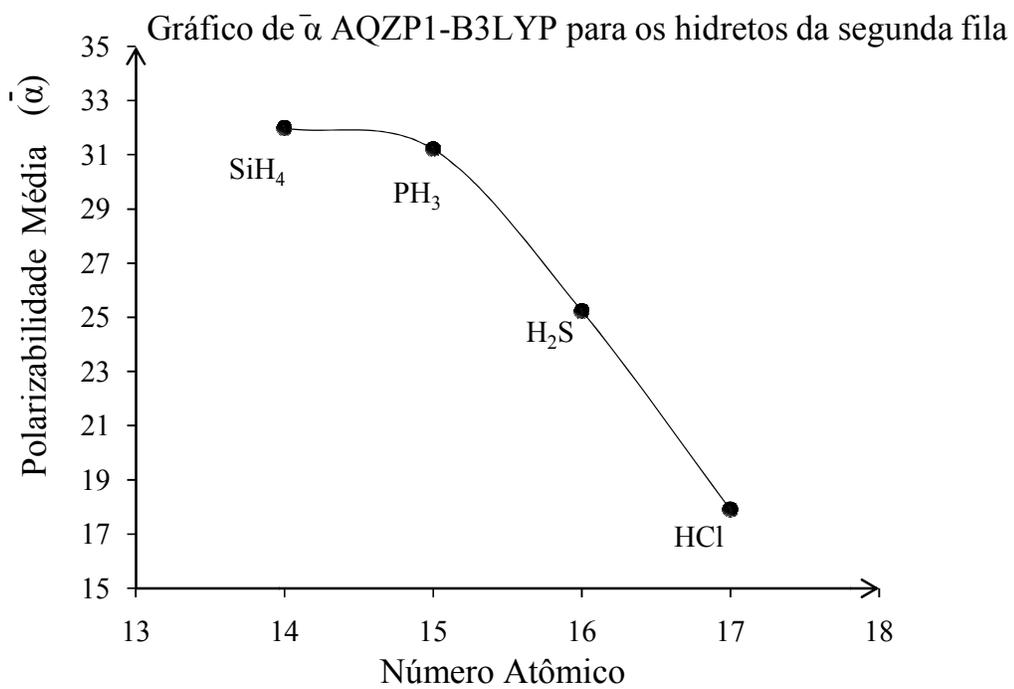


Figura 2

CAPÍTULO 6

Conclusão

Neste trabalho, geramos um conjunto de bases AQZP1 para os átomos de H-Ar. O AQZP1 foi gerado a partir do conjunto QZP (Barbieri *et al.*, 2006) pela adição de uma função difusa para cada simetria existente (s, p, ..., g), então, ao nível de teoria UHF ou UMP2, os expoentes de tais funções foram escolhidos na tentativa de maximizarmos a polarizabilidade de dipolo média.

Concluimos que os valores B3LYP de μ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ calculados neste trabalho com o conjunto de bases AQZP estão em média em melhor concordância com os valores experimentais e CC que os calculados com o conjunto AQZP1. Recordamos que os procedimentos usados para gerar estes conjuntos de bases foram diferentes, particularmente para as funções difusas, que para o último conjunto foram escolhidas para maximizar a polarizabilidade de dipolo média. Sabemos que os conjuntos de bases aumentados, cujas funções difusas são obtidos através de otimização de energia para ânions, podem ser usados para calcular quaisquer propriedades que dependam de uma boa descrição da função de onda longe dos núcleos, especificamente: afinidade eletrônica, afinidade de próton, propriedades elétricas, rotação óptica, e ligação de hidrogênio (ver Refs. Canal Neto *et al.*, 2005; Fantin *et al.*, 2007; Canal Neto e Jorge, 2007a; Canal Neto e Jorge, 2007b). Conforme resultados apresentados neste trabalho, o conjunto AQZP1 se mostra apropriado para cálculos de propriedades elétricas, apresentando resultados semelhantes aos dos conjuntos AQZP. O funcional híbrido B3LYP é melhor que CC, não só para a predição das anisotropias da

polarizabilidade de dipolo estática, mas também para a predição do momento de dipolo elétrico. Uma nota de cautela é requerida, pois os cálculos apresentados não incluem os efeitos de correção vibracionais, mas ao invés disso, são para a geometria de equilíbrio. Dessa forma, as propriedades calculadas não são estritamente as mesmas quantidades que as experimentais. Os efeitos que surgem da ZPVC foram investigados em uma variedade dos artigos (ver, por exemplo, Maroulis *et al.*, 1998; Maroulis, 1998b; Maroulis *et al.*, 2000). A ZPVC depende das moléculas e a contribuição para a anisotropia estática varia de menos que 0,1 a.u. para N₂, CS, e SiS até para aproximadamente 0,3 a.u. para H₂O e SiO. Para o momento de dipolo elétrico isto é ainda menor, na ordem de 0,003 a.u. para CS, SiO, e SiS (Maroulis *et al.*, 1998). Houve muito pouca investigação do efeito da correção de ponto zero na polarizabilidade dinâmica, mas isto é presumidamente de magnitude similar. O efeito vibracional de ponto zero sempre é positivo (para a anisotropia da polarizabilidade do dipolo) e assim os valores calculados na geometria de equilíbrio devem subestimar ligeiramente a polarizabilidade. Os resultados CC mostrados na Tabela I não incluem qualquer ZPVC, então é razoável concluir que os dois métodos são pelo menos de precisão semelhante. Os resultados DFT presentes são, dessa forma, precisos o suficiente para que o maior erro agora surja da correção vibracional, e esta deverá ser incluída em estudos futuros.

Em média, as polarizabilidades de dipolo média CC estão em melhor concordância com os dados experimentais do que as B3LYP.

Em resumo, o conjunto de bases AQZP1 apresentado neste trabalho (Arruda *et al.*, 2009), para cálculos de propriedades elétricas, se mostra tão bom quanto o conjunto AQZP gerado por Fantin *et al.* (2007), embora este último seja ligeiramente mais preciso. Tais conjuntos de bases, associados ao B3LYP, constituem um procedimento de baixo custo computacional que podem ser usados para prever momentos de dipolo e polarizabilidades de dipolo, confiáveis e precisos para sistemas moleculares.

Referências Bibliográficas

- Almlöf, J. e Taylor, P. R., *Advances in Quantum Chemistry*, **22**, 301, 1991.
- Arruda, P. M.; Canal Neto, A.; Jorge, F. E., *International Journal of Quantum Chemistry*, **109**, 1189, 2009.
- Atkins, P. W. e Friedman, R. S., *Molecular Quantum Mechanics*, 3ed. New York: Oxford University Press, 1997.
- Baas, F. e Van Den Hout, K. D., *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, **95**, 597, 1979.
- Barbieri, P. L.; Fantin, P. A.; Jorge, F. E., *Molecular Physics*, **104**, 2945, 2006.
- Bardo, R. D. e Ruedenberg, K., *Journal of Chemical Physics*, **59**, 5956, 1973.
- Bardo, R. D. e Ruedenberg, K., *Journal of Chemical Physics*, **60**, 918, 1974.
- Barreto, M. T.; Muniz, E. P.; Jorge, F. E.; Centoducatte, R.; *Brazilian Journal of Physics*, **35**, 965, 2005a.
- Barreto, M. T.; Muniz, E. P.; Jorge, F. E.; Cunha, A. G., *Theoretical Chemistry Accounts*, **113**, 69, 2005b.
- Becke, A. D., *Journal of Chemical Physics*, **98**, 5648, 1993.
- Binkley, J. S. e Pople, J.A., *Journal of the American Chemical Society*, **102**, 939, 1980.
- Bogaard, M. P. e Orr, B. J., *International Review of Science, Physical Chemistry*, London: Butterworth, v. 2, p. 149, 1975.

- Bogaard, M. P.; Buckingham, A. D.; Corfield, M. G.; Dunmur, D. A.; White, A. H., *Chemical Physics Letters*, **12**, 558, 1972.
- Borman, S., *Chemical and Engineering News*, **22**, 91, 1990.
- Boys, S. F., *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, **200**, 542, 1950.
- Bransden, B. H. e Joachain, C. J., *Physics of Atoms and Molecules*, 1 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1983.
- Bridge, N. J. e Buckingham, A. D., *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, **295**, 334, 1966.
- Buckingham, A. D. e Disch, R. L., *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, **273**, 275, 1963.
- Buckingham, A. D. e Orr, B. J., *Transactions of the Faraday Society*, **65**, 673, 1969
- Buckingham, A. D., *Advances in Chemical Physics*, **12**, 107, 1967.
- Buckingham, A. D.; Prichard, W. H.; Whiffen, D. H., *Transactions of the Faraday Society*, **63**, 1057, 1967.
- Cade, P. E. e Huo, W. M., *Journal of Chemical Physics*, **47**, 614, 1967.
- Camiletti, G. G.; Canal Neto, A.; Jorge, F. E; Machado S. F., *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **910**, 122, 2009.
- Camiletti, G. G.; Machado, S. F.; F. E. Jorge, *Journal of Computational Chemistry*, **29**, 2434, 2008.

- Campos, C. T. e Jorge, F. E., *International Journal of Quantum Chemistry*, **109**, 285, 2009.
- Canal Neto, A. e Jorge, F. E., *Chinese Physics Letters*, **24**, 1207, 2007a.
- Canal Neto, A. e Jorge, F. E., *Chirality*, **19**, 67, 2007b.
- Canal Neto, A.; Jorge, F. E.; Centoducatte, R., *International Journal of Quantum Chemistry*, **90**, 244, 2002a.
- Canal Neto, A.; Jorge, F. E.; de Castro, M., *International Journal of Quantum Chemistry*, **88**, 252, 2002b.
- Canal Neto, A.; Muniz, E. P.; Centoducatte, R.; Jorge, F. E., *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **718**, 219, 2005.
- Centoducatte, R.; Jorge, F. E.; de Castro, E. V. R., *International Journal of Quantum Chemistry*, **82**, 126, 2001a.
- Centoducatte, R.; Jorge, F. E.; Peixoto, L. T., *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, **539**, 35, 2001b.
- Centoducatte, R.; de Castro, E. V. R.; Jorge, F. E., *Canadian Journal of Chemistry*, **79**, 121, 2001c.
- Centoducatte, R.; Muniz, E. P.; Jorge, F. E.; Barreto, M. T., *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **680**, 143, 2004.
- Chattopadhyay, P.; Dreizler, R. M.; Trsic, M., *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **14**, 3849, 1981.

- Christiansen, P. A. e McCullough, E. A., *Chemical Physics Letters*, **55**, 439, 1978.
- Clementi, E. e Roetti, C., *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **14**, 177, 1974.
- Custodio, R. e Goddard, J. D., *Journal of Molecular Structure*, **281**, 75, 1993.
- Custodio, R.; Goddard, J. D.; Giordan, M.; Morgon, N. H., *Canadian Journal of Chemistry*, **70**, 580, 1992b.
- Custodio, R.; Goddard, J. D.; Giordan, M.; Morgon, N. H., *International Journal of Quantum Chemistry*, **42**, 411, 1992a.
- Da Costa, H. F. M.; Trsic, M.; Mohallem, J. R., *Molecular Physics*, **62**, 91, 1987.
- Da Silva, A. B. F.; da Costa, H. F. M.; Trsic, M., *Molecular Physics*, **68**, 433, 1989.
- Da Silva, A. B. F.; Malli, G. L.; Ishikawa, Y., *Canadian Journal of Chemistry*, **71**, 1713, 1993b.
- Da Silva, A. B. F.; Malli, G. L.; Ishikawa, Y., *Chemical Physics Letters*, **203**, 201, 1993a.
- Dalskov, E. K. e Sauer, S. P. A., *Journal of Physical Chemistry Part A*, **102**, 5269, 1998.
- De Castro, E. V. R. e Jorge, F. E., *Journal of Chemical Physics*, **108**, 5225, 1998.

- De Castro, E. V. R. e Jorge, F. E., *The Journal of Chemical Physics*, **108**, 5225, 1998.
- De Castro, E. V. R.; Jorge, F. E.; Pinheiro, J. C., *Chemical Physics*, **243**, 1, 1999.
- Diercksen, G. H. F. e Wilson, S., *Methods in Computational Molecular Physics*, Dordrecht Reidel Publishing Company, 1983.
- Diercksen, G. H. F.; Kello, V.; Ross, B. O.; Sadlej, A., *Journal of Chemical Physics*, **77**, 93, 1983.
- Dougherty, J. e Spackman, M. A., *Molecular Physics*, **82**, 193, 1994.
- Dunning Jr, T. H., *The Journal of Chemical Physics*, **90**, 1007, 1989.
- Dunning, T. H., *Journal of Chemical Physics*, **55**, 716, 1971.
- Dykstra, C. E., *Ab Initio Calculation of the Structures and Properties of Molecules*; New York: Elsevier, 1988; Cap. 7 e suas referências.
- Fantin, P. A.; Barbieri, P. L.; Canal Neto, A.; Jorge, F. E., *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **810**, 103, 2007.
- Fock, V. A., *Zeitschrift für Physik*, **61**, 126, 1930.
- Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A., *Journal of Chemical Physics*, **77**, 3654, 1982.
- Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S., *The Journal of Chemical Physics*, **80**, 3265, 1984.

- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision A. 1*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, 2003.
- Griffin, J. J. e Wheller, J. A., *Physical Review*, **108**, 311, 1957.
- Hartree, D. R., *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **24**, 89, 1928.
- Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A., *Journal of Chemical Physics*, **56**, 2257, 1972.

- Hehre, W. J.; Stewart R. F.; Pople, J. A., *Journal of Chemical Physics*, **51**, 2657, 1969.
- Helgaker, T.; Klopper, W.; Koch, H.; Noga, J., *Journal of Chemical Physics*, **106**, 9639, 1997.
- Hill, D. L. e Wheeler, J. A., *Physical Review*, **89**, 1102, 1953.
- Hohenberg, P. e Kohn, W., *Physical Review B*, **136**, 864, 1964.
- Hohm, U., *Chemical Physics Letters*, **183**, 304, 1991.
- Huiszoon, C., *Molecular Physics*, **58**, 865, 1986.
- Huzinaga, S. e Klobukowski, M., *Chemical Physics Letters*, **120**, 509, 1985.
- Huzinaga, S.; Klobukowski, M.; Tatewski, H., *Canadian Journal of Chemistry*, **63**, 1812, 1985.
- Ishikawa, Y. e Quiney, H. M., *International Journal of Quantum Chemistry Symposium*, **21**, 523, 1987.
- Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, 2 ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- Jhanwar, B. L.; Meath, W. J.; McDonald, J. C. F., *Canadian Journal of Physics*, **59** 185, 1981.
- Jorge, F. E. e Aboul Hosn, H. M., *Chemical Physics*, **264**, 255, 2001.
- Jorge, F. E. e Barros, C. L., *Computers and Chemistry*, **26**, 387, 2002.
- Jorge, F. E. e de Castro, E. V. R., *Chemical Physics Letters*, **302**, 454, 1999.
- Jorge, F. E. e Franco, M. L., *Chemical Physics*, **253**, 21, 2000.

- Jorge, F. E. e Martins, R. F., *Chemical Physics*, **233**, 1, 1998.
- Jorge, F. E. e Muniz, E. P., *International Journal of Quantum Chemistry*, **71**, 307, 1999.
- Jorge, F. E.; Centoducatte, R.; de Castro, E. V. R., *Theoretical Chemistry Accounts*, **103**, 477, 2000.
- Jorge, F. E.; de Castro, E. V. R.; da Silva, A. B. F., *Chemical Physics*, **216**, 317, 1997a.
- Jorge, F. E.; de Castro, E. V. R.; da Silva, A. B. F., *Journal of Computational Chemistry*, **18**, 1565, 1997b.
- Jorge, F. E.; Fantin, P. A.; Barbieri, P. L.; Canal Neto, A., *Chemical Physics Research Trends*, New York: Nova Science Publishers, Inc., v. 252, p. 319, 2007.
- Jorge, F. E.; Librelon, P. R.; Canal Neto, A., *Journal of Computational Chemistry*, **19**, 858, 1998.
- Jorge, F. E.; Sagrillo, P. S.; de Oliveira, A. R., *Chemical Physics Letters*, **432**, 558, 2006.
- Jorge, F. E. e Fantin, P. A., *Chemical Physics*, **249**, 105, 1999.
- Karamanis, P. e Maroulis, G., *International Journal of Quantum Chemistry*, **90**, 483, 2002.
- Kellö, V. e Sadlej, A. J., *Theoretica Chimica Acta*, **91**, 353, 1995.

- Kendall, R. A.; Dunning Jr, T. H.; Harrison, R. J., *Journal of Chemical Physics*, **96**, 6796, 1992.
- Klopper, W. e Kutzelnigg, W., *Journal of Molecular Structure*, **135**, 339, 1986.
- Kohn, W. e Sham, L. J., *Physical Review A*, **140**, 1133, 1965.
- Kollmar, H., *Journal of the American Chemical Society*, **100**, 2665, 1978.
- Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J.A., *Journal of Chemical Physics*, **72**, 650, 1980.
- Kutzelnigg, W. e Morgan III, J. D., *Journal of Chemical Physics*, **96**, 4484, 1992.
- Laskowski, B.; Diamond, J.; Waleh, A.; Hudson, B., *Journal of Chemical Physics*, **69**, 5222, 1978.
- Lathouwers, L., *Physical Review A*, **18**, 2150, 1978.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Physical Review B*, **37**, 785, 1988.
- Levine, I. N., *Quantum Chemistry*, 5 ed. New York: Prentice Hall, 2000.
- Librelon, P. R. e Jorge, F. E., *International Journal of Quantum Chemistry*, **95**, 190, 2003.
- Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; London: CRC Press, 1994.
- Liu, S. Y. e Dykstra, C. E., *Journal of Chemical Physics*, **91**, 1749, 1987.
- Maroulis, G. e Bishop, D. M., *Chemical Physics Letters*, **114**, 182, 1985.

- Maroulis, G. e Pouchan, C., *Physical Review A*, **57**, 2440, 1998.
- Maroulis, G. e Xenides, D., *Journal of Physical Chemistry A*, **107**, 712, 2003.
- Maroulis, G., *Journal of Chemical Physics*, **118**, 2673, 2003.
- Maroulis, G., *Chemical Physics Letters*, **226**, 420, 1994.
- Maroulis, G., *Chemical Physics Letters*, **289**, 403, 1998a.
- Maroulis, G., *The Journal of Chemical Physics*, **108**, 5432, 1998b.
- Maroulis, G.; Makris, C.; Erens, R., *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **424**, 257, 1998.
- Maroulis, G.; Makris, C.; Xenides, D.; Karamanis, P., *Molecular Physics*, **98**, 481, 2000.
- Mohallem, J. R. e Trsic, M., *Journal of Chemical Physics*, **86**, 5043, 1987.
- Mohallem, J. R.; Dreizler, R. M.; Trsic, M., *International Journal of Quantum Chemistry*, **20**, 45, 1986.
- Møller, C. e Plesset, M. S., *Physical Review*, **46**, 618, 1934.
- Morgan, N. H.; Custodio, R.; Mohallem, J. R., *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **394**, 95, 1997.
- Müller-Plathe, F. e Laaksonen, L., *Chemical Physics Letters*, **160**, 175, 1989.
- Muniz, E. P. e Jorge, F. E., *International Journal of Quantum Chemistry*, **106**, 943, 2006.
- Murphy, W. F., *Journal of Chemical Physics*, **67**, 5877, 1977.
- Newell, A. C. e Baird, R. C., *Journal of Applied Physics*, **36**, 3751, 1965.

- Newton, M. D.; Lathan, W. A.; Hehre, W. J.; Pople, J. A., *Journal of Chemical Physics*, **52**, 4064, 1970.
- Ogurtsov, I. Y.; Balan, I.; Munteanu, G., *International Journal of Quantum Chemistry*, **106**, 1413, 2006.
- Oliveira, P. J. P. e Jorge, F. E., *Chemical Physics Letters*, **463**, 235, 2008.
- Olney, T. N.; Cann, N. M.; Cooper, G.; Brion, C. E., *Chemical Physics*, **223**, 59, 1997.
- Parker, G. A. e Pack, R. T., *Journal of Chemical Physics*, **64**, 2010, 1976.
- Pinheiro, J. C.; da Silva, A. B. F.; Trsic, M., *International Journal of Quantum Chemistry*, **63**, 927, 1997b.
- Pinheiro, J. C.; da Silva, A. B. F.; Trsic, M., *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **394**, 107, 1997a.
- Pinheiro, J. C.; Jorge, F. E.; de Castro, E. V. R., *International Journal of Quantum Chemistry*, **78**, 15, 2000.
- Pinheiro, J. C.; Jorge, F. E.; de Castro, E. V. R., *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **491**, 81, 1999.
- Pires, J. M. e Jorge, F. E., *Chinese Journal Of Physics*, **44**, 11, 2006.
- Pires, J. M. e Jorge, F. E., *International Journal of Quantum Chemistry*, **95**, 144, 2003.
- Pyykkö, P.; Diercksen, G. H. F.; Müller-Plathe, F.; Laaksonen, L., *Chemical Physics Letters*, **134**, 575, 1987.

- Raffenetti, R. C. e Ruedenberg, K., *Journal of Chemical Physics*, **59**, 5978, 1973.
- Raffenetti, R. C., *Journal of Chemical Physics*, **58**, 4452, 1973a.
- Raffenetti, R. C., *Journal of Chemical Physics*, **58**, 5936, 1973b.
- Reeves, C. M., *Journal of Chemical Physics*, **39**, 1, 1963.
- Roothaan, C. C. J., *Reviews of modern physics*, **23**, 69, 1951.
- Ruedenberg, K.; Raffenetti, R. C.; Bardo, R. D., *Energy, Structure, and Reactivity. Proceedings of the 1972 Boulder Seminar Research Conference on Theoretical Chemistry*, New York: Wiley, 1973.
- Russell, A. J.; Spackman, M. A., *Molecular Physics*, **84**, 1239, 1995.
- Savedra, R. M. L.; Pinheiro J. C.; Treu Filho, O.; Kondo, R. T., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **587**, 9, 2002.
- Schmidt, M.W. e Ruedenberg, K., *Journal of Chemical Physics*, **71**, 3951, 1979.
- Sekino, H. e Bartlett, R. J., *The Journal of Chemical Physics*, **98**, 3022, 1993.
- Shavitt, I., *Methods of Electronic Structure Theory*, New York: Plenum, p. 243, 1977.
- Shelton, D. P. e Rice, J. E. *Chem. Rev.*, **94**, 3, 1994.
- Shelton, D. P., *Physical Review. A*, **42**, 2578, 1990.
- Silver, D. M. e Nieuwpoort, W. C., *Chemical Physics Letters*, **57**, 421, 1978.

- Silver, J. C., Wilson, S., Nieuwpoort, W. C., *International Journal of Quantum Chemistry*, **14**, 635, 1978.
- Slater, J. C. *Physical Review*, **35**, 210, 1930.
- Spackman, M. A., *Journal of Chemical Physics*, **93**, 7594, 1989.
- Strey, G. e Mills, I. M., *Molecular Physics*, **26**, 129, 1973.
- Sundholm, D.; Pyykkö, P.; Laaksonen, L., *Molecular Physics*, **56**, 1411, 1985.
- Szabo, A. e Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry*, New York: Dover Publications, 1996.
- Tatewaki, H. e Huzinaga, S., *Journal of Computational Chemistry*, **1**, 205, 1980.
- Thakkar, A. J. e Smith Jr, V. H., *Physical Review A*, **15**, 1, 1977.
- Tostes, J. G. R. e Piza, A. F. R. T., *Physical Review A*, **28**, 538, 1983.
- Treu Filho, O.; Pinheiro, J. C.; Kondo, R. T.; Marques, R. F. C.; Paiva-Santos, C. O.; Davolos, M. R. e Jafelicci Jr. M., *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **629**, 21, 2003.
- Treu Filho, O.; Pinheiro, J. C.; Kondo, R. T., *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **716**, 89, 2005.
- Tyler, J. K., *The Journal of Chemical Physics*, **40**, 1170, 1964.
- Van Caillie, C. e Amos, R. D., *Chemical Physics Letters*, **291**, 71, 1998.

- Vianna, J. D. M., Fazzio, A., Canuto, S., *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- Werner, H. J. e Meyer, W., *Molecular Physics*, **31**, 855, 1976.
- Wilson, A. K. e Dunning Jr., T. H., *Journal of Chemical Physics*, **106**, 8718, 1997.
- Wilson, A. K.; Mourik, T. van; Dunning Jr, T. H., *Journal of Molecular Structure*, **388**, 339, 1996.
- Wilson, S. e Silver, D. M., *Chemical Physics Letters*, **63**, 367, 1979.
- Wong, C. W., *Nuclear Physics A*, **147**, 545, 1970.
- Woon, D. E. e Dunning Jr., T. H., *The Journal of Chemical Physics*, **103**, 4572, 1995.
- Woon, D. E. e Dunning Jr., T. H., *The Journal of Chemical Physics*, **98**, 1358, 1993.
- Zeiss, G. D. e Meath, W. J., *Molecular Physics*, **33**, 1155, 1977.
- Zeiss, G. D.; Meath, W. J.; McDonald, J. C. F.; Dawson, D. J., *Canadian Journal of Physics*, **55**, 2080, 1977.
- Ziegler, T., *Chemical Reviews*, **91**, 651, 1991.