

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

PAULO JOSÉ PEREIRA DE OLIVEIRA

**CONJUNTOS DE BASES GAUSSIANAS PARA OS ÁTOMOS DE H ATÉ Ar:
APLICAÇÕES EM CÁLCULOS HF, MP2 E DFT DE PROPRIEDADES
ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS MOLECULARES**

VITÓRIA-ES

2010

PAULO JOSÉ PEREIRA DE OLIVEIRA

**CONJUNTOS DE BASES GAUSSIANAS PARA OS ÁTOMOS DE H ATÉ Ar:
APLICAÇÕES EM CÁLCULOS HF, MP2 E DFT DE PROPRIEDADES
ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS MOLECULARES**

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

Orientador: Prof. Dr. Francisco Elias Jorge

VITÓRIA-ES

2010

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

Oliveira, Paulo José Pereira de, 1981-
O48c Conjuntos de bases gaussianas para os átomos de H até Ar :
aplicações em cálculos HF, MP2 E DFT de propriedades elétricas
e magnéticas moleculares / Paulo José Pereira de Oliveira. –
2010.
114 f.

Orientador: Francisco Elias Jorge.
Tese (doutorado) – Universidade Federal do Espírito Santo,
Centro de Ciências Exatas.

1. Química quântica. 2. Conjuntos de bases gaussianas
(Mecânica quântica). 3. Orbitais atômicos. 4. Blindagem
magnética. I. Jorge, Francisco Elias. II. Universidade Federal do
Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 53



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

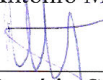
“Conjuntos de Bases Gaussianas para os Átomos de H até Ar: Aplicações em Cálculos HF, MP2 e DFT de Propriedades Elétricas e Magnéticas Moleculares”

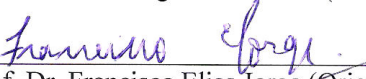
Paulo José Pereira de Oliveira

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

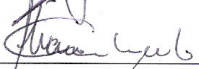
Aprovada por:


Prof. Dr. Pedro Antonio Muniz Vazquez (UNICAMP)


Prof. Dr. Rogério Custódio (UNICAMP)


Prof. Dr. Francisco Elias Jorge (Orientador UFES)


Prof. Dr. Valdemar Lacerda Junior (DQ/UFES)


Prof. Dr. Alvaro Cunha Neto (CEUNES/UFES)


Prof. Dr. Antônio Canal Neto (UFES)

Vitória-ES., 26 de março de 2010.

Dedicatória

Dedico esta tese aos meus pais, minhas irmãs, minha esposa e ao grande presente que recebi de Deus, que foi o nascimento da minha filha Júlia. Filha papai ama muito você.

Agradecimentos

Ao CNPq, pela bolsa de estudo. Sem esta bolsa eu não teria feito o doutoramento.

Ao programa de Pós-graduação em Física da UFES, por proporcionar-me toda a estrutura necessária para que os trabalhos fossem bem realizados.

Ao Prof. Dr. Francisco Elias Jorge, pela proposta de trabalho, acompanhamento e incentivo, sem o qual não seria possível realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Canal Neto, pela amizade, discussões e ajuda na parte computacional.

Aos amigos da Pós-Graduação: Alberto, Cezar Laurence, Giuseppi, Geovane, Sidnei, César, Priscilla, Ricardo, Manuel e Janaina.

E a todas as pessoas que direta ou indiretamente me ajudaram durante esta caminhada.

Sumário

Lista de tabelas.....	x
Lista de abreviaturas	xi
Resumo	xiii
Abstract.....	xiv
Capítulo 1 Introdução.....	1
Capítulo 2 Método Hartree-Fock e teorias de perturbação de Møller Plesset e do funcional da densidade.....	10
2.1 Introdução.....	11
2.2 Campo autoconsistente.....	11
2.3 Método Hartree-Fock.....	12
2.4 A aproximação Hartree-Fock.....	13
2.5 Cálculos Hartree-Fock restrito e não restrito.....	18
2.6 Equações de Roothaan.....	19
2.7 Correlação eletrônica.....	24
2.8 Teoria de perturbação de Møller-Plesset.....	24
2.9 Teoria do funcional da densidade.....	29
Capítulo 3 Funções de base e bases.....	36

3.1 Introdução.....	37
3.2 Funções tipo Slater.....	37
3.3 Funções tipo Gaussianas.....	38
3.4 Gaussianas contraídas.....	39
3.5 Base mínima.....	40
3.6 Bases dupla zeta e estendida.....	41
3.7 Base de valência separada.....	41
3.8 Funções de polarização.....	41
3.9 Funções difusas.....	44
3.10 Bases igualmente temperadas.....	44
3.11 Bases bem temperadas.....	46
3.12 Método coordenada geradora Hartree-Fock melhorado.....	46
Capítulo 4 Conjunto de bases Gaussianas aumentado de qualidade quíntupla zeta de valência para H e para Li até Ar: Aplicações em cálculos DFT de propriedades elétricas moleculares.....	48
4.1 Introdução.....	49
4.2 Funções difusas para o H e Li-Ar.....	49
4.3 Detalhes computacionais.....	50
4.4 Cálculos de tensores resposta.....	52
4.5 Resultados e discussão.....	53

Capítulo 5 Convergência de conjuntos de bases em cálculos HF e MP2 de constantes de blindagens magnética nuclear molecular	64
5.1 Introdução.....	65
5.2 Detalhes computacionais.....	67
5.2.1 Cálculos de tensores resposta.....	68
5.2.2 Tensores de blindagem como derivada segunda da energia.....	70
5.2.3 Orbitais atômicos incluindo <i>gauge</i>	71
5.3 Extrapolação para o limite de um conjunto de bases completo.....	72
5.4 Resultados e discussão.....	75
5.4.1 Estimativas de limites HF e MP2.....	75
5.4.2 Testando as precisões das constantes de blindagens RMN calculadas neste trabalho.....	78
Capítulo 6 Conclusões	91
Referências bibliográficas	94

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 Efeitos de conjuntos de bases para os valores B3LYP estáticos de μ , $\bar{\alpha}$, $\Delta\alpha$ e $\bar{\beta}$ (em u.a.) para as moléculas H ₂ , HF, N ₂ , H ₂ O, CO ₂ , NH ₃ , HCP, HCl e H ₂ S.....	63
Tabela 4.2 Comparação de valores teórico (estático) e experimental para μ , $\bar{\alpha}$, $\Delta\alpha$ e $\bar{\beta}$ (em u.a.) de H ₂ , HF, N ₂ , H ₂ O, CO ₂ , NH ₃ , HCP, HCl e H ₂ S.....	64
Tabela 5.2 Constantes de blindagens isotrópicas (σ , em ppm) calculadas aos níveis HF e MP2 usando a aproximação GIAO.....	84
Tabela 5.3 Blindagens anisotrópicas ($\Delta\sigma$, em ppm) calculadas aos níveis HF e MP2 usando a aproximação GIAO.....	87
Tabela 5.4 Desvios absolutos médios ($ d $) com respeito as blindagens experimentais e aos “melhores” valores <i>ab initio</i>	90

Lista de abreviaturas

AXZP	Augmented XZP (X=D, T, and Q) basis sets.
cc-pVXZ	Correlation consistent polarized valence basis sets of double, triple, and quadruple zeta qualities (X=D, T, and Q).
CC	Coupled-cluster.
CHF	Coupled Hartree-Fock
CI	Configuration interaction.
CCSD(T)	Coupled-cluster with single, double, and perturbative triple excitations.
CBS	Complete basis set.
CSFs	Configuration state functions.
DFT	Density functional theory.
DOSD	Dipole oscillator strength distributions.
ESHG	Electric field induced second harmonic generation.
ESR	Electron spin resonance.
GCHF	Generator coordinate Hartree-Fock.
GGA	Generalized-gradient approximation.
GIAO	Gauge-including atomic orbital.
GTFs	Gaussian-type functions.
HF	Hartree-Fock.
IGLO	Individual gauge for localized orbitals.
IGCHF	Improved generator coordinate Hartree-Fock.
KS	Kohn-Sham.

LDA	Local density approximation.
LSDA	Local-spin-density approximation.
LYP	Lee-Yang-Parr.
MAD	Mean absolute deviation.
MBPT	Many-body perturbation theory.
MCSCF	Multiconfiguration self-consistent field.
MP	Møller-Plesset.
MP2	Second order Møller-Plesset perturbation theory.
MP4	Fourth-order Møller-Plesset perturbation theory.
RMN	Ressonância magnética nuclear
ROHF	Restricted open-shell Hartree-Fock.
RHF	Restricted Hartree-Fock.
ROMP2	Restricted open-shell second order Møller-Plesset perturbation theory.
SCF	Self-consistent field.
STFs	Slater-type functions.
SV	Split-valence.
UHF	Unrestricted open-shell Hartree-Fock.
XZP	Basis sets of double, triple, quadruple, and quintuple (X=D, T, Q, and 5) zeta valence qualities plus polarization functions.
ZPVC	Zero-point vibrational correction.

Resumo

Conjunto de bases Gaussianas aumentado de qualidade quártupla zeta de valência mais funções de polarização (A5ZP) para o H e Li até Ar foi apresentado. Esse conjunto foi determinado a partir do conjunto de bases 5ZP por adição de funções difusas (simetrias s e p) e de polarização (simetrias p, d, f, g e h), que foram otimizadas para o ânion aos níveis Hartree-Fock (HF) e teoria de perturbação de Møller Plesset de segunda ordem (MP2), respectivamente. Mostrou-se que em geral esse conjunto de bases em combinação com a teoria do funcional da densidade podem ser usados com sucesso para preverem propriedades elétricas em moléculas. Comparação com valores teórico e experimental disponíveis na literatura foi feita.

Recentemente, conjuntos de bases de qualidades dupla, tripla, quádrupla e quártupla zeta de valência mais funções de polarização para os átomos de H até Ar foram apresentados por Jorge e colaboradores. Reportamos um estudo sistemático de conjuntos de bases necessários para obter valores precisos de tensores de blindagem magnética nuclear de vinte moléculas em suas geometrias de equilíbrio experimentais. Dois métodos foram examinados: HF e MP2. Orbitais atômicos com invariância de *gauge* foram usados para garantir valores de origem independente de propriedades magnéticas. Através de cálculos diretos ou através de ajustes de valores calculados diretamente através de dois esquemas de extrapolação, estimativas de limites de conjuntos de bases completos HF e MP2 foram obtidas. Comparação com resultados experimental e teórico reportados na literatura foi feita.

Abstract

Augmented Gaussian basis set of quintuple zeta valence quality plus polarization functions (A5ZP) for H and Li-Ar was presented. It was determined from the 5ZP basis set by addition of diffuse (s and p symmetries) and polarization (p, d, f, g, and h symmetries) functions that were optimized for the anion at the Hartree-Fock (HF) and second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) levels, respectively. It was shown that in general this basis set in combination with the density functional theory can be used with success to predict electric properties for a sample of molecules. Comparison with theoretical and experimental values available in the literature was done.

Recently, segmented contracted basis sets of double, triple, quadruple, and quintuple zeta valence qualities plus polarization functions for the atoms from H to Ar were presented by Jorge *et al.* We report a systematic study of basis sets required to obtain accurate values for nuclear magnetic shielding tensors for twenty molecules at their experimental equilibrium geometries. Two methods were examined: HF and MP2. Gauge-invariant atomic orbitals were used to guarantee origin-independent values of magnetic properties. By direct calculations or by fitting the directly calculated values through two extrapolation schemes, estimates of the HF and MP2 complete basis set limits have been obtained. Comparison with experiment and benchmark results reported in the literature was done.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução

Em 1929, Dirac escreveu: “A compreensão das leis físicas necessárias para a teoria matemática de toda a química são agora completamente compreendidas. Entretanto, a aplicação destas leis leva a equações muito complicadas”. De fato, só é possível resolver analiticamente a equação de Schrödinger para átomos hidrogenóides. Para outros sistemas eletrônicos, além desses, métodos aproximativos devem ser usados. Com o surgimento dos computadores de alto desempenho, muitas das dificuldades levantadas por Dirac estão sendo superadas. Atualmente, com a sofisticação dos métodos computacionais, o nível de precisão de um cálculo é definido pela capacidade de processamento disponível.

A aproximação Hartree-Fock (HF) é uma das aproximações mais importantes, visto que é o ponto de partida de várias outras. A aproximação HF originou-se do método de Hartree, cuja principal contribuição foi o desenvolvimento de um método iterativo, chamado campo autoconsistente (*self consistent field*, SCF). O método SCF é a chave para a solução de equações integro diferenciais acopladas que surgem no método HF. Nesse método, a função de onda total é um ou alguns determinantes de Slater, que são constituídos de spins-orbitais. Cada spin-orbital é formado pelo produto de uma função espacial e uma função de spin. O determinante de Slater é utilizado para representar a anti-simetria da função de onda total, pois elétrons são férmions e, portanto, a função de onda total deve mudar de sinal ao permutar dois elétrons quaisquer.

Até 1950, soluções numéricas para as equações HF eram possíveis apenas para sistemas atômicos. O tratamento de sistemas moleculares foi possível apenas em 1951, quando Roothan expandiu a parte espacial dos spin-orbitais através de um conjunto de funções, chamadas funções de base. Esta aproximação reduz as equações diferenciais de HF a uma simples álgebra matricial.

A precisão de um cálculo *ab initio* ou teoria do funcional da densidade (*density functional theory*, DFT) em química quântica depende do conjunto de funções de base utilizado. Se o número de funções de base é infinito, o espaço de Hilbert é completamente descrito e a base é dita ser completa. Contudo, um conjunto completo não necessariamente é infinito. A utilização de um conjunto de bases completo permite obter valores limites, dentro da aproximação utilizada, das propriedades físicas e químicas do sistema em estudo. Entretanto, na prática, é impossível utilizar uma base infinita. Portanto, durante a realização de um cálculo atômico ou molecular em química quântica, dois pontos essenciais devem ser considerados: Primeiro, o tamanho do conjunto de bases. Pois dependendo do tamanho do conjunto, o tempo de processamento torna-se muito grande e o cálculo impraticável. Segundo, o conjunto deve ser bem escolhido, no sentido de descrever de forma precisa a propriedade física ou química de interesse.

Existem vários tipos de funções de base reportadas na literatura. Entre essas, as mais utilizadas são as funções tipo Slater e Gaussianas (*Slater- and Gaussian-type functions*, STFs e GTFs, respectivamente). As STFs descrevem mais precisamente as regiões próxima e afastada do núcleo atômico que as GTFs. Entretanto, as GTFs possuem uma propriedade, que as funções de Slater não têm e que tornam os cálculos mais simples. Esta propriedade está relacionada ao fato que o produto de duas GTFs centradas em núcleos diferentes ser igual a uma única GTF centrada em um único ponto. Portanto, um cálculo molecular envolvendo integrais bieletrônicas centradas em até quatro núcleos diferentes pode ser reduzido a um cálculo envolvendo integrais centradas em um único ponto.

Os movimentos dos elétrons estão correlacionados entre si, em outras palavras, elétrons em sistemas atômicos e moleculares interagem instantaneamente. Esta interação instantânea entre elétrons é chamada de correlação eletrônica. O método HF não leva em conta a correlação instantânea entre os elétrons. Na literatura, existem vários métodos que

consideram a correlação eletrônica. Entre esses destacam-se: Teoria de perturbação de Møller Plesset de segunda ordem (*second order Møller Plesset perturbation theory*, MP2), interação de configuração (*configuration interaction*, CI), *coupled-cluster* (CC) e DFT (ver Levine, 1990; Atkins e Friedman, 1997 e Szabo e Ostlund, 1996). Portanto, a precisão de um cálculo de estrutura molecular também depende do método utilizado.

Atualmente, métodos *ab initio* de química quântica são frequentemente aplicados com sucesso para investigar vários problemas de interesse químico. Um importante aspecto de muitos desses estudos é o cálculo de propriedades elétricas, magnéticas e óticas associadas com a resposta de um sistema eletrônico molecular perturbado, tal como campos eletromagnéticos aplicados externamente.

Nos últimos 5 a 10 anos, inúmeros métodos tem sido desenvolvidos para cálculos moleculares de propriedades para resposta magnética de segunda ordem. Cálculos HF de propriedades magnéticas - difíceis para pequenas moléculas até poucos anos atrás - são atualmente realizados rotineiramente para sistemas grandes. Contudo, sua precisão está limitada pela natureza da aproximação HF e tais cálculos não podem representar o estado da arte da teoria *ab initio* para propriedades magnéticas. De fato, os desenvolvimentos recentes mais promissores estão agora preocupados com métodos que vão além da aproximação HF, levando em consideração os efeitos da correlação eletrônica em tais propriedades.

Vários cálculos de referência de parâmetros de ressonância magnética nuclear (RMN) para moléculas pequenas tem sido realizados usando métodos altamente precisos e conjuntos de bases grandes e tem sido comparados com dados experimentais (ver, por exemplo, Jameson, 1991 e Helgaker e colaboradores, 1999). Cálculos de constante de blindagem nuclear, utilizando os métodos CC com excitações simples, dupla e tripla por teoria de perturbação [*CC with single, double, and perturbative triple excitations*, CCSD(T)] e SCF de multiconfiguração (*multiconfiguration* SCF, MCSCF) foram realizados por Gauss (1996) e

Ruud (1994), respectivamente, e apresentaram excelente concordância com resultados experimentais. Infelizmente, não é possível estudar sistemas maiores com tais métodos devido ao alto custo computacional.

Para blindagens nucleares, a escolha do conjunto de bases depende do método usado para resolver o problema de origem de *gauge*. *Gauge* é o gradiente de uma função escalar que é adicionado a um potencial vetor que mantém o divergente do rotacional deste potencial nulo. O termo origem de *gauge* refere-se ao centro do potencial. Por exemplo, um núcleo é a origem de *gauge* natural. É geralmente aceito que a previsão precisa dessas propriedades na aproximação de um conjunto de bases finito requer procedimentos de invariância de *gauge* (Helgaker e colaboradores, 1999). Esta tese usou um desses procedimentos, chamado de orbitais atômicos incluindo *gauge* (*gauge-including atomic orbital*, GIAO) aos níveis HF e MP2.

Na literatura, várias aproximações tem sido usadas para estudar convergência de conjuntos de bases de blindagens nucleares, a saber: Schindler e Kutzelnigg (1982) aplicaram o método HF acoplado (*coupled HF*, CHF) com *gauge* individual para orbitais localizados (*individual gauge for localized orbitals*, IGLO) para calcular suscetibilidade magnética e deslocamento químico RMN de algumas moléculas pequenas. Wolinsk e colaboradores (1990) usaram o método GIAO-HF para avaliar deslocamento químico RMN de moléculas contendo elementos da primeira e segunda filas da tabela periódica. Gauss (1993) investigou os efeitos de correlação e precisão da aproximação GIAO-MP2 em cálculos dos deslocamentos químicos de ^{13}C , ^{15}N e ^{17}O . Cada um desses trabalhos usou uma dada família de conjuntos de bases. Os resultados obtidos são encorajadores e indicaram uma necessidade de examinar outras seqüências hierárquicas de conjuntos de bases e um maior número de sistemas.

Na seleção de um conjunto de bases a ser usado para resolver a equação de Schrödinger eletrônica para átomos e moléculas, os dois principais critérios a considerar são tamanho e precisão. Então, é importante manter o conjunto de bases tão compacto quanto possível para um dado nível de precisão e, em adição a essas qualidades, é também desejável que o conjunto de bases seja membro de uma sequência hierárquica de conjuntos que sistematicamente aproxima do limite do conjunto de bases completo (*complete basis set*, CBS). Conhecendo o limite do CBS, torna-se teoricamente possível decompor o erro de qualquer quantidade calculada como a soma do erro da convergência do conjunto de bases e o erro do método de estrutura eletrônica. Os conjuntos de bases de valência polarizada de correlação consistente de qualidades dupla, tripla e quádrupla zeta (*correlation consistent polarized valence basis sets of double, triple, and quadruple zeta qualities*, cc-pVXZ, X = D, T e Q) desenvolvidos por Dunning (1989) e Woon e Dunning (1993) para os átomos da primeira e segunda filas (B-Ne e Al-Ar, respectivamente) satisfazem todos os critérios acima.

Jensen (2001 e 2002) usou uma hierarquia de conjuntos de bases de polarização consistente para extrapolar para os limites dos CBSs HF e DFT. Conjuntos de bases Gaussianas contraídos de qualidades dupla, tripla e quádrupla zeta de valência mais funções de polarização para os átomos de H até Kr foram construídos por Schäfer e colaboradores (1992) e Weigend e colaboradores (2003). Todos parâmetros - expoentes orbitais e coeficientes de contração - desses conjuntos foram determinados por minimização de energias dos estados fundamentais SCF atômicas.

Recentemente, conjuntos de bases segmentados de qualidades dupla (Canal Neto e colaboradores, 2005), tripla e quádrupla (Barbieri e colaboradores, 2006) e quádrupla (Jorge e colaboradores, 2006a) zeta de valência mais funções de polarização (*basis sets of double, triple, quadruple, and quintuple zeta valence qualities plus polarization functions*, XZP, X = D, T, Q e 5) para átomos de H até Ar foram apresentados. Aos níveis HF, DFT e MP2, foram

aplicados com sucesso em cálculos de energias, energia de dissociação, comprimento de ligação, momento de dipolo elétrico e frequência vibracional harmônica de algumas moléculas diatômicas contendo átomos da primeira e segunda filas (Canal e colaboradores, 2005; Barbieri e colaboradores, 2006; Jorge e colaboradores, 2006a e Muniz e Jorge, 2006) e hidretos diatômicos da segunda fila (Sagrillo e colaboradores, 2007). Usando a sequência hierárquica de conjuntos de bases XZP, limites CBS de energias HF total (Sagrillo e colaboradores, 2007) e MP2 (Jorge e colaboradores, 2006a) foram estimados e comparados, respectivamente, com os resultados HF numérico e MP2 com termos lineares r_{12} .

Os conjuntos DZP, TZP e QZP para H-Ar foram estendidos com funções difusas para mais precisamente descreverem o comportamento a longa distância das funções de onda. As funções adicionais são fundamentais para uma descrição precisa de afinidade eletrônica, polarizabilidade, ligações de hidrogênio e rotação ótica. Então, os conjuntos XZP aumentados (AXZP, X=D, T e Q) (Canal Neto e colaboradores, 2005 e Fantin e colaboradores, 2007) foram usados para calcular propriedades elétricas de um conjunto de moléculas (Canal e colaboradores, 2005; Barbieri e colaboradores, 2006 e Fantin e colaboradores, 2007) e rotações ótica de 30 moléculas quirais rígidas (Canal Neto e Jorge, 2007a e 2007b). Boa concordância com dados teóricos e experimentais reportados na literatura foi encontrada.

Polarizabilidade elétrica é uma característica fundamental de sistemas atômico e molecular (Buckingham, 1967). A teoria de polarizabilidade elétrica é um elemento chave para a interpretação racional de vários fenômenos, de ótica não linear e espalhamento eletrônico a fenômenos induzidos por interações intermoleculares. A determinação experimental de polarizabilidade e hiperpolarizabilidade elétrica representa uma tarefa difícil (Shelton, 1980), mas a determinação teórica dessas quantidades é correntemente um extraordinário campo de pesquisa ativo (Alparone e colaboradores, 2005; Hinchliffe e Soscún, 2005; Maroulis e Pouchan, 1998; Maroulis, 1998; Maroulis, 2003; Sekino e Bartllet, 1993 e

Hammond e Rice, 1992). Isto tem produzido um fator decisivo de progresso em campos com implicações tecnológicas potencialmente importantes, tais como a simulação de fluidos e modelagem de medicamentos.

Um dos objetivos deste trabalho é completar a série de conjuntos de bases de tamanho crescente para o H e Li-Ar construída por Jorge e colaboradores, isto é, gerar um conjunto de bases 5ZP aumentado (A5ZP) (de Oliveira e Jorge, 2008a) que pode ser usado em cálculos de ânions moleculares, ou, de fato, qualquer cálculo que dependa de uma descrição precisa da natureza a longa distância da função de onda. Para testar a qualidade desse conjunto, cálculos DFT de momento de dipolo elétrico, polarizabilidade de dipolo e primeira hiperpolarizabilidade de dipolos estáticos foram realizados e, então, os resultados comparados com dados experimentais disponíveis na literatura e com os valores obtidos com o método altamente preciso CCSD(T). Infelizmente, o cálculo de sistemas moleculares grandes não tem sido possível usando o último método devido ao alto custo computacional. Polarizabilidade de dipolo dinâmica em 632.8 nm foi também reportado.

Neste trabalho, também apresentamos os resultados de cálculos HF e MP2 usando pela primeira vez a seqüência hierárquica de conjuntos de bases de Canal Neto e colaboradores (2005), Barbieri e colaboradores (2006) e Jorge e colaboradores (2006a) para calcular propriedades magnéticas moleculares. A convergência de constantes de blindagens isotrópica (σ) e anisotrópica ($\Delta\sigma$) com respeito ao conjunto de bases usando o método GIAO foi examinada. Essas quantidades são responsáveis pela geração do espectro RMN. Para cada propriedade magnética, os efeitos do aumento do conjunto de bases e da inclusão de correlação eletrônica foram investigados. Em adição, a aproximação CBS para previsão de blindagens isotrópica e anisotrópica pelos métodos HF e MP2 foi explorada (de Oliveira e Jorge, 2008b). Os parâmetros de blindagens RMN obtidos pelo ajuste dos conjuntos de bases tripla, quádrupla e quintupla ou mesmo tripla e quádrupla e quádrupla e quintupla para o limite

do CBS foram comparados com valores a partir de cálculos de referência e com dados experimentais. Nosso conjunto de teste é composto de moléculas que tem diferentes meios para os núcleos de interesse. Esses sistemas incluem moléculas com simples e múltiplas ligações, isto é, moléculas cujos os efeitos de correlação eletrônica são significativos.

No próximo Capítulo, apresentam-se os formalismos dos métodos HF, MP2 e DFT. No Capítulo 3, faz-se uma revisão sobre as principais funções de base e bases utilizadas na literatura. Nos Capítulos 4 e 5, resultados de propriedades elétricas e magnéticas calculadas neste trabalho são apresentados, respectivamente. Finalmente, no Capítulo 6, apresentam-se as conclusões de nossos resultados.

Capítulo 2

Método Hartree-Fock e teorias de perturbação de Møller-Plesset e do funcional da densidade

2.1 Introdução

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

2.2 Campo autoconsistente

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

melhorado de funções de onda não diferirem significativamente das funções de onda do ciclo precedente. As funções de onda são então autoconsistentes, e são aceitas como aproximações boas para a função de onda verdadeira de muitos elétrons.

2.3 Método Hartree-Fock

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

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

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

$$h_i \phi_a(i) = E_a \phi_a(i), \quad (2.2)$$

onde E_a é a energia de um elétron no spin-orbital a neste modelo de elétron independente. Um spin-orbital é o produto de uma função de onda orbital pela função de spin e o rótulo a representa o conjunto de quatro números quânticos, o principal, angular, magnético e spin e designa um estado quântico. A função de onda total Φ^0 é o seguinte produto de funções de um elétron:

$$\Phi^0 = \phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_z(n). \quad (2.3)$$

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

Como elétrons são férmions a função de onda total deve então ser escrita como um determinante de Slater:

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

onde, $(n!)^{-1/2}$ é um fator de normalização.

2.4 A aproximação Hartree-Fock

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

onde

$$\begin{aligned} J_{sr} &= \int \psi_s^*(1) J_r \psi_s(1) d\tau_1 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \psi_s^*(1) \psi_r(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_r^*(2) \psi_s(1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

é a integral de Coulomb. Similarmente,

$$\begin{aligned} K_{sr} &= \int \psi_s^*(1) K_r \psi_s(1) d\tau_1 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \psi_s^*(1) \psi_r(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_s^*(2) \psi_r(1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

é a integral de troca.

A soma das energias orbitais não é a energia total do átomo, uma vez que a soma conta todas as interações elétron-elétron duas vezes. Então, para obter a energia total faz-se necessário eliminar os efeitos da contagem dobrada (Atkins e Friedman 1997):

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

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

Deve-se obter cada spin-orbital resolvendo-se uma equação da forma da Eq. (2.7) com o correspondente operador de Fock f_i . Entretanto, como f_i depende dos spin-orbitais de todos os outros $n-1$ elétrons, parece que para resolver as equações HF, deve-se conhecer previamente as soluções. Este dilema é comum em cálculos de estruturas eletrônicas, e é comumente resolvido adotando um estilo iterativo de solução, e parando quando as novas soluções são autoconsistentes, então, o nome SCF para esta aproximação. Em um procedimento SCF, um conjunto de prova de spin-orbitais é formulado e usado para construir o operador de Fock, então, as equações HF são resolvidas para obter um novo conjunto de spin-orbitais, que são usados para construir um operador de Fock revisado, e assim por diante. O ciclo de cálculo e reformulação é repetido até um critério de convergência ser satisfeito.

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

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

2.5 Cálculos Hartree-Fock restrito e não restrito

É comum em cálculos SCF em estados de camada fechada de átomos (para o qual o número de elétrons, n , é sempre par) supor que as componentes espaciais dos spin-orbitais sejam idênticas para cada membro de um par de elétrons (Pople e Nesbet, 1954). Existem então $n/2$ orbitais espaciais da forma $\psi_a(\mathbf{r}_1)$ e a função de onda HF é

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

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

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

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

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

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

na qual todos os três orbitais espaciais são diferentes. Relaxando a restrição de ocupação dos orbitais em pares, o formalismo UHF de camada aberta dá uma energia variacional mais baixa que o formalismo ROHF. Uma desvantagem da aproximação UHF é que enquanto a função de onda ROHF é uma autofunção de S^2 , a função UHF não é; isto é, o momento angular de spin total não é uma quantidade bem definida para uma função de onda UHF. Na prática, o valor esperado de S^2 para a função de onda não restrita é computada e comparada com o valor verdadeiro de $S(S+1)\hbar^2$ para o estado fundamental. Se a discrepância não for significativa, o método UHF deu uma função de onda molecular razoável.

2.6 Equações de Roothaan

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Então, a Eq. (2.16) torna-se

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

Essa expressão é uma em um conjunto de M equações simultâneas (uma para cada valor de i) que são conhecidas como equações de Roothaan. Pode-se escrever o conjunto inteiro de equações como uma única equação matricial (Atkins e Friedman, 1997)

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} F_{ij} = & \int \theta_i^*(1) h_1 \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 \\ & + 2 \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \psi_u(2) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ & - \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \theta_u(1) \psi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (2.22)$$

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

$$\begin{aligned}
F_{ij} = h_{ij} & \\
& + 2 \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_m(2) \theta_j(1) dr_1 dr_2 \\
& - \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_j(2) \theta_m(1) dr_1 dr_2.
\end{aligned} \tag{2.23}$$

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

$$(ab | cd) = \int \theta_a^*(1) \theta_b(1) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_c^*(2) \theta_d(2) dr_1 dr_2, \tag{2.24}$$

a Eq. (2.23), reduz-se a (Atkins e Friedman, 1997)

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

Definindo

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

pode-se reescrever a Eq. (2.25) como

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

Os P_{lm} são identificados como elementos da matriz densidade, e são interpretados como a densidade eletrônica total na região de recobrimento de θ_l e θ_m . Os elementos de matriz de

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

2.7 Correlação eletrônica

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

2.8 Teoria de perturbação de Møller-Plesset

Cálculos de interação de configurações (*configuration interaction*, CI) fornecem uma

aproximação sistemática para ir além do nível HF, pela inclusão de determinantes que são sucessivamente excitados simplesmente, duplamente, triplamente e assim por diante, a partir de uma configuração de referência. Uma característica importante do método é que ele é variacional, mas uma desvantagem é a falta de tamanho consistente (exceto para o CI completo). O termo tamanho consistente foi criado por Pople e colaboradores (1976). Quando, por exemplo, uma molécula é composta por duas outras moléculas que não interagem entre si é fisicamente correto dizer que a energia da molécula é igual à soma das duas que a forma. Um método que satisfaz este requerimento é dito ser de tamanho consistente. Uma definição mais geral de consistência de tamanho é que a energia e portanto o erro da energia é proporcional ao número de partículas N do sistema, mesmo quando existe interação, quando $N \rightarrow \infty$. Teoria de perturbação fornece uma aproximação sistemática alternativa para encontrar a energia de correlação: Enquanto esses cálculos são de tamanho consistente, eles não são variacionais no sentido que podem dar energias que estão abaixo da energia exata.

A aplicação de teoria de perturbação num sistema composto de muitas partículas interagindo é geralmente chamado de teoria de perturbação de muitos corpos (*many-body perturbation theory*, MBPT). Como se quer encontrar a energia de correlação para o estado fundamental, toma-se o Hamiltoniano de ordem zero a partir dos operadores de Fock do método HF SCF. Esta escolha de $H^{(0)}$ foi feita em 1934 por C. Møller e M. S. Plesset, e o procedimento é chamado de MP. Aplicações da MP a sistemas moleculares só começaram 40 anos mais tarde (Pople e colaboradores, 1976).

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

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

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

A perturbação $H^{(1)}$ é dada por

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

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

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

ou, equivalentemente,

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

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

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

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

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

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

Portanto, a primeira correção para a energia do estado fundamental é dada pela teoria de perturbação de segunda ordem como (Atkins e Friedman, 1997)

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

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

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

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

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

Usando o teorema de Brillouin, pode-se concluir que somente determinantes duplamente excitados têm elementos de matriz $H^{(1)}$ não nulos com Φ_0 e, portanto, somente excitações

duplas contribuem para $E^{(2)}$. Uma análise destes elementos de matriz não nulos (Hirst 1990) dá a seguinte expressão (Atkins e Friedman, 1997):

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

onde

$$\begin{aligned} (ab||pq) = & \int \phi_a^*(1)\phi_b^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \phi_p(1)\phi_q(2) dx_1 dx_2 \\ & - \int \phi_a^*(1)\phi_b^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \phi_q(1)\phi_p(2) dx_1 dx_2, \end{aligned} \quad (2.36)$$

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

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

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

2.9 Teoria do funcional da densidade

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

Uma alternativa aos métodos HF e pós HF que vem crescendo em popularidade na última década é a DFT. Em contraste aos métodos descritos anteriormente, que usam funções de estado de configuração (*configuration state functions*, CSFs), a DFT começa com o conceito de densidade de probabilidade eletrônica. Uma razão para a crescente popularidade é que a DFT, que considera a correlação eletrônica, demanda menos tempo computacional que, por exemplo, CI e MP2. Esta pode ser usada para fazer cálculos em moléculas de 100 ou mais átomos em um tempo significativamente menor que esses métodos pós HF. Além disso, para sistemas envolvendo metais *d*, DFT leva a resultados que freqüentemente estão em melhor concordância com o experimento 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 eletrônica total (ρ) (Borman, 1990 e Ziegler, 1991). Para um sistema de n elétrons, $\rho(\mathbf{r})$ denota a densidade eletrônica total em um determinado ponto \mathbf{r} do espaço. A energia eletrônica E é dita ser um funcional de densidade eletrônica, representada como $E[\rho]$, no sentido que para uma dada função $\rho(\mathbf{r})$, existe uma única energia correspondente.

O conceito de um funcional de densidade para energia foi a base de alguns modelos úteis tal como o método de Thomas-Fermi (que surgiu em 1920 a partir do trabalho de E.

Fermi e L. H. Thomas), e o método de HF-Slater ou método $X\alpha$, que surgiu a partir do trabalho de J. C. Slater em 1950. Entretanto, foi apenas após 1964 que uma prova formal foi dada (Hohenberg e Kohn, 1964) para o fato que energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela densidade eletrônica. Desafortunadamente, o teorema de Hohenberg-Kohn não nos diz a forma com a qual o funcional de energia varia com a densidade: Este afirma somente que tal funcional existe. O próximo grande passo no desenvolvimento da DFT vem com a derivação de um conjunto de equações de um elétron a partir da qual em teoria pode-se obter a densidade eletrônica ρ (Kohn e Sham, 1965).

Focaremos exclusivamente em sistemas em que elétrons emparelhados possuem os mesmos orbitais espaciais de um elétron (exatamente como na teoria RHF). Como foi mostrado por Kohn e Sham, a energia E eletrônica do estado fundamental exata de um sistema de n elétrons pode ser escrita como

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho], \quad (2.37)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.38)$$

onde a soma é sobre todos os orbitais KS ocupados e é conhecida uma vez que esses orbitais tenham sido calculados. O primeiro termo na Eq. (2.37) representa a energia cinética dos elétrons, o segundo termo representa a atração núcleo-elétron com a soma sobre todos os N núcleos com índice I e número atômico Z_I , o terceiro termo representa a interação de Coulomb entre a distribuição de carga total (somada sobre todos os orbitais) em \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 e o último termo é a energia de troca-correlação do sistema, que é também um funcional de densidade e considera todas as interações elétron-elétron não clássicas. Dos quatro termos, o último é o único que não se sabe como obtê-lo exatamente. Embora o teorema de Hohenberg-Kohn nos diz que E e portanto E_{XC} devem ser funcionais da densidade eletrônica, não se sabe a forma analítica exata de E_{XC} , então, utilizam-se formas aproximadas para ele.

Os orbitais KS são encontrados ao se resolver as equações de KS, que podem ser deduzidas aplicando o princípio variacional para a energia dos elétrons $E[\rho]$ com a densidade de carga dada pela Eq. (2.38). As equações de KS para os orbitais de um elétron $\psi_i(\mathbf{r}_1)$ têm a forma

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (2.39)$$

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

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.40)$$

Se E_{XC} for conhecido, V_{XC} pode ser prontamente obtido. A importância dos orbitais KS é que eles permitem que se compute a densidade ρ da Eq. (2.38).

As equações KS são resolvidas de uma maneira autoconsistente. Inicialmente, escolhe-se a densidade de carga ρ (frequentemente se usa uma superposição de densidades atômicas para sistemas moleculares). Usando alguma forma aproximada (que é fixada em todas as iterações) para a dependência funcional de E_{XC} com a densidade ρ , calcula-se V_{XC} como uma função de \mathbf{r} . Resolve-se o conjunto de equações KS para obter um conjunto inicial de orbitais KS. Este conjunto é usado para computar uma densidade melhorada a partir da Eq. (2.38), e o processo é repetido até a densidade e energia de troca-correlação tenham convergido dentro de alguma tolerância. A energia eletrônica é então encontrada a partir da Eq. (2.36).

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

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

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.41)$$

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

A expressão acima para a energia de troca-correlação é claramente uma aproximação, pois nem cargas positivas e nem cargas negativas estão uniformemente distribuídas em moléculas. Para considerar a não homogeneidade da densidade eletrônica, freqüentemente se adiciona uma correção não-local envolvendo o gradiente de ρ na energia de troca-correlação da Eq. (2.41). O LDA com correções não-locais (LDA *non local*, LDA-NL) parece ser um dos métodos DFT mais preciso e eficiente em cálculos que envolvem complexos de metais-*d*.

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

A LDA e LSDA baseiam-se no modelo de gás de elétron uniforme, que é apropriado para um sistema em que ρ varie pouco com a posição. O integrando na expressão para E_{xc}^{LDA} Eq. (2.41) 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 fazem isso incluindo os gradientes de ρ^α e ρ^β no integrando. Portanto,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.42)$$

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

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (2.43)$$

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

$$E_x^B = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b \chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} d\mathbf{r}, \quad (2.44)$$

onde $\chi_\sigma \equiv |\nabla \rho^\sigma| / (\rho^\sigma)^{4/3}$, $\sinh^{-1} x = \ln \left[x + (x^2 + 1)^{1/2} \right]$, b é um parâmetro empírico cujo valor é 0,0042 u.a., e foi determinado ajustando energias de troca HF conhecidas (que são próximos a energias de troca de KS) de vários átomos e

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int \left[(\rho^\sigma)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3} \right] d\mathbf{r}. \quad (2.45)$$

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

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

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{exato} + a_xE_x^B + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}, \quad (2.46)$$

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

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

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

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

atomização molecular experimental.

Capítulo 3

Funções de base e bases

3.1 Introdução

Em princípio, um conjunto completo de funções de base deve ser usado para representar spin-orbitais exatamente, e o uso de um número infinito de funções resultaria numa energia HF igual àquela dada pela expressão variacional [Eq. (2.5)]. Esta energia limite chama-se limite HF. O limite HF não é a energia do estado fundamental exata da molécula, porque esta ainda ignora efeitos de correlação eletrônica. Como um conjunto de base infinito não é computacionalmente praticável, sempre se usa um conjunto finito, e o erro devido a incompletude do conjunto de bases é chamado de erro de truncamento de conjunto de bases. A diferença entre o limite HF e a energia computacional mais baixa num cálculo SCF é uma medida do erro de truncamento de um conjunto de bases. Portanto, uma consideração computacional chave é manter o número de funções de base baixo (para minimizar o número de integrais de dois elétrons a serem avaliadas), que devem ser escolhidas sabiamente (para minimizar o esforço computacional para o cálculo de cada integral), e atingir um erro de truncamento de conjunto de bases pequeno. Neste Capítulo, iremos abordar as funções de base e bases mais usadas atualmente pelos químicos quântico.

3.2 Funções tipo Slater

Uma escolha de funções de base para usar na Eq. (2.13) são as STFs. Um conjunto de STFs com todos os valores inteiros permitidos de n , l e m_l (números quânticos principal, angular e magnético, respectivamente) e todos os valores positivos dos expoentes orbitais, ζ , o parâmetro que aparece na parte radial da STF ($\psi \propto e^{-\zeta r}$) forma um conjunto completo. Na prática, apenas um número pequeno de todas funções possíveis é usado. Os melhores valores de ζ são determinados ajustando STFs para as funções de onda atômicas computadas

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

3.3 Funções tipo Gaussianas

A introdução de GTFs por Boys (1950) tornou possível computacionalmente cálculos *ab initio* moleculares. Gaussianas cartesianas são funções da forma

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

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

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

3.4 Gaussianas contraídas

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

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

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

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

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

3.5 Base mínima

Faz-se necessário ver como as Gaussianas primitivas e as contraídas são construídas. Na maioria das aplicações, um conjunto de funções de base é escolhido e um cálculo SCF atômico é executado, resultando num conjunto otimizado de expoentes para as funções de base, que pode então ser usado em cálculos de estruturas moleculares. O tipo mais simples de conjunto de bases é um conjunto de base mínima, no qual uma função é usada para representar cada um dos orbitais da teoria de valência elementar. Um conjunto de base mínima inclui uma função para cada um dos átomos H e He (para o orbital $1s$); cinco funções de base para cada um dos átomos de Li até o Ne (uma para cada orbital $1s$ e $2s$, e três $2p$); nove funções para cada um dos átomos de Na até Ar, e assim por diante. Por exemplo, um conjunto de base mínima para H_2O consiste de sete funções, que incluem duas funções de base para representar os dois orbitais $H1s$, e uma função de base para cada orbital $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ do oxigênio. Sabe-se que um cálculo com esse tipo de conjunto de bases resulta em funções de onda e energias que não estão tão próximas do limite HF. Cálculos precisos necessitam de um conjunto de bases extenso.

3.6 Bases dupla zeta e estendida

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

3.7 Base de valência separada

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

3.8 Funções de polarização

Os conjuntos de bases descritos até agora ignoram possíveis contribuições de funções que representam orbitais para o qual o valor do número quântico l é maior que o valor máximo considerado na teoria de valência elementar. Entretanto, quando as ligações são

formadas em moléculas, orbitais atômicos são distorcidos (ou polarizados) pelos átomos adjacentes. Pode-se considerar esta distorção incluindo funções de base representando orbitais com valores de l mais altos. Por exemplo, a inclusão de funções de base tipo p pode modelar razoavelmente bem a distorção de um orbital $1s$, e funções tipo d são usadas para descrever distorções de orbitais p . A adição dessas funções de polarização num conjunto de bases DZ resulta no que é chamado de uma base DZP. Por exemplo, numa base DZP para o metano, adicionam-se conjuntos de três funções $2p$ e seis $3d$ para cada átomo de hidrogênio e carbono, respectivamente.

Uma aproximação para a construção de um conjunto de Gaussianas contraídas é fazer um ajuste de mínimos quadrados de N Gaussianas primitivas para um conjunto de STFs, que foram otimizadas num cálculo SCF atômico. Por exemplo, um cálculo SCF atômico é realizado no carbono usando STFs e um outro para encontrar as melhores Gaussianas contraídas que representam os orbitais STFs $1s$, $2s$ e $2p$. Então, faz-se um cálculo SCF subsequente do metano usando essas Gaussianas. A expansão de uma STF em termos de N Gaussianas primitivas é chamada STO-NG. Uma escolha comum é $N = 3$, resultando num conjunto de Gaussianas contraídas chamado de STO-3G. Alternativamente, um cálculo atômico SCF pode ser realizado usando uma base relativamente grande de Gaussianas primitivas. Este procedimento resulta num conjunto de expoentes de Gaussianas otimizadas (α) tão bem como coeficientes c_{ji} SCF determinados variacionalmente para as primitivas de cada orbital espacial ψ_i . Os expoentes otimizados e coeficientes das Gaussianas primitivas podem então ser usados para obter conjuntos de bases Gaussianas contraídas, que serão usadas em cálculos moleculares. No esquema de contração $(4s)/[2s]$ (Huzinaga 1965), usam-se quatro Gaussianas primitivas tipo s para construir duas funções do conjunto de base para o átomo de hidrogênio. Como em muitos esquemas de contração, a primitiva mais difusa (aquela com o menor valor do expoente α) é deixada sem contrair, e cada das primitivas

restantes aparece em apenas uma Gaussiana contraída, ou seja, no esquema $(4s)/[2s]$, três das primitivas são usadas para formar uma função do conjunto de bases de Gaussianas contraídas.

No esquema de contração $(9s5p)/[3s2p]$ (Dunning 1970), nove Gaussianas primitivas tipo s e cinco tipo p (otimizadas num cálculo atômico SCF para os elementos da segunda linha) são contraídas para três e duas funções de base, respectivamente. Usualmente, este esquema de contração resulta num conjunto de bases de valência separada contendo uma função de base representando o orbital $1s$ da camada interna, duas funções de base para o orbital de valência $2s$, e duas para cada uma dos três orbitais $2p$. Portanto, isto reduz o número total de funções de base de 24 (cinco primitivas tipo p para cada $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, e nove primitivas tipo s) para nove. Esta redução alcança um decréscimo substancial no tempo computacional devido a redução no número de coeficientes da expansão de cada orbital molecular.

Outros esquemas de contração também têm contribuído com boas economias. No conjunto de bases 3-21G (Hehre e colaboradores 1986), usa-se uma Gaussiana contraída composta de três primitivas para representar cada orbital atômico da camada interna. Cada orbital da camada de valência é representado por duas funções, uma Gaussiana contraída a partir de duas primitivas e uma única primitiva (em geral difusa). As primitivas são otimizadas primeiro num cálculo SCF prévio para os átomos, e os conjuntos contraídos são então usados no cálculo molecular. O conjunto de bases 6-31G* adiciona a cada átomo pesado seis funções de polarização tipo d na base de valência separada 6-31G. Ao se adicionar mais um asterisco na função 6-31G*, obtém-se a base 6-31G**, que significa a adição de mais um conjunto de três funções de polarização tipo p para cada átomo de hidrogênio.

3.9 Funções difusas

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

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

Nosso conjunto de bases A5ZP (de Oliveira e Jorge, 2008a), que incluem funções difusas, foi utilizado para calcular polarizabilidade e hiperpolarizabilidade de dipolo de várias moléculas.

3.10 Bases igualmente temperadas

Em 1967, mostrou-se que é preferível melhorar uma base pela adição de funções extras que pela otimização de expoente (Cade e Huo 1967). O conceito de base igualmente temperada foi proposto por Ruedenberg e colaboradores (1973), que consiste de uma função exponencial pura multiplicada por uma função harmônica esférica sólida [$r^l Y_l^m(\theta, \phi)$]. Portanto, uma função de base igualmente temperada é definida como

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

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

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

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

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

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

- Apenas dois parâmetros (α e β) por simetria atômica são 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.

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

3.11 Bases bem temperadas

Com o propósito de obter uma boa precisão com um conjunto de bases menor que uma base igualmente temperada, Huzinaga e Klobukowski (1985) propuseram uma generalização da Eq. (3.5),

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

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

Huzinaga e Klobukowski (1985) utilizaram a Eq. (3.6) em vários sistemas atômicos, e estes cálculos indicaram que bases bem temperadas evitam problemas de dependência linear e rapidamente converge para o mínimo de energia. Partridge (1987, 1989) desenvolveu conjunto de bases de GTFs totalmente otimizadas para os átomos da primeira e segunda linhas da Tabela Periódica e para alguns íons.

3.12 Método coordenada geradora Hartree-Fock melhorado

Mohallem e colaboradores (1986) desenvolveram o método coordenada geradora HF (*generator coordinate* HF, GCHF), que tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases de funções tipo GTFs e STFs para vários sistemas atômicos e moleculares (da Silva e

Trsic, 1996; Jorge e Martins, 1998; Jorge e Fantin, 1999; Jorge e Franco, 2000; Mohallem e colaboradores, 1986; Jorge e Muniz, 1999; Jorge e Aboul Hosn, 2001; Custódio e colaboradores, 1992; Custódio e Goddard, 1993).

Jorge e de Castro (1999) introduziram uma modificação no método GCHF, que produziu melhoramento da energia HF atômica sem adição de novas funções de base. Nesta aproximação, o novo espaço da coordenadora geradora, Ω , é discretizado para cada simetria s, p, d e f em três seqüências aritméticas independentes,

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

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

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

Nos Capítulos 4 e 5 apresentaremos os resultados obtidos neste trabalho.

Capítulo 4

Conjunto de bases Gaussianas aumentado de qualidade quántupla zeta de valência para H e para Li até Ar: Aplicações em cálculos DFT de propriedades elétricas moleculares

4.1 Introdução

Sabe-se que para realizar cálculos precisos de propriedades física e/ou química de átomos ou moléculas que dependem de uma descrição precisa de regiões distantes do núcleo, faz-se necessário adicionar ao conjunto de bases funções difusas.

Como mencionado no Capítulo 1, os conjuntos de bases XZP (X=D, T e Q) (Canal e colaboradores, 2005; Barbieri e colaboradores, 2006) para H-Ar foram estendidos com funções difusas gerando os conjuntos de bases AXZP (Canal Neto e colaboradores, 2005 e Fantin e colaboradores, 2007).

Neste Capítulo, apresentamos o conjunto de bases A5ZP (de Oliveira e Jorge, 2008a), que completa a série de conjuntos de bases construídos por Jorge e colaboradores para os elementos de H e Li até Ar. Inicialmente, apresentam-se os procedimentos utilizados para adicionar funções difusas, a seguir, detalhes computacionais dos cálculos realizados e, por fim, aplicações em cálculos de propriedades elétricas moleculares.

4.2 Funções difusas para o H e Li-Ar

Neste trabalho, uma metodologia similar àquela apresentada por Canal Neto e colaboradores (2005) foi usada, a saber: Funções de simetrias s (para o H) e s e p (para Li, N-F, Na e Al-Cl) foram adicionadas ao conjunto de bases 5ZP (Jorge e colaboradores, 2006a) gerado para os átomos neutros e, então, otimizadas para a energia HF do ânion. Em seguida, uma função de polarização para cada simetria p, d, f, g e h foi adicionada ao conjunto de bases do átomo neutro, e esses expoentes foram otimizados para a energia MP2 de camada aberta restrita ROMP2 do ânion. Nossos cálculos foram realizados usando a aproximação de correlação eletrônica de caroço congelado e o programa Gaussian 03 (Frisch e colaboradores,

2003). Na aproximação de caroço congelado, os orbitais do caroço são mantidos duplamente ocupados e portanto só é permitido excitações entre os orbitais de valência e os virtuais. Foi necessário um tratamento especial para alguns átomos cujos ânions não existem, a saber: Para Be e Ne (Mg e Ar), todos expoentes foram obtidos por interpolação e extrapolação polinomial a partir dos expoentes correspondentes do Li^- e $\text{B}^- - \text{F}^-$ (Na^- e $\text{Al}^- - \text{Cl}^-$). Este procedimento levou ao conjunto de bases referido como A5ZP (de Oliveira e Jorge, 2008a): $(8s5p4d3f2g)/[6s5p4d3f2g]$ para H, $(15s8p4d4f3g2h)/[8s5p4d4f3g2h]$ para Li, $(15s9p5d4f3g2h)/[8s6p5d4f3g2h]$ para Be-Ne, $(19s13p4d4f3g2h)/[11s8p4d4f3g2h]$ para Si e P e $(19s13p5d4f3g2h)/[11s8p5d4f3g2h]$ para Na-Al e S-Ar. Para Li, Si e P algumas funções redundantes foram removidas das bases.

4.3 Detalhes computacionais

Todos cálculos moleculares foram realizados com o programa Gaussian 03 (Frisch e colaboradores, 2003) e o método híbrido de três parâmetros de Becke (1993) usando o funcional de correlação LYP (Lee e colaboradores, 1988) (B3LYP), uma vez que este funcional tem tido sucesso na previsão de propriedades elétricas (Fantin e colaboradores, 2007; Alparone e colaboradores, 2005; Henchcliffe e Soscun, 2005 e Van Caillie e Amos, 1998). Ao nível DFT, a polarizabilidade de dipolo e primeira hiperpolarizabilidade de dipolo estáticas foram avaliadas analiticamente e numericamente, respectivamente. Para H_2 , N_2 , CO_2 , NH_3 e HCl , como dados experimentais dinâmicos de $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ estão disponíveis na literatura (Bridge e Buckingham, 1966), polarizabilidade de dipolo calculada em 632,8 nm foi também reportada. É importante dizer que o código Gaussian 03 não realiza cálculo dinâmico da primeira hiperpolarizabilidade de dipolo ao nível B3LYP de teoria. Em todos os cálculos foram empregadas GTFs harmônicas esféricas.

Os cálculos foram realizados para 9 moléculas H_2 ($R_{\text{H-H}} = 0,742 \text{ \AA}$), HF ($R_{\text{H-F}} = 0,917 \text{ \AA}$), N_2 ($R_{\text{N-N}} = 1,094 \text{ \AA}$), H_2O ($R_{\text{O-H}} = 0,957 \text{ \AA}$ e $\theta_{\text{HNN}} = 104,5^\circ$), CO_2 ($R_{\text{C-O}} = 1,160 \text{ \AA}$), NH_3 ($R_{\text{N-H}} = 1,012 \text{ \AA}$ e $\theta_{\text{HNN}} = 106,7^\circ$), HCP ($R_{\text{C-H}} = 1,0692 \text{ \AA}$ e $R_{\text{C-P}} = 1,15398 \text{ \AA}$), HCl ($R_{\text{H-Cl}} = 1,27455 \text{ \AA}$) e H_2S ($R_{\text{S-H}} = 1,3356 \text{ \AA}$ e $\theta_{\text{HSH}} = 92,12^\circ$) em suas geometrias de equilíbrio. Exceto para HCl e H_2S (Lide, 1994) e HCP (Strey e Mills, 1973), as geometrias de equilíbrio experimentais das moléculas foram pegadas de Newton e colaboradores (1970).

Os valores das componentes individuais do momento de dipolo e dos tensores polarizabilidade e hiperpolarizabilidade dependem da escolha das coordenadas. As orientações moleculares foram escolhidas tal que os eixos cartesianos são os eixos principais de $\vec{\alpha}$. Mais especificamente, todas moléculas foram orientadas com seus momentos de dipolo permanentes sobre o eixo z e apontando na direção de z positivo.

Devido a alta simetria dessas moléculas, existem relativamente poucas componentes independentes dos tensores propriedades respostas. Pode-se verificar que, com as orientações especificadas acima, o tensor de polarizabilidade $\vec{\alpha}$ é de fato diagonal para cada uma das moléculas, que $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ para todas as moléculas exceto H_2O e H_2S .

Todas componentes do tensor da primeira hiperpolarizabilidade $\vec{\beta}$ desaparecem para as diatômicas homonucleares (H_2 e N_2) e CO_2 . Para todas as outras moléculas, β_{zxx} , β_{zyy} e β_{zzz} são não nulas. Para H_2O e H_2S , todas as três são independentes, enquanto que $\beta_{zxx} = \beta_{zyy}$ para HF , NH_3 , HCl e HCP . Para NH_3 , existe outra componente independente, $\beta_{xxx} = -\beta_{xyy}$. Essas são as únicas componentes não nulas para essas moléculas.

Calculamos valores médios e anisotropias para as polarizabilidades de dipolo $\alpha_{\alpha\beta}$ e $\beta_{\alpha\beta\gamma}$. Essas são definidas como

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

$$\Delta\alpha = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\bar{\beta} = \frac{3}{5} (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})$$

4.4 Cálculos de tensores resposta

As propriedades de resposta estática de uma molécula podem ser definidas expandindo a energia dependente do campo, $E(\mathbf{F})$, como uma série nas componentes de um campo elétrico uniforme arbitrário \mathbf{F} ,

$$E(\mathbf{F}) = E(\mathbf{0}) - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{6} \sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \dots$$

Os tensores μ , $\tilde{\alpha}$ e $\tilde{\beta}$ são o momento de dipolo, polarizabilidade de dipolo e primeira hiperpolarizabilidade de dipolo, respectivamente.

Alternativamente, as propriedades de resposta estática de uma molécula pode ser definida expandindo o momento de dipolo em função do campo,

$$\mu(\mathbf{F}) = -\langle \mathbf{r} \rangle_{\mathbf{F}},$$

calculado a partir da distribuição de carga de campo induzido, em uma série nas componentes do campo elétrico,

$$\mu_i(\mathbf{F}) = \mu_i + \sum_j \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} \beta_{ijk} F_j F_k + \dots$$

A equivalência dessas duas definições segue do teorema de Hellman-Feynman (Hellman, 1937 e Feynman, 1939), que vale para uma solução exata da equação de Schrödinger. O teorema de Hellman-Feynman também vale para algumas soluções aproximadas da equação de Schrödinger dependendo da natureza das aproximações usadas. Em particular, o teorema de Hellman-Feynman é satisfeito para a LDA (Guan e colaboradores, 1993).

Pequenas diferenças entre energia e momento de dipolo baseados em propriedades resposta podem ainda surgir devido as tolerâncias de convergência finita e a imprecisão numérica de algoritmos baseados em grade.

4.5 Resultados e discussão

As convergências da aproximação B3LYP com respeito a sequência hierárquica de conjuntos de bases AXZP (X=D, T, Q e 5) são demonstradas na Tabela 4.1 (de Oliveira e Jorge, 2008a) para μ , $\bar{\alpha}$, $\Delta\alpha$ e $\bar{\beta}$.

Uma breve olhada na Tabela 4.1 permite algumas tendências gerais. Exceto para os valores de $\bar{\beta}$ de HCP e H₂S, a maior diferença entre resultados obtidos com conjuntos de bases adjacentes ocorre para ADZP e ATZP. Portanto, se os resultados ADZP são omitidos da sequência hierárquica, pode-se observar que com raras exceções, os resultados B3LYP decrescem ou aumentam monoticamente com o aumento da qualidade do conjunto de bases.

Exceto para o HCP, onde o valor μ AQZP é cerca de 3% maior que o A5ZP, uma comparação dos momentos de dipolo elétrico ou polarizabilidades de dipolo média calculadas

com os vários conjuntos de bases apresentados na Tabela 8.1 mostra que a diferença entre os resultados AQZP e A5ZP correspondentes é menor que 0,2 u.a. e 1%, então, nesses casos consideramos que a convergência foi atingida e os limites B3LYP estimados são tomados como os valores obtidos com o conjunto de bases maior, A5ZP. Para qualquer propriedade elétrica, os critérios de convergência usados neste trabalho são: $|A5ZP - AQZP| \leq 1,0$ u.a. e 1%, que consideramos bom desde que eles são menores que os erros de método e de conjunto de bases.

Por outro lado, quando os valores de $\Delta\alpha$ são menores que 2,5 u.a., a convergência não foi atingida mesmo no nível A5ZP. Esse é o caso da maioria das moléculas mostradas na Tabela 4.1. Além disso, a seqüência hierárquica de conjuntos de bases não conduz aos limites B3LYP principalmente para moléculas cujos valores de $\bar{\beta}$ são pequenos (HCl e H₂S). Portanto, para anisotropia e hiperpolarizabilidade média a convergência com a qualidade do conjunto de bases pode ser muito lenta. Em adição, nosso estudo claramente indica que os $\Delta\alpha$ e β calculados podem exibir uma dependência de conjunto de bases significativa e que cálculos com conjuntos de bases menores produzem resultados que estão distantes dos limites CBS, embora eles podem acidentalmente estarem próximos aos valores experimentais. Claramente, se um método computacional de fato converge para um valor do CBS que é significativamente mais baixo que o valor experimental, parando em uma qualidade zeta mais baixa, necessariamente produzirá um resultado que aparenta ser melhor. Esta coincidência, no entanto, surge por causa de um cancelamento fortuito de erros: Uso de um conjunto de bases inferior, juntamente com a alta sensibilidade para a seleção de um conjunto de bases, compensa a tendência do método de sobrestimar a propriedade elétrica.

Uma seleção de valores teóricos (estáticos) (Maroulis e Pouchan, 1998; Maroulis, 2003; Maroulis, 1998a; Sekino e Bartlett, 1993; Van Caillie e Amos, 1998 e Maroulis, 1998b) e experimentais (Bridge e Buckingham, 1966; Ogilvie, 1988; Diercksen e colaboradores,

1983; Shelton e Rice, 1994; Russel e Spackman, 1995; Murphy, 1977; Zeiss e colaboradores, 1977; Kumar e Meath, 1985; Tyler, 1964; Russel e Spackman, 1997 e Hirschfelder, 1954) de μ , $\bar{\alpha}$, $\Delta\alpha$ e $\bar{\beta}$ para H_2 , HF, N_2 , H_2O , CO_2 , NH_3 , HCP, HCl e H_2S é mostrada na Tabela 4.2 (de Oliveira e Jorge, 2008a). Entre os numerosos trabalhos teóricos sobre polarizabilidade de dipolo e primeira hiperpolarizabilidade de dipolo dessas moléculas, somente alguns esforços teóricos que incluem correlação eletrônica foram incluídos.

Sabe-se que cálculos B3LYP tendem a sobrestimar ligeiramente $\bar{\alpha}$ estático. Resultados da Tabela 4.2 adicionam credibilidade a isto.

Para H_2 , a polarizabilidade de dipolo média B3LYP/A5ZP estática é cerca de 5,1% mais alta que o valor CCSD (CI completo) de Sekino e Bartlet (1993) obtido com a base [3s2p1d], enquanto que para as anisotropias estáticas, a diferença reduz a 2,6%. Os dados de refratividade e de espalhamento de luz despolarizada de $\bar{\alpha}$ (5,53 u.a.) e $\Delta\alpha$ (2,055 u.a.) (Bridge e Buckingham, 1966) em 632,8 nm estão em excelente concordância com os resultados B3LYP/A5ZP dinâmicos correspondentes (5,60 e 2,03 u.a.).

Vários estudos sobre propriedades elétricas do fluoreto de hidrogênio tem sido relatados. Maroulis (2003) usou vários métodos e diferentes tamanhos de conjuntos de bases em seus cálculos, entre esses, o modelo CCSD(T)/[16s11p8d4f/10s6p3d2f]. Os resultados μ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ CCSD(T)/[16s11p8d4f/10s6p3d2f] estáticos mostraram pequenas diferenças (<3,5%) quando foram comparados com os nossos. Por outro lado, para $\bar{\beta}$, a diferença entre os dois valores teóricos chega a 21,6%, sendo o valor B3LYP/A5ZP estático mais próximo do experimental (Shelton e Rice, 1994). Para o momento de dipolo experimental foi usado o valor resultante da análise de Ogilvie (1988), $\mu = 0,709$ u.a., o qual é 0,1% maior que o resultado B3LYP/A5ZP (de Oliveira e Jorge, 2008a). Estimativas sem vibração da polarizabilidade de dipolo média (5,52 u.a.) e anisotropia de polarizabilidade de dipolo ($1,31 \pm 0,14$ u.a.) foram reportadas por Diercksen e colaboradores (1983), que comparam muito

bem com nossos valores B3LYP/A5ZP. Discrepância entre teoria e experimento para a hiperpolarizabilidade de dipolo do HF foi analisada (Maroulis, 2003). O valor experimental disponível (Shelton e Rice, 1994) é um valor determinado por geração de segunda harmônica induzida por campo elétrico (*electric field induced second harmonic generation*, ESHG) dinâmico pertencente a 694,3 nm, $\bar{\beta} = -11 \pm 1$ u.a.. Uma estimativa da correção vibracional de ponto zero (*zero-point vibrational correction*, ZPVC), -0,5 u.a., para $\bar{\beta}$ foi feita por Maroulis (2003). Portanto, nossa estimativa B3LYP/A5ZP + ZPVC é $-9.00 - 0.5 = -9.50$ u.a., em boa concordância com o valor experimental.

Para N₂, todos valores teóricos estáticos reportados na Tabela 4.2 estão em boa concordância um com o outro. Para comparar nossos valores dinâmicos para $\bar{\alpha}$ (12,15 u.a.) e $\Delta\alpha$ (4,84 u.a.) com os dados experimentais de Bridge e Buckingham (1966) [$\bar{\alpha}$ (11,92 u.a.) e $\Delta\alpha$ (4,70 u.a.)], adicionamos as ZPVC estimadas por Maroulis e Thakkar (1988). Nós obtivemos valores B3LYP/A5ZP + ZPVC de $\bar{\alpha} = 12,17$ e $\Delta\alpha = 4,88$ u.a., em boa concordância com os dados experimentais, isto é, a polarizabilidade de dipolo média e anisotropia são cerca de 2,0 e 3,8% maiores que os valores experimentais, respectivamente.

Para H₂O, os resultados μ , $\bar{\alpha}$, $\Delta\alpha$ e $\bar{\beta}$ B3LYP/A5ZP estáticos são comparados com aqueles obtidos com os cálculos da função de onda CCSD(T) (Maroulis, 1998a). Mais uma vez, a concordância entre os resultados μ e $\bar{\alpha}$ B3LYP e CCSD(T) é boa. Por outro lado, os valores de $\Delta\alpha$ e $\bar{\beta}$ B3LYP/A5ZP são menor e maior que os resultados *ab initio* correspondentes. O momento de dipolo elétrico B3LYP/A5ZP é igual ao valor experimental listado na Tabela 4.2. A ZPVC MP2 (Verhoeven e Dymnus, 1985) para $\bar{\alpha}$ é estimada em 0,29 u.a. Adicionada ao nosso valor B3LYP/A5ZP estático dá 10,18 u.a., 3,5% maior que o valor experimental (Russell e Spackman, 1995). Para a anisotropia, considerando a ZPVC usada por Maroulis (1998a), o resultado B3LYP/A5ZP + ZPVC (0,66 u.a.) esta em excelente

concordância com o valor dinâmico experimental relatado por Murphy (1977). Nenhum valor experimental de $\bar{\beta}$ estático existe. Luo e colaboradores (1993), usando resultados CASSCF, reportaram uma ZPVC de -1,38 u.a. para o limite estático de $\bar{\beta}$. Adicionando esta quantidade ao nosso modelo dá um valor B3LYP/A5ZP + ZPVC de -21,40 u.a., em excelente concordância com o valor teórico de -20,85 u.a. obtido por Luo e colaboradores (1993) em 694,3 nm, e dentro das barras de incerteza do valor experimental (-22,0 \pm 0,9 u.a.) relatado por Shelton e Rice (1994).

Para a molécula não polar CO₂, resultados são mostrados na Tabela 4.2. A primeira observação é que o valor $\bar{\alpha}$ B3LYP/A5ZP é bastante similar àquele calculado com o método CCSD(T) em conjunção com o conjunto de bases de polarizabilidade consistente (POL) recomendado por Sadlej (1988). O valor $\Delta\alpha$ CCSD(T) (Sekino e Bartlett, 1993) é maior que o nosso por 10% mas, quando comparado com o valor experimental (Bridge e Buckingham, 1966), o resultado B3LYP/A5ZP é tão preciso quanto aquele obtido com o método CC. Os valores de $\bar{\alpha}$ (17,55 u.a.) e $\Delta\alpha$ (13,44 u.a.) B3LYP/A5ZP calculados em 632,8 nm estão em excelente ou satisfatória concordância com os dados experimentais correspondentes (17,55 e 14,17 u.a., respectivamente) (Bridge e Buckingham, 1966).

Polarizabilidade de dipolo e primeira hiperpolarizabilidade de dipolo estáticas precisas para NH₃ foram reportadas previamente. Sekino e Bartlett (1993) obtiveram valores CCSD(T) de $\bar{\alpha} = 14,38$, $\Delta\alpha = 2,01$ e $\bar{\beta} = -34,3$ u.a. com um conjunto de bases não convencional designada como 3, isto é, o conjunto de bases POL aumentado com um conjunto de funções d para H e com funções de pares isolados (Sekino e Bartlett, 1993). Esses valores estão em muito boa concordância com aqueles computados neste trabalho. Recordamos que nossos resultados pertencem a geometria de equilíbrio. Então, comparação com o experimento necessitará de uma média sobre o estado vibracional fundamental. Confiamos em Werner e Meyer (1976) para estimativa da correção vibracional para a polarizabilidade de dipolo. Nossa

polarizabilidade de dipolo média estática é 14,61 u.a. e a correção vibracional é 0,26 u.a. (Werner e Meyer, 1976). Isto conduz a uma estimativa de 14,87 u.a. para o estado vibracional fundamental, o qual é cerca de 2% maior que um valor semi-empírico extraído da distribuição de força de oscilação do dipolo (*dipole oscillator strength distributions*, DOSD) (Zeiss e colaboradores, 1977), 14,56 u.a. O único valor experimental da anisotropia é um valor dinâmico de 1,94 u.a. (Bridge e Buckingham, 1966). Nossa estimativa B3LYP/A5ZP dinâmica (2,50 u.a.) é 28% maior que o experimental. Não existe estimativa confiável da correção vibracional para $\Delta\alpha$. Esta provavelmente abaxaria nosso valor. A primeira hiperpolarizabilidade de dipolo experimental disponível (Shelton e Rice, 1994) é um valor ESHG dinâmico referente a 694,3 nm, $\bar{\beta} = -48,9 \pm 1,2$ u.a. Uma estimativa da correção de dispersão para esta molécula foi também feita por Sekino e Bartlett (1993). Considerando a dispersão, nossa estimativa é -51,07 u.a. em boa concordância com o valor experimental.

Métodos altamente precisos foram previamente usados para calcular momento de dipolo elétrico e polarizabilidades para HCP. Maroulis e Pouchan (1998) obtiveram valores CCSD(T)/[6s4p4d2f/6s4p4d2f/4s3p2d] estáticos de $\mu = 0,158$, $\bar{\alpha} = 35,47$, $\Delta\alpha = 16,24$ e $\bar{\beta} = -28,5$ u.a.. A concordância entre os resultados de α e $\Delta\alpha$ B3LYP e CCSD(T) é boa, enquanto que o mesmo não ocorre para μ e $\bar{\beta}$, os quais são subestimado e sobrestimado com o procedimento B3LYP/A5ZP, respectivamente. O valor μ experimental (Tyler, 1964) é 16,8% maior que o obtido neste trabalho. Recordamos que um erro de cerca de 0,07 u.a. é típico em tais cálculos, mas onde o momento de dipolo elétrico é pequeno, o erro percentual pode ser grande. Outro exemplo é o monóxido de carbono, cujo momento de dipolo elétrico experimental (0,043 u.a.) com polaridade C^+O (Lide, 1994) é maior que o momento B3LYP/A5ZP (0,034 u.a.) por 26%. Considerando a alta flexibilidade desse conjunto de bases, acreditamos que a correlação eletrônica intrínseca do método B3LYP não é suficiente para produzir momentos de dipolo elétrico pequenos adequados.

Aqui, é importante notar que todos valores $\bar{\beta}$ B3LYP/A5ZP apresentados até agora são sobrestimados quando comparados com os correspondentes calculados com CCSD/conjunto de bases.

Na Tabela 4.2, também apresentamos momento de dipolo, polarizabilidade e a hiperpolarizabilidade da molécula HCl. Valores estáticos são reportados para B3LYP/A5ZP e CCSD(T)/[9s7p5d4f/6s5p4d1f] (Maroulis, 1998). Para μ e $\bar{\alpha}$, a concordância entre os dois procedimentos é boa. Por outro lado, a anisotropia de 1,40 u.a. não compara bem com CCSD(T). Nossos valores B3LYP/A5ZP para $\bar{\alpha}$ é maior e para $\Delta\alpha$ menor que aqueles relatados por Hammond e Rice (1992) ao nível de teoria CCSD(T)/conjunto de bases A4, 17,24 e 1,77 u.a.. É importante dizer que a hiperpolarizabilidade do HCl esta entre as menores listadas na Tabela 4.2 e que o valor $\bar{\beta}$ B3LYP/A5ZP é subestimado quando comparado com CCSD(T)/[9s7p5d4f/6s5p4d1f] e conjunto de bases A4. O primeiro valor é cerca de 50-60% do último. Esta discrepância deve ser principalmente atribuída a deficiências do método B3LYP, desde que os conjuntos de bases usados nos cálculos *ab initio* e DFT são suficientemente grandes para produzirem resultados precisos. O sinal de $\bar{\beta}$ relatados por Hammond e Rice (1992) foi mudado conforme a orientação adotada neste trabalho (de Oliveira e Jorge, 2008a) e por Maroulis (1998). O momento de dipolo experimental (Lide, 1994) é somente 1,6% maior que o calculado neste trabalho. Adicionando ao nosso valor B3LYP/A5ZP estático de $\bar{\alpha}$ 17,96 u.a., a ZPVC de 0,15 (Maroulis, 1998) obtemos 18,11 u.a., menos que 4,2% acima do valor experimental DOSD estático de 17,39 u.a. (Kumar e Meath, 1985). Para $\Delta\alpha$ relatamos 1,32 (B3LYP/A5ZP dinâmica) + 0,29 [ZPVC (Maroulis, 1998)] = 1,61 u.a. em satisfatória concordância com o valor experimental de 1,89 u.a. (Bridge e Buckingham, 1966). O valor experimental de $\Delta\alpha$ para HCl é caracterizada por grandes incertezas (Maroulis, 1998). Somando ao nosso valor estático de $\bar{\beta}$ efeitos de dispersão e ZPVC sugeridos, respectivamente, por Hammond e Rice (1992) e Maroulis (1998) dá uma

estimativa grosseira de $-3,94-1,2+0,07 = -5,07$ u.a., menor em magnitude que o valor experimental medido em 694,3 nm (Shelton e Rice, 1994).

H₂S é uma molécula que é quimicamente e estruturalmente muito diferente de H₂O. Ela envolve um átomo da segunda fila e tem um ângulo HSH de 92,12°. O momento de dipolo, polarizabilidade e hiperpolarizabilidade de H₂S estão resumidos na Tabela 4.2 com três procedimentos. Mais uma vez, a primeira hiperpolarizabilidade é uma das menores entre as moléculas estudadas aqui e portanto um tratamento muito cuidadoso é necessário mesmo na previsão de seu sinal. Por exemplo, o valor B3LYP prevê o mesmo sinal como o CCSD(T), mas com valores um tanto diferentes. A dramática troca nos resultados da hiperpolarizabilidade é atribuída ao método B3LYP, desde que A5ZP (de Oliveira e Jorge, 2008a) tem mostrado ser preciso. Mais uma vez, o momento de dipolo e polarizabilidade parecem serem adequados em qualquer dos modelos, e quando comparados com dados experimentais (Hirschfelder e colaboradores, 1954), os resultados B3LYP/A5ZP são ligeiramente melhores que aqueles dados por CCSD(T) juntamente com o conjunto de bases 3 (Sekino e Bartlett, 1993). A concordância entre os valores teóricos $\Delta\alpha$ é boa, mas eles sobrestimam o experimental (Russell e Spackman, 1997) por cerca de 50%.

No todo, os desvios absolutos médios (*mean absolute deviations*, MADs) entre os valores $\bar{\alpha}$ ($\Delta\alpha$) B3LYP/A5ZP e d-aug-ccpVTZ (cc-pVTZ duplamente aumentada) dos dados experimentais correspondentes (Zeiss, 1977 e Kumar e Meath, 1985) são 0,30 (0,35) e 0,33 (0,37) u.a., respectivamente. Em relação aos valores CCSD(T), esses desvios vão para 0,34 (0,27) e 0,37 (0,31) u.a., respectivamente. Portanto, em média, o conjunto A5ZP mostrou sempre ser mais preciso que d-aug-ccpVTZ em cálculos de polarizabilidade média e anisotropia. O método CCSD(T) deu a melhor concordância com o experimento [MAD sendo 0,05 (0,21) u.a.].

É interessante notar que a polarizabilidade de dipolo média B3LYP/A5ZP dos hidretos da primeira fila [NH₃, H₂O e HF] tem um declíneo regular com o número atômico (ver Tabela 4.2). Esse resultado concorda com cálculos HF prévios (Liu e Dykstra, 1987).

Tabela 4.1. Efeitos de conjuntos de bases para os valores B3LYP estáticos de μ , $\bar{\alpha}$, $\Delta\alpha$ e $\bar{\beta}$ (em u.a.) para as moléculas H₂, HF, N₂, H₂O, CO₂, NH₃, HCP, HCl e H₂S.

Molécula	Conjunto de bases	μ	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	$\bar{\beta}$
H ₂	ADZP ^a	0,0	5,32	2,45	0,0
	ATZP ^b	0,0	5,52	1,93	0,0
	AQZP ^b	0,0	5,53	1,91	0,0
	A5ZP ^c	0,0	5,49	1,96	0,0
HF	ADZP ^d	0,701	5,04	1,96	-8,93
	ATZP ^d	0,710	5,56	1,44	-10,52
	AQZP ^d	0,709	5,75	1,21	-9,14
	A5ZP ^c	0,708	5,80	1,12	-9,00
N ₂	ADZP ^d	0,0	11,69	5,07	0,0
	ATZP ^d	0,0	11,94	4,75	0,0
	AQZP ^d	0,0	11,98	4,73	0,0
	A5ZP ^c	0,0	11,99	4,73	0,0
H ₂ O	ADZP ^d	0,728	9,29	1,04	-18,76
	ATZP ^d	0,731	9,75	0,68	-20,01
	AQZP ^d	0,730	9,87	0,53	-19,24
	A5ZP ^c	0,729	9,89	0,43	-20,02
CO ₂	ADZP ^a	0,0	16,57	13,89	0,0
	ATZP ^b	0,0	17,15	13,35	0,0
	AQZP ^b	0,0	17,26	13,16	0,0
	A5ZP ^c	0,0	17,29	13,12	0,0
NH ₃	ADZP ^a	0,593	14,11	1,56	-29,35
	ATZP ^b	0,597	14,55	1,77	-32,92
	AQZP ^b	0,597	14,62	1,88	-36,22
	A5ZP ^c	0,597	14,61	2,01	-35,49
HCP	ADZP ^a	0,171	35,48	18,32	35,03
	ATZP ^b	0,142	36,40	17,09	37,68
	AQZP ^b	0,135	36,57	16,91	43,16
	A5ZP ^c	0,131	36,59	16,88	37,36
HCl	ADZP ^a	0,445	16,45	2,04	15,43
	ATZP ^b	0,433	17,59	1,62	11,95
	AQZP ^b	0,431	17,88	1,44	7,34
	A5ZP ^c	0,429	17,96	1,40	3,94
H ₂ S	ADZP ^a	0,406	23,46	0,11	-18,75
	ATZP ^b	0,388	24,88	0,76	-14,54
	AQZP ^b	0,384	25,17	0,96	-7,92
	A5ZP ^c	0,383	25,28	1,05	-3,52

^aInvestigação presente, conjunto de bases gerado por Canal Neto e colaboradores (2005).

^bInvestigação presente, conjunto de bases gerado por Fantin e colaboradores (2007).

^cInvestigação presente, conjunto de bases gerado por de Oliveira e Jorge (2008a).

^dValor pego de Fantin e colaboradores (2007).

Tabela 4.2. Comparação de valores teórico (estático) e experimental para μ , $\bar{\alpha}$, $\Delta\alpha$ e $\bar{\beta}$ (em u.a.) de H₂, HF, N₂, H₂O, CO₂, NH₃, HCP, HCl e H₂S.

Molécula	Método	μ	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	$\bar{\beta}$
H ₂	B3LYP ^a	0,0	5,49	1,96	0,0
	CCSD ^b	0,0	5,22	1,91	0,0
	Experimental	0,0	5,43 ^c ; 5,53 ^d	2,055 ^d	0,0
HF	B3LYP ^a	0,708	5,80	1,12	-9,00
	B3LYP ^e	-	5,79	1,19	-
	CCSD(T) ^f	0,704	5,60	1,14	-7,4
	Experimental	0,709 ^g	5,60 ^h ; 5,52 ⁱ	1,31±0,14 ⁱ	-11±1 ^j
N ₂	B3LYP ^a	0,0	11,99	4,73	0,0
	B3LYP ^e	-	12,00	4,75	-
	CCSD(T) ^b	0,0	11,75	4,87	0,0
	Experimental	0,0	11,74 ^c ; 11,92 ^d	4,70 ^d	0,0
H ₂ O	B3LYP ^a	0,729	9,89	0,43	-20,02
	B3LYP ^e	-	10,01	0,37	-
	CCSD(T) ^k	0,724	9,62	0,52	-17,5
	Experimental	0,729 ^l	9,64 ^c ; 9,83±0,02 ^m	0,67±0,05 ⁿ	-22,0±0,9 ^o
CO ₂	B3LYP ^a	0,0	17,29	13,12	0,0
	B3LYP ^e	-	17,40	13,14	-
	CCSD(T) ^b	0,0	17,63	14,51	0,0
	Experimental	0,0	17,51 ^h ; 17,75 ^d	14,17 ^d	0,0
NH ₃	B3LYP ^a	0,597	14,61	2,01	-35,49
	B3LYP ^e	-	14,73	2,09	-
	CCSD(T) ^b	0,590	14,38	2,01	-34,3
	Experimental	0,578 ^l	14,56 ^c	1,94 ^d	-48,9±1,2 ^p
HCP	B3LYP ^a	0,131	36,59	16,88	37,36
	CCSD(T) ^q	0,158	35,47	16,24	28,5
	Experimental	0,153±0,002 ^r	-	-	-
HCl	B3LYP ^a	0,429	17,96	1,40	-3,94
	B3LYP ^e	-	17,99	1,43	-
	CCSD(T) ^s	0,4238	17,39	1,63	-6,6
	Experimental	0,436 ^l	17,39 ^h	1,89 ^d	-9,9±1,2 ^t
H ₂ S	B3LYP ^a	0,383	25,28	1,05	-3,52
	B3LYP ^e	-	25,19	1,17	-
	CCSD(T) ^b	0,380	24,70	0,99	-7,7
	Experimental	0,382 ^l	24,71 ^h ; 25,5 ^u	0,67 ^v	-

^aInvestigação presente, conjunto de bases A5ZP (de Oliveira e Jorge, 2008b). ^bSekino e Bartlett (1993), conjunto de bases relatado no texto. Os parâmetros geométricos usados nos cálculos foram: H₂ (R_{H-H}=0,745 Å), N₂ (R_{N-N}= 1,098 Å), CO₂ (R_{C-O}= 1,612 Å), NH₃ (R_{N-H}= 1,012 Å e $\theta_{\text{H-N-H}}= 106,7^{\circ}$) e H₂S (R_{S-H}= 1,328 Å e $\theta_{\text{H-S-H}}=92,2^{\circ}$). ^cDOSD por Zeiss e colaboradores (1977). ^dEspalhamento de luz despolarizada e dados de refração em 632,8 nm, Bridge e Buckingham (1966). ^eVan Caillie e Amos (1998), conjunto de bases d-aug-ccpVTZ. ^fMaroulis (2003), conjunto de bases [16s11p8d4f/10s6p3d2f]. Os cálculos foram realizados com um comprimento de ligação de 0,9169 Å. ^gPego de Ogilvie (1988). ^hDOSD por Kumar e Meath (1985). ⁱEstimativa sem vibração como citado por Diercksen e colaboradores (1983). ^jESHG em 694,3 nm, ver Shelton e Rice (1994). ^kMaroulis (1998), conjunto de bases [9s6p6d3f/6s4p2d1f]. Os cálculos foram realizados com um comprimento de ligação (OH) de 0,9572 Å e um ângulo (HOH) de 104,52^o. ^lPego de Lide (1994). ^mValor estático citado por Russel and Spackman (1995). ⁿValores dinâmicos (514,5 nm) por Murphy (1977). ^oFase gás EFISH em 694,3 nm por Ward e Miller, valor reescalonado, ver Shelton and Rice (1994). ^pESHG em 694,3 nm, valor reescalonado, ver Shelton e Rice (1994). ^qMaroulis e Pouchan (1998), conjunto de bases [4s3p2d/6s4p4d2f/8s6p4d2f]. Os cálculos foram realizados com os comprimentos de ligações de R_{CH}=1,0692 e R_{CP}=1,5398 Å. ^rTyler (1964). ^sMaroulis (1998), conjunto de bases [9s7p5d4f/6s5p4d1f]. Os cálculos foram realizados com um comprimento de ligação de 1,27460 Å. ^tESHG em 694,3 nm, ver Shelton and Rice (1994). ^uHirschfelder e colaboradores (1954). ^vRussell e Spackman (1997).

Capítulo 5

Convergência de conjuntos de bases em cálculos HF e MP2 de constantes de blindagens magnética nuclear molecular

5.1 Introdução

A diferença entre perturbações elétrica e magnética é que enquanto que a primeira estica uma molécula, a última torce esta. O efeito de uma perturbação magnética é induzir correntes elétricas que circulam através da estrutura molecular. Essas correntes geram seus próprios campos magnéticos e conseqüentemente modifica a densidade de fluxo magnético no material. Se a densidade de fluxo é aumentada além daquela devido ao campo aplicado sozinho, então a substância é classificada como paramagnética. Se a densidade de fluxo é reduzida, então a substância é classificada como diamagnética. A última é uma propriedade mais comum (Atkins e Friedman, 1997). Devido à redução da densidade de fluxo magnético em uma substância diamagnética, utiliza-se o termo blindagem magnética. Se existem elétrons desemparelhados presentes na molécula, então os spins desses elétrons podem interagir com as correntes locais induzidas pelo o campo aplicado, dando origem ao valor g da ressonância de spin do elétron (*eletron spin resonance*, ESR). Similarmente, núcleos magnéticos podem também interagir com as correntes eletrônicas induzidas e esta interação é responsável pelo deslocamento químico em RMN. Um spin-nuclear pode também gerar correntes eletrônicas em uma molécula, e a interação dessa corrente induzida pelo núcleo com outros núcleos magnéticos é responsável pela estrutura fina em RMN.

Muito interesse nas propriedades magnéticas estão centradas nos parâmetros encontrados em ressonância magnética, especialmente RMN. Entre esses parâmetros destacam-se: Constantes de blindagem e de acoplamento spin-spin e valores de g. As propriedades responsáveis pela geração de espectro RMN, isto é, constante de blindagem magnética nuclear e constante de acoplamento spin-spin nuclear, foram identificadas e analisadas em termos de teoria de perturbação cerca de 60 anos atrás por Ramsey (1950; 1953).

Espectroscopia RMN é uma técnica poderosa que é usada intensamente na caracterização de sistemas que vão desde simples moléculas em gases de baixa densidade até moléculas em sistemas biológicos, todos tecidos ou mesmo todos animais, tão bem como materiais complexos e heterogêneos, tais como mistura de polímeros e catalisadores (Buckingham, 1997). Com esta técnica pode-se obter dados extremamente detalhados sobre a estrutura molecular (Haken e Wolf, 1995).

O estudo da convergência de conjuntos de bases em direção ao limite de um CBS constitui um dos assuntos mais importantes de química quântica (Halkier e colaboradores, 1999). Detalhes sobre a convergência são fundamentais em trabalhos que envolvem sistemas grandes, nos quais conjuntos de bases para calibração não podem ser utilizados.

Para investigar a convergência de conjuntos de bases é necessário uma seqüência hierárquica de conjuntos com sistemático melhoramento de nível para nível. Os conjuntos de bases XZP desenvolvidos (Canal e colaboradores, 2005; Barbieri e colaboradores, 2006; Jorge e colaboradores, 2006a ; Jorge e colaboradores, 2006b) constituem uma tal hierarquia e foram utilizados em trabalhos anteriores em estudos de convergências de energias (Jorge e colaboradores, 2006a; Sagrillo e colaboradores, 2007).

Neste Capítulo, apresentamos um estudo sobre a convergência de algumas propriedades magnéticas (constantes de blindagens isotrópica e anisotrópica) utilizando pela primeira vez a seqüência hierárquica de conjuntos de bases desenvolvidas por Jorge e colaboradores. Inicialmente, os detalhes computacionais serão discutidos, a seguir, as formas de extrapolação utilizadas são apresentadas. Finalmente, apresentam-se os resultados e uma extensiva discussão é feita.

5.2 Detalhes computacional

Os conjuntos de bases usados neste trabalho (de Oliveira e Jorge, 2008b) foram gerados para descrever efeitos de correlação em H, He e átomos da primeira e segunda filas. Inicialmente, os expoentes *s* e *p* desses átomos foram totalmente otimizados. Em seguida, um esquema de contração segmentada foi usado. Então, funções de polarização *p*, *d*, *f* e *g* foram adicionadas aos conjuntos de bases contraídos e determinadas a partir de cálculos atômicos correlacionados (ROMP2). No final desse processo de otimização, obtém-se os conjuntos de bases DZP (Canal Neto e colaboradores, 2005), TZP e QZP (Barbieri e colaboradores, 2006) e 5ZP (Jorge e colaboradores, 2006a).

Em sumário, para H, He e átomos da primeira e segunda filas, os espaços das funções primitivas e contraídas para os conjuntos correlacionados são:

Tabela 5.1

Espécie	Conjunto	Conjunto de primitivas	Conjunto contraído
H, He	DZP	(4s1p)	[2s1p]
	TZP	(5s2p1d)	[3s2p1d]
	QZP	(6s3p2d1f)	[4s3p2d1f]
	5ZP	(7s4p3d2f1g)	[5s4p3d2f1g]
Átomos da primeira fila	DZP	(9s5p1d)	[4s2p1d]
	TZP	(10s6p2d1f)	[5s3p2d1f]
	QZP	(11s7p3d2f1g)	[6s4p3d2f1g]
	5ZP	(14s8p4d3f2g1h)	[7s5p4d3f2g1h]
Átomos da segunda fila	DZP	(12s9p1d)	[7s4p1d]
	TZP	(13s10p2d1f)	[8s5p2d1f]
	QZP	(14s11p3d2f1g)	[9s6p3d2f1g]
	5ZP	(18s12p4d3f2g1h)	[10s7p4d3f2g1h]

O método GIAO implementado no código Gaussian 03 (Frisch e colaboradores, 2003) e todos os cálculos HF e MP2 foram realizados usando esse programa. Nos cálculos MP2, a aproximação de caroço congelado foi utilizada. As constantes de blindagens em RMN são freqüentemente sensíveis a qualidade da geometria molecular. Neste trabalho, geometrias

experimentais (Lide, 1994 e Cybulski e colaboradores, 1997) foram usadas. Através de todos os cálculos, GTFs harmônicas esféricas foram empregadas.

5.21 Cálculos de tensores resposta

A blindagem química observada em espectroscopia RMN é um efeito eletrônico e portanto pode ser tratado por cálculos de química quântica. O mecanismo físico fundamental é que o campo magnético externo aplicado \mathbf{B} induz uma corrente eletrônica \mathbf{j} , que de acordo com a lei de Biot-Savart produz um campo magnético induzido adicional. Portanto, o momento magnético nuclear \mathbf{m}_j experimenta um campo efetivo composto pela soma dos campos externo aplicado e induzido:

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B} + \mathbf{B}_{\text{ind}}. \quad (5.1)$$

Até primeira ordem, o campo induzido \mathbf{B}_{ind} é proporcional ao campo aplicado

$$\mathbf{B}_{\text{ind}} = -\boldsymbol{\sigma}\mathbf{B} \quad (5.2)$$

com a “proporcionalidade” realizada pelo tensor de blindagem química magnética nuclear $\boldsymbol{\sigma}$. Note que $\boldsymbol{\sigma}$ deve ser um tensor desde que os campos aplicado e induzido não são necessariamente paralelos.

Para o espalhamento dos níveis de energia de spin nuclear na presença de um campo magnético externo, tem-se que

$$\Delta E = -\mathbf{m}_j \mathbf{B}_{\text{eff}}$$

$$=-\mathbf{m}_j (\mathbf{1}-\boldsymbol{\sigma})\mathbf{B}. \quad (5.3)$$

Este espalhamento é proporcional a \mathbf{B} mas também ao tensor de blindagem $\boldsymbol{\sigma}$. Para transições medidas entre estados de spin nuclear diferentes, informações sobre a blindagem química e, portanto, da estrutura eletrônica fundamental da molécula pode ser obtida. Essas são as transições que são analisadas em espectroscopia RMN (Prigogine e Rice, 2002).

De um ponto de vista prático, não é comum determinar deslocamento químico absoluto em espectroscopia RMN, mas ao invés determinar deslocamento relativo a algum composto de referência. Embora deslocamento absoluto é em princípio uma quantidade observável, sabe-se que é mais fácil medir deslocamento relativo no laboratório. Este último pode ser determinado facilmente a partir de espectro RMN experimental com alta precisão (e não requer conhecimento da amplitude do campo magnético exata), enquanto que blindagens absolutas são tipicamente determinadas, em um procedimento um tanto trabalhoso, a partir das constantes de rotação de spin experimentais obtidas a partir do espectro de microondas. Deve-se notar que em meios isotrópicos (gases e líquidos) somente o traço do tensor de blindagem, as chamadas constantes de blindagens isotrópica

$$\sigma = \frac{1}{3} \text{Tr} \boldsymbol{\sigma} \quad (5.4)$$

podem ser medidas.

Embora o tensor de blindagem $\boldsymbol{\sigma}$ seja a grandeza física fundamental na teoria RMN, deslocamento relativo δ é a quantidade de fato usada na interpretação de espectros. Esse deslocamento relativo é definido por:

$$\delta = \sigma_{\text{ref}} - \sigma \quad (5.5)$$

com σ_{ref} representando a blindagem de um composto de referência escolhido convenientemente, por exemplo, tetrametilsilano (TMS) para RMN ^1H , ^{13}C e ^{29}Si . Da mesma maneira, os elementos do tensor determinado experimentalmente em investigações de estado sólido são reportados com respeito a um composto de referência. Contudo, como os elementos do tensor de fato dependem do sistema de coordenadas escolhido, usualmente tensores de blindagem caracterizam-se pelas seguintes quantidades (invariantes): A anisotropia do deslocamento químico definido por

$$\Delta\sigma = \sigma_{33} - \frac{1}{2}(\sigma_{11} + \sigma_{22}), \quad (5.6)$$

a assimetria da blindagem definida por

$$\eta = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\sigma_{33} - \sigma} \quad (5.7)$$

e finalmente as componentes principais $\sigma_{33} \geq \sigma_{22} \geq \sigma_{11}$, as quais são auto-valores dos tensores de blindagens simetrizados. Deve-se notar que todas as quantidades acima são adimensionais, exceto o parâmetro assimétrico η usualmente dado em partes por milhão (ppm).

5.2.2 Tensores de blindagem como derivada segunda da energia

O tensor de blindagem é uma propriedade de segunda ordem (com respeito as duas perturbações \mathbf{B} e \mathbf{m}_j) e portanto pode ser obtido via expressões de soma sobre estados correspondentes de teoria de perturbação de segunda ordem como demonstrado por Ramsey

(1950) ou via a derivada segunda da energia eletrônica (Prigogine e Rice, 2002). Ambas possibilidades são equivalentes no limite exato, mas a aproximação de derivada é mais conveniente para a maioria dos cálculos em química quântica, pois ela evita a soma explícita sobre todos estados excitados (a qual não pode ser realizada de uma maneira bem definida quando teoria de perturbação é usada). A receita computacional para cálculos de química quântica de tensor de blindagem é portanto dada por

$$\sigma = \left(\frac{dE_{\text{eletrônica}}^2}{d\mathbf{B}d\mathbf{m}_j} \right)_{\mathbf{B}, \mathbf{m}_j} . \quad (5.8)$$

Contudo, deve-se notar que a expressão da soma sobre estados é também algumas vezes usada para cálculos de blindagem.

5.2.3 Orbitais atômicos incluindo *gauge*

Para o potencial vetor referente ao campo magnético devido ao núcleo $\mathbf{A}_N(j)$ existe um *gauge* preferencial, a posição do núcleo \mathbf{R}_N . Entretanto, o potencial vetor representando o campo magnético externo \mathbf{B} não é unicamente definido, desde que se pode escolher a posição da origem de *gauge* \mathbf{R}_G livremente e ainda satisfazer o requerimento

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} . \quad (5.9)$$

Assim, como \mathbf{B} , todas as propriedades observáveis do sistema, como por exemplo, a energia eletrônica total e as constantes de blindagem devem ser independentes da escolha da origem de *gauge*. Esta independência de origem pode ocorrer somente se a função de onda total

mudar de uma maneira muito específica, quando a posição da origem de *gauge* mudar (Helgaker e colaboradores, 1999).

A mais recente implementação (Jensen, 2007), a qual elimina a dependência do *gauge* para as propriedades, é fazer as funções de base explicitamente dependente do campo magnético pela inclusão de um fator de fase complexo referente a posição da função de base (usualmente o núcleo)

$$\begin{aligned} X_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) &= e^{\frac{i}{c} \mathbf{A}_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)} \chi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \\ \chi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) &= N e^{-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^2} \\ \mathbf{A}_A &= \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_G). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Onde, \mathbf{R}_A é a posição do núcleo, χ_A é a função de base original, \mathbf{R}_G é a origem de *gauge* e \mathbf{B} é o campo magnético externo. A inclusão deste fator de fase nas funções de base torna todos os elementos de matriz, e portanto todas as propriedades magnéticas, independente da origem de *gauge*. Tais orbitais são conhecidos como GIAOs.

5.3 Extrapolação para o limite de um conjunto de bases completo

Neste estudo, foram investigados duas das formas de extrapolações mais populares, a saber: A forma de potência

$$Y_R(\mathbf{X}) = Y_R(\infty) + A X^{-3}, \quad (5.11)$$

que forma a base para o modelo CBS de Helgaker e colaboradores (1997, 1998) e a forma exponencial

$$Y_R(X) = Y_R(\infty) + Be^{-CX}, \quad (5.12)$$

a qual foi extensivamente usada por Feller (1992, 1993) para extrapolação de várias propriedades. Um de nossos propósitos é testar essas formas particulares em cálculos de blindagem nuclear.

Nestas equações, $Y_R(X)$ é a propriedade magnética computada a distância inter-nuclear R e X denota a função angular mais alta dos conjuntos de bases usados na extrapolação. Na hierarquia XZP, X varia de 2 (DZP) até 5 (5ZP). $Y_R(\infty)$ é o valor da propriedade no limite do CBS. As quantidades, A , B e C são parâmetros de ajustes sem significado físico. Desde que existem duas quantidades desconhecidas na equação (5.11) [$Y_R(\infty)$ e A] e três na equação (5.12) [$Y_R(\infty)$, B e C], pelo menos dois e três conjuntos de bases consecutivos são necessários para extrapolação, respectivamente. Restringindo a essas exigências, temos usado para as equações (5.11) e (5.12) grupos de dois e três membros ($X-1$, X) e ($X-2$, $X-1$ e X) em nossa hierarquia, respectivamente. Helgaker e colaboradores (1997) notaram que a inclusão de resultados obtidos com um conjunto de bases de qualidade dupla-zeta na extrapolação abaixa a precisão consistentemente, e eles recomendaram omitir esses cálculos da extrapolação. Então, nas equações (5.11) e (5.12) foram consideradas somente as coleções (3,4) e (4,5) e (3,4,5), respectivamente. Daqui por diante, resultados CBS associados com essas coleções serão designados como CBS(3,4), CBS(4,5) e CBS(3,4,5), respectivamente.

Figura 5.1 mostra o gráfico da constante de blindagem isotrópica MP2/XZP para o ^{33}S em SO_2 . As curvas representam ajustes para as equações (5.11) e (5.12) considerando as coleções (3,4) e (4,5) e (3,4,5), respectivamente. Em cada caso, observa-se uma convergência suave com respeito ao aumento do conjunto de bases, especialmente para as coleções (3,4) e (4,5). Entretanto, os valores de σ calculados não são bem representados pela equação (5.12),

desde que a concavidade da curva correspondente a esta equação é oposta àquelas obtidas com a equação (5.11), conseqüentemente, a blindagem isotrópica vai para ∞ quando $X \rightarrow \infty$. Resultados similares foram observados também ao nível HF para ^{17}O (em CO_2 e H_2O) e ^{33}S (em H_2S) e, ao nível MP2, para ^{33}S (em H_2S) e ^{31}P (em PH_3). Para $\Delta\sigma$, verifica-se esta espécie de problema somente para ^{35}Cl em HCl ao nível HF (ver Tabela 5.2). Das Tabelas

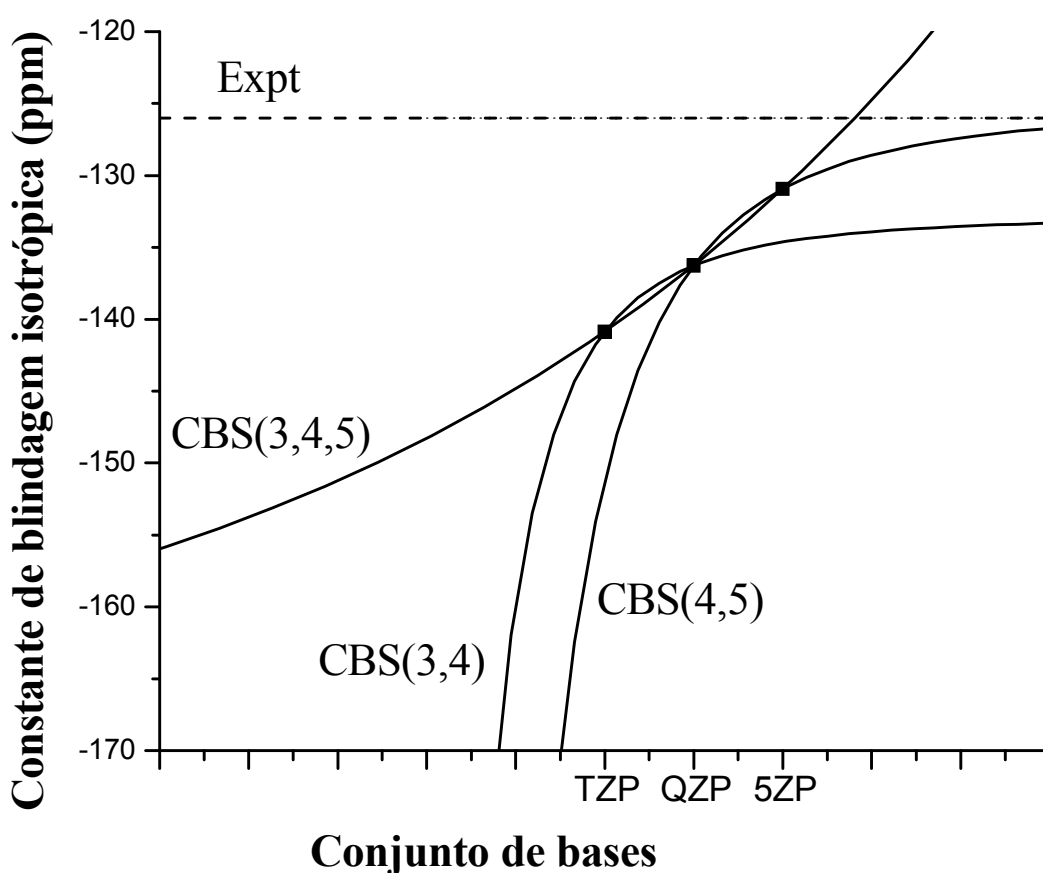


Figura 5.1. Convergência da constante de blindagem isotrópica (em ppm) MP2 para ^{33}S (em SO_2) como uma função do número cardinal $X = 3, 4$ e 5 na série de conjuntos de bases XZP . As linhas sólidas são ajustes para a equação (5.9) [coleções (3,4) e (4,5)] e equação (5.10) [coleção (3,4,5)]. As barras de incerteza do valor experimental não foram incluídas.

(5.2) e (5.3), pode-se observar que este problema ocorre, isto é, a equação (5.12) não funciona bem, sempre que $|\sigma(T) - \sigma(Q)| < |\sigma(Q) - \sigma(5)|$. Essa condição significa que o parâmetro de ajuste C que aparece na equação (5.12) é menor que zero. Além disso, quando o

comportamento de σ ou $\Delta\sigma$ é oscilante [ver, por exemplo, valores $\sigma(^{15}\text{N})$ TZP, QZP e 5ZP (em PN) aos níveis HF e MP2], a parte real de C foi tomada, desde que o comportamento é como uma função cosseno. Halkier e colaboradores (1999) estabeleceram alguns critérios para analisar o sucesso de um esquema de extrapolação, a saber: “Como a extrapolação por si só é livre de custo comparada com os cálculos necessários para obter os números usados na extrapolação, não requeremos uma redução do erro por várias ordens de magnitude através da extrapolação. Contudo, requeremos que os resultados sejam perceptivelmente melhorados pela extrapolação. Mais importante, a extrapolação deveria raramente falhar no sentido de dar um resultado mais pobre que os números originais. Se este critério não é satisfeito, em nossa opinião, o esquema é não confiável e é melhor trabalhar com os resultados não extrapolados originais”. De acordo com esses critérios, quando $C < 0$, é melhor trabalhar com os resultados do maior conjunto de bases (resultados 5ZP em nosso caso). É interessante notar que resultados CBS não confiáveis não foram exibidos nas Tabelas 5.2 e 5.3.

5.4 Resultados e discussão

5.4.1 Estimativas de limites HF e MP2

As convergências do método GIAO com respeito a sequência hierárquica de conjuntos de bases XZP ($X = D, T, Q$ e 5) (Canal Neto e colaboradores, 2005; Barbieri e colaboradores, 2006 e Jorge e colaboradores, 2006a) são mostradas nas Tabelas (5.2) e (5.3) (de Oliveira e Jorge, 2008b) para constantes de blindagens isotrópica e anisotrópica, respectivamente, calculadas aos níveis de teoria HF e MP2.

Ao nível HF ou MP2, uma comparação das blindagens isotrópicas (ou blindagens anisotrópicas) RMN calculadas com os vários conjuntos de bases apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3 mostra que em geral a diferença entre resultados QZP e 5ZP é menor que 1 ppm e

1%, então, nesses casos consideramos que a convergência foi atingida para ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P , ^{33}S e ^{35}Cl , e os limites HF e MP2 estimados são tomadas como as blindagens obtidas com o conjunto de bases maior (5ZP). Acreditamos que os critérios de convergência apresentados acima são bons, desde que eles são menores que os erros do método e do conjunto de bases. Entretanto, esses critérios falham nos seguintes casos: (i) blindagem isotrópica: ^{19}F em F_2 (níveis HF e MP2); ^{31}P em PN (níveis HF e MP2) e PH_3 (nível MP2); ^{13}C em CO , CO_2 e C_2H_4 (nível HF) e HNC (níveis HF e MP2); ^{17}O (nível HF) e ^{33}S (níveis HF e MP2) em SO_2 . (ii) blindagem anisotrópica: ^1H e ^{11}B em HB (níveis HF e MP2); ^{19}F em F_2 (níveis HF e MP2); ^{31}P em PN (níveis HF e MP2); ^{13}C em HCCH (níveis HF e MP2); ^{33}S em H_2S (nível MP2) e SO_2 (níveis HF e MP2) e ^{17}O em SO_2 , H_2O e H_2O_2 (níveis HF e MP2).

No todo, os MADs entre as blindagens isotrópicas (blindagens anisotrópicas) HF/TZP, QZP, CBS(3,4), CBS(4,5) e CBS(3,4,5) dos limites HF/5ZP correspondentes são 1,63 (1,71), 0,27 (0,26), 0,82 (0,96), 0,29 (0,27) e 0,38 (0,41) ppm, respectivamente. Ao nível de teoria MP2, os MADs das blindagens isotrópicas (blindagens anisotrópicas) TZP, QZP, CBS(3,4), CBS(4,5) e CBS(3,4,5) vão para 2,63 (2,04), 0,42 (0,23), 1,20 (1,14), 0,44 (0,24) e 0,25 (0,16) ppm, respectivamente. Esses números indicam que a melhor concordância com os limites HF/5ZP foram em média obtidos com o conjunto de bases QZP, enquanto que, ao nível MP2, os MADs CBS(3,4,5) são significativamente menores que os demais e eles estão em boa concordância com os limites 5ZP. Nota-se que a diferença entre os MADs HF/QZP e CBS(4,5) é muito pequena. Consequentemente, para as moléculas mostradas no final do último parágrafo, as constantes de blindagens CBS(4,5) e CBS(3,4,5) podem ser consideradas os melhores valores obtidos neste trabalho (de Oliveira e Jorge, 2008b) aos níveis HF e MP2, respectivamente. Então, elas podem ser usadas como uma estimativa dos limites das constantes de blindagens RMN para os compostos cuja a convergência não foi atingida ao

nível 5ZP. Nessa análise de desvios foram somente incluídos núcleos cujos resultados obtidos com todas as três aproximações CBS eram confiáveis.

Conjuntos de qualidade tripla zeta mais funções de polarização freqüentemente usados não são muitas vezes suficientes pelo menos para cálculos de blindagem isotrópica RMN. Em particular, valores calculados para F₂, PN (átomo ³¹P), SO₂ e HNC (átomo ¹³C). Para esses compostos a convergência não foi atingida ao nível 5ZP, então, comparando com os limites HF/CBS(4,5) (ver coluna 10 da Tabela 5.2), os erros de blindagens isotrópico TZP podem ser nesses casos tão grandes quanto 3-50 ppm. Usando os limites CBS(3,4,5), análise similar pode ser feita ao nível de teoria MP2. Da Tabela 5.1, pode-se também verificar que para esses quatro compostos difíceis, os resultados CBS estimados a partir das equações (5.11) e (5.12) podem ser muito diferentes e com o propósito de melhorar a concordância entre eles, é necessário usar nas equações de ajuste conjuntos de bases maiores (por exemplo, 6ZP).

As blindagens anisotrópicas exibidas na Tabela 5.3 mostram mais uma vez que a qualquer nível de teoria, a convergência com a qualidade do conjunto de bases pode ser muito lenta. Para ¹H, a convergência é essencialmente atingida ao nível QZP do conjunto de bases, enquanto que para átomos pesados, como mencionado anteriormente, mesmo ao nível 5ZP, a convergência não é obtida para alguns compostos [ver, por exemplo, F₂, HB (átomo ¹¹B), PN (átomos ³¹P e ¹⁵N), SO₂ e HNC (átomo ¹³C), etc.]. Então, da discussão acima, as estimativas dos limites dos CBS são importantes nesses casos.

Para HCl, CO₂, H₂S, SO₂, PH₃, C₂H₄ e C₂H₆ dados de ‘referência’ de constantes de blindagens RMN não foram reportadas na literatura ainda, então, os resultados presentes (de Oliveira e Jorge, 2008b) revelam a importância de nossas estimativas MP2 e eles podem ser úteis como um conjunto de valores de ‘referência’ para calibrar outras aproximações (tais como aquelas baseadas na DFT) para cálculos de blindagens isotrópico e/ou anisotrópica.

A constatação desta seção pode ser resumida na seguinte frase: Para compostos cuja convergência das constantes de blindagens RMN não foi atingida mesmo usando um conjunto de bases grande, resultados CBS (se confiáveis) são úteis para estimar limites HF e/ou MP2.

5.4.2 Testando as precisões das constantes de blindagens RMN calculadas neste trabalho

As Tabelas 5.2 e 5.3 mostram, aos níveis de teoria HF e MP₂, as convergências das constantes de blindagens isotrópica calculadas com a qualidade do conjunto de bases nas 20 moléculas estudadas neste trabalho (de Oliveira e Jorge, 2008b), juntamente com os resultados CBS. Para comparação foram incluídos dados de referência, que representam as “melhores” blindagens *ab initio* pós-HF atualmente disponíveis na literatura (Gauss e Stanton, 1996; Ruud e colaboradores, 1994; Cybulski e Bishop, 1997; Fukui e colaboradores, 1996; Gauss, 1992; Bouman e Hansen, 1990, Gauss e Stanton, 1995 e Sundholm e colaboradores, 1995) e blindagens experimentais (Helgaker e colaboradores, 1999; Ruud e colaboradores, 1994; Hindermann e Cornwell, 1968; Raynes, 1983; Kukolich, 1975; Raynes, 1989; Jameson A. e Jameson C., 1987; Wasylshen, 1984; Jameson e colaboradores, 1981a; Raynes, 1977; Fowler e Raynes, 1981; Jameson e colaboradores, 1991; Raynes e colaboradores, 1988; Paidarova e colaboradores, 1991; Jameson e colaboradores, 1981b; Jameson e colaboradores, 1980; Ishol e Scott, 1977; O’Reilly e colaboradores, 1971; Fukui e colaboradores, 1996; Wilson e Tozer, 2001; Gauss, 1992 e Bouman e Hansen, 1990).

Análise dos MADs ($|d|$) apresentados na Tabela 5.4 são com respeito as blindagens experimentais, e onde foi possível foram usados valores experimentais com correções rotacional-vibracional. Núcleos não associados com dados experimentais não foram incluídos na análise de desvios. Como dados experimentais para blindagens anisotrópicas são escassos,

foi também incluído nesses casos análise dos desvios com respeito aos “melhores” resultados *ab initio*.

Uma observação interessante é que com raras exceções em nossos resultados para os elementos da primeira e segunda filas, as blindagens isotrópicas GIAO-HF decrescem ou aumentam monotonicamente com o aumento da qualidade do conjunto de bases. Como mencionado anteriormente, ao nível HF, uma comparação das blindagens isotrópica RMN calculadas com os vários conjuntos de bases mostra que em geral a convergência foi atingida ao nível 5ZP dos conjuntos de bases para ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P , ^{33}S e ^{35}Cl . Contudo, principalmente para átomos pesados, a concordância entre as blindagens isotrópicas teórica [TZP, QZP, 5ZP, CBS(3,4), CBS(4,5) e CBS(3,4,5)] e experimental é em geral pobre, com MADs iguais a 40,40, 38,94, 37,51, 37,82, 36,16 e 34,50 ppm, respectivamente, embora esses resultados sejam dominados pelos átomos ^{31}P e ^{15}N (em PN) e ^{33}S (em SO_2). Se para essas duas moléculas, esses átomos são omitidos, os desvios reduzem a 16,69, 17,13, 17,07, 17,40, 17,18 e 16,33 ppm, respectivamente. Portanto, em ambos os casos os melhores resultados são na média obtidos com CBS(3,4,5). No todo, podemos dizer que CBS(3,4,5) melhora ou deixa invariável os valores HF/5ZP das blindagens isotrópicas. Em comparação com tratamentos mais precisos, tais como CCSD(T), existe razoável concordância, o mesmo não vale para moléculas com múltiplas ligações e/ou pares isolados. Para esses casos, é necessário considerar os efeitos de correlação eletrônica nos cálculos.

Inclusão de correlação eletrônica via MP2 melhora em todos os casos a concordância entre a teoria e experimento (ver Tabela 5.2). Isto indica que os erros encontrados ao nível HF são principalmente devido a correlação eletrônica. Outros efeitos, tal como negligenciar correções rotacional-vibracional nos cálculos teóricos (isto é, os valores teóricos são σ_e enquanto para a maioria dos dados experimentais σ_0 foi determinado), parecem também serem

importantes. Exceto para ^{15}N (em N_2 e PN) e ^{17}O (em SO_2), os cálculos correlacionados mostram uma convergência sistemática em direção a um valor particular.

No todo, o menor MAD com respeito ao experimental foi obtido com o modelo MP2/CBS(3,4) (ver Tabela 5.4).

HB tem poucos elétrons mas, contudo, exibe forte efeitos de correlação eletrônica. As blindagens de interação de configuração total (*full CI*) obtidas com um conjunto de bases de qualidade tripla zeta mais funções de polarização permite uma análise rigorosa do desempenho de qualquer tratamento aproximado de correlação eletrônica. O método MP2 não parece ser adequado para HB, desde que com excessão do conjunto de bases DZP ele recobre menos da metade da correção de correlação para $\sigma(^{11}\text{B})$. Considerando os resultados CBS a concordância piora. Sabe-se que para obter precisão quantitativa, neste caso, é necessário usar um tratamento de correlação de alto nível baseado ou em funções de onda MCSCF (Ruud e colaboradores, 1994) ou em métodos CC sofisticados (Gauss e Stanton, 1996). Para a molécula F_2 difícil, somente pequenas correções de correlação são observadas nos cálculos MP2 (por exemplo, 3 ppm com o conjunto de bases 5ZP). Resultados similares foram previamente obtidos com o modelo MP2/pz3d2f (Gauss e Stanton, 1996). Os resultados CBS(3,4) e CBS(4,5) melhoram a concordância com o valor experimental em 2 e 3 ppm, respectivamente. Novamente, para obter concordância satisfatória com o experimento, é necessário usar um nível mais alto de teoria, CCSD(T) (Gauss e Stanton, 1996).

Efeitos MP2 são consideravelmente mais importantes para sistemas contendo múltiplas ligações estudados neste trabalho (de Oliveira e Jorge, 2008b). Para o conjunto de bases 5ZP, a magnitude da correlação é cerca de 71 ppm para N_2 , 35 (^{13}C) e 42 ppm (^{17}O) para CO, 203 (^{31}P) e 232 ppm (^{15}N) para PN, 14 (^{13}C) e 21 ppm (^{17}O) para CO_2 , 30 (^{13}C) e 14 ppm (^{15}N) para HNC e, considerando o conjunto de bases QZP, 12 e 4 ppm (^{13}C) para C_2H_4 e C_2H_2 , respectivamente. Inclusão desses efeitos melhora consideravelmente a concordância

com o experimento (ver Tabela 5.2), embora uma comparação detalhada em alguns casos é complicada por ambas incertezas nos valores experimentais e na falta de estimativas precisas para as correções vibracionais. Para o PN e HNC (átomo ^{13}C), a convergência não foi alcançada ao nível 5ZP e, para a última molécula, o resultado CBS(3,4) melhora a concordância com o dado de referência.

Para as moléculas H_2 , HF, H_2S , H_2O , H_2O_2 , PH_3 , NH_3 e CH_4 os efeitos MP2/5ZP nas blindagens isotrópicas são menores que 1 e 18 ppm para o hidrogênio e átomos da primeira fila, respectivamente, e 44 para ^{33}S e 26 ppm para ^{31}P . Quando comparados com o experimento, os resultados fortemente suportam a idéia que MP2 fornece um tratamento adequado de efeitos de correlação eletrônica para esses sistemas simples. Além disso, deve-se notar que a concordância com resultados obtidos com níveis de teoria mais altos (Gauss e Stanton, 1996; Ruud e colaboradores, 1994; Cybulski e Bishop, 1997; Bouman e Hansen, 1990 e Sundholm e colaboradores, 1995) é geralmente excelente. As diferenças entre as constantes de blindagens isotrópica 5ZP e CBS(3,4) são menores que 1.5%, desde que exceto para ^{31}P (em PH_3) a convergência foi atingida ao nível 5ZP dos conjuntos de bases. Finalmente, para SO_2 , os efeitos MP2/5ZP são muito maiores (120 e 220 ppm para ^{17}O e ^{33}S , respectivamente) e enquanto que os resultados $\sigma(^{17}\text{O})$ e $\sigma(^{33}\text{S})$ HF/5ZP em módulo são sobrestimados quando comparados com os valores experimentais correspondentes (Ruud e colaboradores, 1994), as blindagens MP2 concordam muito bem. Considerando as barras de incertezas dos dados experimentais, os valores MP2/5ZP de $\sigma_e(^{17}\text{O}) = -175.89$ e $\sigma_e(^{33}\text{S}) = -130.94$ ppm estão em satisfatória concordância com eles. Recordamos que os valores experimentais não consideram as correções vibracionais. O valor $\sigma(^{33}\text{S})$ decresce cerca de 1,5% a partir de 5ZP para CBS(3,4) e piora a concordância com o experimento.

Desde que a comparação com o experimento é mais difícil para blindagens anisotrópicas, nossa análise foi limitada a um conjunto de moléculas da primeira fila contendo

valores de referência, que foram usadas por Gauss e Stanton (1996) e Cybulski e Bishop (1997) em seus cálculos juntamente com alguns exemplos envolvendo núcleos da segunda fila (Fukui e colaboradores, 1996 e Bouman e Hansen, 1990). Nossas blindagens anisotrópicas HF e MP2 juntamente com os “melhores” valores *ab initio* e experimentais correspondentes são apresentados na Tabela 5.3. Análise das anisotropias de blindagens dos átomos pesados indica que MP2/5ZP e CBL(3,4) produzem resultados melhores sobre os valores HF/5ZP e CBL(3,4) correspondentes, respectivamente, e que exceto para HB, HF e PN (^{15}N) as diferenças entre MP2/CBL(3,4) e os “melhores” resultados *ab initio* (Gauss e Stanton, 1996; Cybulski e Bishop, 1997; Fukui e colaboradores, 1996; Bouman e Hansen, 1990; Sundholm e colaboradores, 1995) são menores que 7%.

No todo, os MADs entre as blindagens anisotrópicas MP2/TZP, QZP, 5ZP, CBS(3,4), CBS(4,5) e CBS(3,4,5) dos valores experimentais correspondentes (“melhor” *ab initio*) são 41,60 (17,35), 39,60 (15,95), 39,77 (15,97), 38,53 (15,45), 39,94 (16,12) e 39,23 (15,91) ppm, respectivamente. Os MADs são dominados pelo desvio $\Delta\sigma(\text{B}^{11})$, então, se ele é omitido da lista de anisotropias, os MADs entre as blindagens anisotrópicas MP2/TZP, QZP, 5ZP, CBS(3,4), CBS(4,5) e CBS(3,4,5) e os “melhores” *ab initio* reduzem a 9,83, 7,47, 7,07, 6,31, 6,79 e 6,97 ppm, respectivamente. Mais uma vez, os menores desvios foram obtidos com o modelo MP2/CBS(3,4) e ele é reduzido aproximadamente a metade quando o átomo ^{11}B não é considerado nos cálculos das médias.

Para C_2H_4 e C_2H_6 , os cálculos MP2/5ZP de σ e $\Delta\sigma$ não foram realizados porque o computador pessoal (3GB de memória *run*) usado por nós não tinha memória suficiente.

Aos níveis HF e MP2, o estudo corrente (de Oliveira e Jorge, 2008b) claramente indica que os parâmetros RMN calculados exibem uma significativa dependência do conjunto de bases e que cálculos com conjuntos de bases menores produzem resultados que estão distantes dos limites CBS, embora eles possam acidentalmente estarem próximos aos valores

experimentais. Claramente, se um método computacional de fato converge para um valor do CBS que é significativamente mais baixo que o valor experimental, parando em um zeta baixo necessariamente produzirá um resultado que parece ser melhor. Essa coincidência, contudo, surge devido a um cancelamento casual de erros: O uso de um conjunto de bases inferior, acoplado a uma alta sensibilidade a seleção do conjunto da bases, compensado pela tendência do método para sobrestimar a contribuição paramagnética.

Nesta seção, verificou-se que segundo o critério estabelecido por Halkier e colaboradores (1999), o esquema de extrapolação CBS(3,4) obteve sucesso ao estimar constantes de blindagens RMN desde que, quando comparados com resultados experimental e de referência relatados na literatura, este representa um melhoramento sobre o conjunto 5ZP a um custo computacional menor. Verificou-se também que os limites MP2 estabelecidos na seção 5.4.1 nem sempre coincidem com os dados de referência. Esse resultado coincide com cálculos prévios (Gauss, 1993).

No Capítulo 6 apresentaremos as conclusões deste trabalho.

Tabela 5.2. Constantes de blindagens isotrópicas (σ , em ppm) calculadas aos níveis HF e MP2 usando a aproximação GIAO.

Molécula	Núcleo	Método	Este trabalho							'Melhor' <i>ab initio</i>	Expt. σ_e^e	Expt. σ_e^f
			DZP ^a	TZP ^a	QZP ^a	5ZP ^a	CBS(3,4) ^b	CBS(4,5) ^c	CBS(3,4,5) ^d			
H ₂	¹ H	HF	26,44	26,67	26,52	26,50	26,41	26,48	26,50	26,680 ^g	26,363	
		MP2	26,59	26,79	26,67	26,64	26,56	26,64	26,65			
N ₂	¹⁵ N	HF	-94,80	-108,16	-112,18	-112,20	-115,11	-112,22	-112,20	-58,1 ^h	-61,6±0,5	-59,6±1,5
		MP2	-8,35	-35,63	-42,40	-41,28	-	-	-			
F ₂	¹⁹ F	HF	-158,05	-158,71	-163,06	-166,34	-166,25	-169,78	-176,25	-186,5 ^h	-232,8	-192,8
		MP2	-132,90	-155,24	-164,49	-169,22	-171,25	-174,15	-174,09			
HB	¹ H	HF	22,48	24,10	24,69	24,84	25,10	25,00	24,88	24,60 ⁱ		
		MP2	22,56	23,91	24,43	24,55	24,82	24,68	24,60			
	¹¹ B	HF	-256,36	-257,68	-265,69	-266,59	-271,55	-267,54	-266,71	-170,08 ⁱ		
		MP2	-197,55	-222,60	-236,50	-240,65	-246,63	-245,02	-242,43			
HF	¹ H	HF	29,02	28,85	28,17	28,11	27,67	28,08	28,11	29,2 ^h	28,5±0,2	29,2±0,5
		MP2	29,61	29,47	28,69	28,58	28,11	28,45	28,55			
	¹⁹ F	HF	420,78	412,74	413,75	413,81	414,51	413,89	413,83	418,6 ^h	410±6	419,7±6
		MP2	428,55	423,31	424,06	424,61	424,61	425,18	426,00			
CO	¹³ C	HF	-10,72	-22,53	-25,28	-25,63	-27,27	-25,99	-25,68	5,6 ^h	0,6±0,9	2,8±0,9
		MP2	37,54	15,29	10,80	10,17	7,53	9,51	10,08			
	¹⁷ O	HF	-68,65	-84,07	-86,77	-86,86	-88,73	-86,98	-86,86	-52,9 ^h	-42,3±17,2	-36,7±17,2
		MP2	-10,86	-39,34	-44,40	-44,41	-48,09	-44,42	-44,41			
PN	³¹ P	HF	-157,66	-136,46	-114,16	-99,90	-97,87	-84,95	-74,72	86 ^j	53	
		MP2	136,83	89,99	100,16	103,62	107,60	107,27	105,41			
	¹⁵ N	HF	-476,17	-492,89	-493,30	-490,12	-	-	-	-341 ^j	-349	
		MP2	-182,83	-258,36	-260,08	-258,03	-	-	-			
HCl	¹ H	HF	30,64	30,85	30,51	30,48	30,25	30,43	30,46	962,3 ^k	952	
		MP2	31,05	31,00	30,54	30,42	30,20	30,28	30,38			
	³⁵ Cl	HF	964,92	951,59	951,38	950,60	951,23	949,75	951,68	962,3 ^k	952	
		MP2	979,64	972,53	973,46	973,71	974,14	973,96	973,79			
CO ₂	¹³ C	HF	66,35	54,67	51,34	50,51	48,94	49,65	50,23	58,8		
		MP2	86,42	70,11	65,46	64,56	62,07	63,60	64,33			
	¹⁷ O	HF	233,59	221,63	222,02	222,42	222,29	222,86	-	236,4 ^l	243,4±17	
		MP2	265,45	245,10	243,74	243,64	242,77	243,53	243,62			
H ₂ S	¹ H	HF	31,00	31,04	30,70	30,68	30,46	30,63	30,66	30,71 ^m	30,54±0,01	
		MP2	31,13	30,98	30,59	30,50	30,29	30,44	30,50			
	³³ S	HF	726,87	712,22	713,00	714,09	713,55	715,26	-	754,6 ^m	752±12	
		MP2	764,65	756,64	757,07	758,11	757,36	759,19	-			

Table 5.2. Continuação

Molécula	Núcleo	Este Trabalho								“Melhor” <i>ab initio</i>	Expt. σ_0^d	Expt. σ_e^e
		Método	DZP ^a	TZP ^a	QZP ^a	5ZP ^a	CBS(3,4) ^b	CBS(4,5) ^b	CBS(3,4,5) ^c			
SO ₂	¹⁷ O	HF	-336,78	-301,11	-297,36	-295,05	-294,60	-292,61	-291,37			
		MP2	-141,04	-174,86	-177,01	-175,89	-	-	-	-170,4 ^m	-205±17	
	³³ S	HF	-439,57	-388,10	-367,60	-353,37	-352,61	-338,44	-321,17			
		MP2	-90,10	-140,87	-136,27	-130,94	-132,94	-125,36	-	-134,2 ^m	-126±12	
H ₂ O	¹⁷ O	HF	338,12	331,15	328,91	328,30	327,28	327,67	328,06			
		MP2	352,24	349,60	346,11	346,05	343,59	346,00	346,06	337,9 ^h	344,0±17,2	357,6±17,2
HNC	¹ H	HF	31,17	31,13	30,56	30,50	30,12	30,45	30,51			
		MP2	31,35	31,18	30,55	30,44	30,08	30,32	30,40	30,9 ^h	30,05±0,015	
	¹⁵ N	HF	27,63	27,92	27,55	27,50	27,28	27,43	27,47	28,295 ⁿ		
		MP2	106,42	98,41	93,83	93,30	90,48	92,77	93,24	105,53 ⁿ		
HCCH	¹³ C	HF	126,80	114,08	107,69	107,12	103,03	106,52	107,07	28,493 ⁿ		
		MP2	14,46	3,94	1,96	1,42	0,54	0,82	1,20			
	¹ H	HF	54,33	35,89	32,33	31,56	29,74	30,74	31,34			
		MP2	30,25	30,57	30,35	30,33	30,20	30,30	30,31			
	¹³ C	HF	30,16	30,41	30,15	30,09	29,97	30,03	30,06			
		MP2	131,37	118,15	115,79	114,77	114,07	113,71	114,03	121,8 ^o	117,2	
H ₂ O ₂	¹ H	HF	144,25	128,08	124,62	123,45	122,11	122,21	122,84			
		MP2	26,06	25,89	25,25	25,15	24,78	25,06	25,15	25,219 ⁿ		
PH ₃	¹⁷ O	HF	25,45	25,14	24,38	24,22	23,84	24,05	23,80			
		MP2	145,71	137,10	136,33	135,45	135,76	134,52	-	133,882 ⁿ		
	³¹ P	HF	160,84	147,79	144,92	143,94	142,84	142,90	143,42			
		MP2	592,57	581,00	582,42	580,57	-	-	-	594 ^j	599,9	
NH ₃	¹ H	HF	620,30	611,21	610,58	606,79	610,13	602,83	611,33			
		MP2	29,88	29,88	29,68	29,62	29,54	29,54	29,58			
	¹⁵ N	HF	29,91	29,74	29,50	29,41	29,34	29,33	29,36			
		MP2	270,05	264,81	262,40	261,74	260,63	261,05	261,48	270,7 ^h	264,5±0,05	273,3±0,1
	¹ H	HF	280,95	279,04	275,82	275,59	273,47	275,33	275,56			
		MP2	32,00	32,04	31,59	31,51	31,26	31,45	31,51	31,6 ^h	30,68	

Tabela 5.2. Continuação

Molécula	Núcleo	Este trabalho								'Melhor' <i>ab initio</i>	Expt. σ_0^d	Expt. σ_e^e
		Método	DZP ^a	TZP ^a	QZP ^a	5ZP ^a	CBS(3,4) ^b	CBS(4,5) ^b	CBS(3,4,5) ^c			
CH ₄	¹³ C	HF	203,52	195,55	195,27	194,64	195,06	194,01	195,78	198,9 ^h	194,8±0,9	198,4±0,9
		MP2	208,77	201,85	201,28	200,71	200,84	200,10				
C ₂ H ₄	¹³ C	HF	31,61	31,83	31,56	31,55	31,36	31,54	31,55	31,6 ^h	30,61±0,024	64,5
		MP2	31,49	31,61	31,32	31,27	31,09	31,22	31,26			
		HF	70,29	60,88	57,55	56,43	55,13	55,24	55,84			
C ₂ H ₆	¹³ C	MP2	89,23	74,05	69,20		65,66			30,87	31,15	30,30
		HF	26,05	26,25	26,02	26,00	25,84	25,96	25,99			
		MP2	26,18	26,12	25,84		25,62					
		HF	191,35	183,14	182,18	181,35	181,47	180,51	183,14			
C ₂ H ₆	¹ H	MP2	195,41	187,90	186,61		185,67			30,87	31,15	30,30
		HF	30,95	31,15	30,92	30,89	30,75	30,87	31,15			
		MP2	30,68	30,76	30,51		30,30					

^aConjunto de bases descrito no texto.

^bEsses valores foram obtidos a partir do ajuste de dois pontos (TZP e QZP) para a equação (1).

^cEsses valores foram obtidos a partir do ajuste de dois pontos (QZP e 5ZP) para a equação (1).

^dEsses valores foram obtidos a partir do ajuste de três pontos (TZP, QZP e 5ZP) para a equação (2).

^eValores σ_0 experimentais foram pegos de: Helgaker e colaboradores (1999) para o H₂; para o HF, Hindermann e Cornwell (1968); para ¹⁷O em H₂O, Rayness (1983); para ¹⁵N em NH₃, Kukolich (1975); para ¹³C em CH₄, Raynes e colaboradores (1989); para ¹³C em CO, Jameson A. e Jameson C. (1987); para ¹⁷O em CO, Wasylishen e colaboradores (1984); para ¹⁵N em N₂, Jameson C. e Jameson A. (1981a); para F₂, Jameson e colaboradores, (1980); para ¹H em H₂O, NH₃, e CH₄, Raynes (1977); para ³¹P e ¹⁵N em PN, Boumam e Hansen (1990); para Cl em HCl, Fukui e colaboradores (1996); para ¹⁷O em CO₂, Gauss (1992); para ¹³C em CO₂, HCCH e C₂H₄, Wilson e Tozer (2001); para ³³S e ¹⁷O em H₂S e SO₂, Ruud e colaboradores (1994); para ³¹P em PH₃, Fukui e colaboradores (1996); para ¹H em H₂S, Ruud e colaboradores (1994).

^fPara as correções rotacional-vibracional usadas ver: Hindermann e Conwell (1968) para HF, Fowler e Raynes (1981) para H₂O, Jameson e colaboradores (1991) para NH₃, Raynes e colaboradores (1988) para CH₄, Paidarova e colaboradores (1991) para CO, Jameson e colaboradores (1981a) para N₂ e Jameson e colaboradores (1980) para F₂.

^gResultado FCI (Sundholm e colaboradores, 1995).

^hResultado GIAO-CCSD(T) (Gauss e Stanton, 1996).

ⁱResultado FCI (Gauss e Stanton, 1996).

^jResultado SOLO (Bouman e Hansen, 1990).

^kResultado GIAO-MP3 (Fukui e colaboradores, 1996).

^lResultado GIAO-CCSD (Gauss, 1992).

^mResultado IGLO-CASSCF (Ruud e colaboradores, 1994).

ⁿResultado L-CCD de orbitais variantes de *gauge* (Cybuski e Bishop, 1997).

^oResultado GIAO-CCSD (Gauss e Stanton, 1995).

Table 5.3. Blindagens anisotrópicas ($\Delta\sigma$, in ppm) calculadas aos níveis HF e MP2 usando a aproximação GIAO.

Molécula	Núcleo	Método	Este trabalho							'Melhor' <i>ab initio</i>	Expt.
			DZP ^a	TZP ^a	QZP ^a	5ZP ^a	CBS(3,4) ^b	CBS(4,5) ^c	CBS(3,4,5) ^d		
H ₂	¹ H	HF	1,74	1,65	1,95	1,96	2,17	1,97	1,96		
		MP2	1,57	1,56	1,82	1,84	2,02	1,88	1,86	1,815 ^e	
N ₂	¹⁵ N	HF	650,31	670,14	677,16	676,17	-	-	-		
		MP2	522,03	563,18	573,20	571,54	-	-	-	596,5 ^f	601,3; ^g 603±28 ^h
F ₂	¹⁹ F	HF	970,10	970,57	976,95	981,84	981,63	986,94	997,49		
		MP2	930,97	964,89	978,64	985,68	988,67	993,08	993,11	1011,7 ^f	1057; ^g 1050±50 ⁱ
HB	¹ H	HF	16,63	14,26	13,44	13,21	12,84	12,97	13,12		
		MP2	16,55	14,47	13,71	13,49	13,16	13,29	13,43	13,70 ^j	
	¹¹ B	HF	682,81	684,67	696,79	698,12	705,65	699,51	698,28		
		MP2	595,17	632,59	653,57	659,75	668,88	666,25	662,34	554,69 ^j	
HF	¹ H	HF	22,17	22,76	23,83	23,90	24,61	23,96	23,89		
		MP2	21,72	22,15	23,30	23,38	24,13	23,49	23,40	22,7 ^f	
	¹⁹ F	HF	91,88	103,64	101,85	101,72	100,54	101,58	101,72		
		MP2	78,82	87,27	85,92	85,05	84,94	84,16	83,56	94,3 ^f	93,8 ^g
CO	¹³ C	HF	422,99	440,35	444,44	444,96	447,41	445,49	445,02		
		MP2	353,77	386,89	393,47	394,43	398,26	395,45	394,59	401,0 ^f	406,1±1,4 ^g
	¹⁷ O	HF	719,16	741,91	745,88	746,06	748,78	746,25	746,08		
		MP2	630,68	673,91	681,54	681,55	687,10	681,56	681,55	694,6 ^f	676,1±26 ^g
PN	³¹ P	HF	1685,68	1652,96	1619,33	1597,97	1594,80	1575,54	1560,65		
		MP2	1244,86	1314,32	1299,21	1294,00	1288,18	1288,52	1291,26	1334 ^k	1376 ^l
	¹⁵ N	HF	1225,81	1250,64	1251,22	1246,50	-	-	-		
		MP2	787,49	900,93	903,48	900,40	-	-	-	1023 ^k	1048 ^l
HCl	¹ H	HF	21,96	21,87	22,43	22,51	22,26	22,58	22,52		
		MP2	21,44	21,58	22,26	22,37	22,77	22,48	22,38		
	³⁵ Cl	HF	276,61	295,93	296,10	297,23	296,20	298,45	-		
		MP2	253,96	263,84	262,67	262,22	261,79	261,75	261,94	279,8 ^m	298 ⁿ
CO ₂	¹³ C	HF	325,33	342,17	347,08	348,32	350,68	349,63	348,75		
		MP2	299,86	323,68	330,42	331,79	335,35	333,23	332,14		335 ^o
	¹⁷ O	HF	271,90	289,53	288,86	288,28	288,40	287,64	284,54		
		MP2	222,84	253,82	255,77	255,66	257,20	255,53	255,89		
H ₂ S	¹ H	HF	16,38	15,75	16,03	16,04	16,23	16,05	16,04		
		MP2	16,50	16,19	16,57	16,59	16,85	16,62	16,59		
	³³ S	HF	292,80	314,31	315,47	316,45	316,33	317,48	321,37		
		MP2	253,87	266,46	268,56	270,44	270,10	272,42	285,97		
SO ₂	¹⁷ O	HF	788,45	673,30	644,17	626,68	622,92	608,30	600,28		
		MP2	454,77	438,96	410,20	389,96	389,22	368,71	341,88		

Table 5.3. Continuação

Molécula	Núcleo	Este trabalho								'Melhor' <i>ab initio</i>	Expt.
		Método	DZP ^a	TZP ^a	QZP ^a	5ZP ^a	CBS(3,4) ^b	CBS(4,5) ^b	CBS(3,4,5) ^c		
H ₂ O	³³ S	HF	789,09	649,46	601,46	576,30	566,42	549,92	548,64		
		MP2	199,96	219,43	194,47	180,70	176,25	166,24	163,75		
	¹ H	HF	19,701	20,02	20,86	20,89	21,45	20,95	20,90		
		MP2	19,60	20,06	20,88	20,99	21,49	21,11	21,01	20,2 ^f	
HNC	¹⁷ O	HF	42,88	47,09	53,44	55,80	58,07	58,26	57,16		
		MP2	31,74	33,50	40,97	43,58	46,41	46,33	44,99	46,5 ^f	
	¹ H	HF	21,53	21,37	21,91	21,96	22,29	22,03	21,98		
		MP2	21,77	21,54	22,06	22,11	22,45	22,17	22,13	21,35 ^p	
HCCH	¹⁵ N	HF	359,01	370,50	377,28	378,04	382,24	378,84	378,14		
		MP2	327,76	346,85	356,32	357,18	363,24	358,07	357,25	359,72 ^p	
	¹³ C	HF	387,77	403,32	406,25	407,06	408,39	407,89	407,35		
		MP2	330,54	358,05	363,28	364,46	367,07	365,70	364,79	368,84 ^p	
H ₂ O ₂	¹³ C	HF	221,27	240,52	244,07	245,58	246,67	247,15	246,67		
		MP2	202,87	226,81	231,92	233,72	235,64	235,61	234,70	234,818 ^p	
	¹ H	HF	15,83	15,47	15,84	15,87	16,10	15,92	15,88		
		MP2	15,80	15,47	15,81	15,86	16,07	15,90	15,87	15,291 ^p	
PH ₃	¹⁷ O	HF	317,24	317,71	320,16	322,10	321,95	324,11	329,00		
		MP2	306,35	319,56	323,66	326,68	326,67	329,85	335,11	329,014 ^p	
	¹ H	HF	12,54	12,53	12,61	12,62	12,69	12,63	12,62		
		MP2	12,06	12,14	12,16	12,17	12,17	12,18	12,18	11,521 ^p	
NH ₃	³¹ P	HF	19,36	19,82	19,80	19,70	19,76	19,62	19,85		
		MP2	28,28	30,61	30,78	31,12	30,91	31,48	30,43		
	¹ H	HF	11,04	10,29	10,45	10,48	10,56	10,51	10,49		
		MP2	11,43	10,89	11,06	11,07	11,17	11,08	11,07		
CH ₄	¹⁵ N	HF	20,58	20,68	19,78	19,52	19,12	19,26	19,43		
		MP2	23,52	23,56	22,32	22,12	21,43	21,90	22,07	21,9 ^f	
	¹ H	HF	16,17	15,92	16,32	16,33	16,64	16,32	16,33		
		MP2	16,43	16,36	16,76	16,80	17,06	16,83	16,79	16,2 ^f	
C ₂ H ₄	¹ H	HF	9,91	9,58	9,97	9,98	10,24	9,99	9,98		
		MP2	10,12	9,98	10,40	10,43	10,70	10,45	10,42	10,1 ^f	
	¹³ C	HF	173,74	176,33	178,57	179,20	180,20	179,85	179,45		
		MP2	146,48	159,60	163,75		166,79				
	¹ H	HF	5,51	5,56	5,53	5,51	5,51	5,49	5,47		
		MP2	4,83	4,81	4,84		4,86				

Tabela 5.3. Continuação

Molécula	Núcleo	Este Trabalho								'Melhor' <i>ab initio</i>	Expt.
		Método	DZP ^a	TZP ^a	QZP ^a	5ZP ^a	CBS(3,4) ^b	CBS(4,5) ^b	CBS(3,4,5) ^c		
C ₂ H ₆	¹³ C	HF	10,98	10,88	11,83	11,99	12,50	12,19	12,03		
		MP2	11,86	12,90	13,65		14,20				
	¹ H	HF	9,75	9,50	9,75	9,76	9,94	9,77	9,76		
		MP2	9,86	9,77	10,07		10,28				

^aCojunto de bases descrito no texto.

^bEsses valores foram obtidos a partir do ajuste de 2 pontos (TZP e QZP) para a equação (1).

^cEsses valores foram obtidos a partir do ajuste de 2 pontos (QZP and 5ZP) para a equação (1).

^dEsses valores foram obtidos a partir do ajuste de três pontos (TZP, QZP e 5ZP) para a equação (2).

^eResultado FCI (Sundholm e colaboradores, 1995).

^fResultado GIAO-CCSD(T) (Gauss e Stanton, 1996).

^gValor derivado a partir da constante de rotação de spin e a parte diamagnética calculada (para referências, ver Tabela 5.1).

^hValor do estado sólido (Ishol e Scott, 1977).

ⁱValor do estado sólido (O'Reilley e colaboradores, 1971).

^jResultado FCI (Gauss e Stanton, 1996).

^kResultado SOLO (Bouman e Hansen, 1990).

^lValor do estado sólido (Bouman e Hansen, 1990).

^mResultado GIAO-MP3 (Fukui e colaboradores, 1996).

ⁿValor do estado sólido (Fukui e colaboradores, 1996).

^oValor derivado a partir da constante de rotação de spin e a parte diamagnética calculada. Valor citado por Gauss e Stanton (1995).

^pResultado L-CCD de orbitais variantes de *gauge* (Cybuski e Bishop, 1997).

Tabela 5.4. Desvios absolutos médios ($|d|$) com respeito as blindagens experimentais^a e aos “melhores” valores *ab initio*^b.

Método		TZP ^c	QZP ^c	5ZP ^c	CBS(3,4) ^d	CBS ^e (4,5)	CBS(3,4,5) ^f
HF	$ d _{\sigma}(\text{expt.})$	40,40	38,94	37,51	37,82	36,16	34,50
MP2	$ d _{\sigma}(\text{expt.})$	14,48	13,58	13,58	13,01	13,60	13,33
HF	$ d _{\Delta\sigma}(\text{expt.})$	83,62	81,21	77,89	79,56	74,41	72,55
MP2	$ d _{\Delta\sigma}(\text{expt.})$	41,60	39,60	39,77	38,53	39,94	39,23
HF	$ d _{\Delta\sigma}(\text{“melhor”})$	41,50	41,74	40,62	42,01	39,44	38,35
MP2	$ d _{\Delta\sigma}(\text{“melhor”})$	17,35	15,95	15,97	15,45	16,12	15,91

^aOnde possível foram usados valores experimentais com correções rotacional-vibracional.

^bVer Tabelas 5.1 e 5.2.

^cConjunto de bases descrito no texto.

^dAs blindagens foram obtidas a partir do ajuste de dois pontos (TZP e QZP) para a equação (1).

^eAs blindagens foram obtidas a partir do ajuste de dois pontos (QZP e 5ZP) para a equação (1).

^fAs blindagens foram obtidas a partir do ajuste de três pontos (TZP, QZP e 5ZP) para a equação (2).

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho foi gerado o conjunto de bases A5ZP (de Oliveira e Jorge, 2008a) para o H e os elementos Li-Ar. Esse conjunto em conjunção com DZP, TZP, QZP, 5ZP, ADZP, ATZP e AQZP (Canal e colaboradores, 2005; Barbieri e colaboradores, 2006; Jorge e colaboradores, 2006a e Fantin e colaboradores, 2007) formam uma seqüência hierárquica de conjuntos de bases para sistematicamente reduzirem o erro de truncamento de conjunto de bases. A5ZP foi gerada a partir de 5ZP através de adição de uma função difusa para cada simetria (s, p,..., h), as quais foram otimizadas ao nível de teoria HF ou MP2.

Ao nível B3LYP, verificou-se que com exceção de valores pequenos de $\Delta\alpha$ e $\bar{\beta}$ o conjunto de bases A5ZP atingiu precisão próxima ao limite CBS.

Foi mostrado que exceto para HCl ($\Delta\alpha$) e HCP (μ), os valores μ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ B3LYP/A5ZP estáticos estão próximos aos resultados obtidos com um nível de teoria mais alto [CCSD(T)] reportados na literatura, e que quando ZPVC são adicionadas aos nossos valores de $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ dinâmicos, a concordância com dados experimentais determinados em 632,8 nm é boa. Para HF, H₂O, NH₃ e HCP, todos valores de $\bar{\beta}$ B3LYP/A5ZP estáticos são sobrestimados quando comparados com os correspondentes calculados com o método CCSD(T), mas eles apresentam melhor concordância com o experimento. Por outro lado, para HCl e H₂S, as hiperpolarizabilidades CCSD(T) e experimental são, respectivamente, cerca de duas e três vezes maiores que aquelas obtidas neste trabalho.

Finalmente, uma análise do conjunto de resultados apresentados neste trabalho (de Oliveira e Jorge, 2008a) mostrou que o funcional híbrido B3LYP não funciona bem somente para valores pequenos de momento de dipolo elétrico e primeira hiperpolarizabilidade.

A convergência dos parâmetros previstos GIAO-HF e -MP2 RMN com os conjuntos de bases XZP (Canal e colaboradores, 2005; Barbieri e colaboradores, 2006; Jorge e colaboradores,

2006) foi também examinada para 20 moléculas (de Oliveira e Jorge, 2008b) contendo átomos da primeira e/ou segunda filas.

Limites HF e MP2 de constantes de blindagem foram estimados neste trabalho. Para a maioria dos compostos, os limites dos CBSs foram obtidos ao nível 5ZP. Os resultados CBS(4,5) e CBS(3,4,5) estão em boa concordância com os limites HF e MP2/5ZP estabelecidos aqui, respectivamente. Portanto, para as poucas moléculas que a convergência de constantes de blindagens RMN não foi atingida ao nível 5ZP, resultados CBSs podem ser considerados como uma estimativa desses limites. Os limites MP2 reportados neste trabalho são úteis para calibrar outras aproximações (tais como aquelas baseadas em DFT) para constantes de blindagens calculadas de alguns compostos cujos dados de referência ainda não foram reportados na literatura.

Também mostramos que os resultados HF e MP2 nem sempre convergem para os dados de referência quando o conjunto de bases aumenta, conseqüentemente, a melhor concordância com respeito as blindagens experimental e “melhor” *ab initio* foi obtida com o modelo MP2/CBS(3,4). O custo computacional para realizar cálculos MP2/CBS(3,4) é relativamente baixo, então, ele pode ser usado para calcular constante de blindagem RMN de compostos maiores que aqueles estudados neste trabalho. Em adição, verificamos que as constantes de blindagens isotrópica e anisotrópica MP2 de átomos pesados estavam mais próximas dos estudos teóricos de referência e experimental que os resultados HF.

No endereço eletrônico <http://www.cce.ufes.br/qcgv/pub/>, encontram-se os conjuntos de bases gerados pelo grupo de Química Quântica de Vitória, inclusive aquele (A5ZP) construído nesta tese.

Referências bibliográficas

- Alparone, A., Millefiori, A. e Millefiori, S. 2005 *Chem. Phys. Lett.* **409** 288.
- Atkins, P W e Friedman, R S 1997 *Molecular Quantum Mechanics* 3^a Ed. Oxford University Press, New York.
- Barbieri, P. L., Fantin, P. A. e Jorge, F. E. 2006 *Mol. Phys.* **104** 2945.
- Becke, A. D. 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098.
- Becke, A. D. 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648.
- Borman, S. 1990 *Chem. Eng. News* **9** 22.
- Bouman, T. D. e Hansen, A. E. 1990 *Chem. Phys. Lett.* **175** 292.
- Boys, S. F. 1950 *Proc. R. Soc. A* **200** 542.
- Bridge, N. J. e Buckingham, A. D. 1966 *Proc. R. Soc. London Ser. A* **295** 334.
- Buckingham, A. D. 1967 *Adv. Chem. Phys.* **12** 107.
- Buckingham, A. D. 1997 *Optical, Electric and Magnetic Properties of Molecules*, Elsevier, Amsterdam.
- Camiletti, G. G., Machado, S. F e Jorge, F. E. 2008 *J. Comp. Chem.* **29** 2434.
- Canal Neto, A., Muniz, E. P., Centoducatte, R. e Jorge F. E. 2005 *Theochem* **718** 219.
- Canal Neto, A. e Jorge, F. E. 2007a *Chirality* **19** 67.
- Canal Neto, A. e Jorge, F. E. 2007b *Chin. Phys. Lett.* **24** 1207.
- Cybulski, S M e Bishop, D M 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 4082.
- Custódio, R., Goddard, J. D., Giordan, M. e Morgon, N. H. 1992 *Can. J. Chem.* **70** 580.
- Custódio, R. e Goddard, J. D. 1993 *J. Mol. Structure (Theochem)* **100** 75.

- Da Silva, A. B. F. e Trsic, M. 1996 *Can. J. Chem.* **74** 1526.
- De Oliveira, P. J. P. e Jorge, F. E. 2008a *Chem. Phys. Lett.* **463** 235.
- De Oliveira, P. J. P. e Jorge, F. E. 2008b *Journal of Physics B, Atomic, Molecular and Optical Physics* **41** 145101.
- Diercksen, G. H. F., Kelo, V., Ross, B. O. e Sadlej, A. J. 1983 *Chem. Phys.* **77** 93.
- Dunning, T. H. 1970 *J. Chem. Phys.* **42** 2823.
- Dunning, T. H. 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007.
- Fantin, P. A., Barbieri, P. L., Canal Neto, A. e Jorge, F. E. 2007 *J. Mol. Structure (Theochem)* **810** 103.
- Feller, D 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 6104.
- Feller, D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 7059.
- Feynman, R. P. 1939 *Phys. Rev.* **56** 340.
- Fowler, P. W. e Raynes, W. T. 1981 *Mol. Phys.* **43** 65.
- Frisch, M. J. e colaboradores 2003 *Gaussian 03, Revision A.1.* Gaussian, Inc, Pittsburgh.
- Fukui, H., Baba, T., Narumi, J., Inomata, H., Miura, K. e Matsuda, H. 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 4692.
- Gauss, J. 1992 *Chem. Phys. Lett.* **191** 614.
- Gauss, J. 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 3629.
- Gauss, J., Stanton, J. F. 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 3561.
- Gauss, J. e Stanton, J. F. 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 2574.
- Guan J., Duffy, P., CarternJ, T., Chong, D. P., Casida, K. C., Casida, M. E. e Wrinn, M. 1993 *J. Chem. Phys.* **9** 4753.
- Haken, H. e Wolf, H.C. 1995 *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*, Springer, Berlin .

- Halkier, A., Helgaker, T., Klopper, W., Jorgenson, P. e Császár, A. G. 1999 *Chem. Phys. Lett.* **310** 385.
- Halkier, A., Helgaker, T., Jorgenson, P., Klopper, W., Koch, H., Olsen, J. e Wilson, A. K. 1998 *Chem. Phys. Lett.* **286** 243.
- Hammond, B. L. e Rice, J. E. 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 1138.
- Helgaker, T., Jaszunski, M. e Ruud, K. 1999 *Chem. Rev.* **99** 293.
- Helgaker, T., Klopper, W., Koch, H. e Noga, J. 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 9639.
- Hellmann, J. 1937 *Einführung in die Quantenchemie*, Deuticke, Leipzig.
- Hindermann, D. K. e Cornwell, C. D. 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 4148.
- Hinchliffe, A. e Soscún, H. J. 2005 *Chem. Phys. Lett.* **412** 365.
- Hirschfelder, J. O., Curtis, C. F. e Bird, R. B. 1954 *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York.
- Hirst, D. M. 1990 *A computational approach to chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Hohenberg, P. e Konh, W. 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- Huzinaga, S. e Klobukowski, M 1985 *J. Molec. Struc.* **167** 1.
- Ishol, L. M. e Scott, T. A. 1977 *J. Magn. Reson.* **27** 23.
- Jameson, A. K. e Jameson, C. J. 1987 *Chem. Phys. Lett.* **134** 461.
- Jameson, C. J. 1991 *Chem. Rev.* **91** 1375.
- Jameson, C. J., de Dios, A. C. e Jameson, A. K. 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 1069.
- Jameson, C. J., Jameson, A. K., Oppusunggu, D., Wille, S., Burrell, P. M. e Mason, J. 1981a *J. Chem. Phys.* **74** 81.
- Jameson, C. J., Jameson, A. K., Wille, S. e Burrell, P. M. 1981b *J. Chem. Phys.* **74** 853.
- Jameson, C. J., Jameson, A. K. e Burrell, P. M. 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 6013.

- Jensen, F. 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 9113.
- Jensen, F. 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 7372.
- Jensen, F. 2007 *Introduction to Computational Chemistry* 2^a Ed. John Wiley, Chichester.
- Jorge, F. E., Sagrillo, P. S. e Oliveira, R. A. 2006a *Chem. Phys. Lett.* **432** 437.
- Jorge, F. E., Bernado, L. M. e Muniz, E. P. 2006b *J. Theor. Comput Chem.* **5** 223.
- Jorge, F. E. e Aboul Hosn, H. M. 2001 *Chem. Phys.* **254** 255.
- Jorge, F. E. e de Castro, E. V. R. 1999 *Chem. Phys. Lett.* **302** 454.
- Jorge, F. E. e Fantin, P. A. 1999 *Chem. Phys.* **249** 105.
- Jorge, F. E. e Franco, M. L. 2000 *Chem. Phys.* **253** 21.
- Jorge, F. E. e Martins, R. F. 1998 *Chem. Phys.* **233** 1.
- Jorge, F. E. e Muniz, E. P. 1999 *Int. J. Quantum Chem.* **71** 307.
- Kohn, W. e Sham, L. J. 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133.
- Kukolich, S. G. 1975 *J. Am. Chem. Soc.* **97** 5704.
- Kumar, A. e Meath, W. J. 1985 *Can. J. Chem.* **63** 1616.
- Lee C., Yang, W. e Parr, R. G. 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785.
- Levine, Ira N. 2000 *Quantum Chemistry* 5^a Ed. Prentice Hall, New Jersey.
- Liu, S. Y. e Dykstra, C. E. 1987 *J. Chem. Phys.* **91** 1749.
- Lide, D. R. (Editor) 1994 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, London.
- Luo, Y., Agren, H., Vahtra, O., Jrgensen, P., Spirko, V. e Hettem, H. 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 7159.
- Maroulis, G. e Pouchan, C. 1998 *Phys. Rev. A* **57** 2440.
- Maroulis, G. e Thakar, A. J. 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 7623.
- Maroulis, G. 2003 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **633** 177.

- Maroulis, G 1998a *Chem. Phys. Lett.* **289** 403.
- Maroulis, G 1998b *Chem. Phys. Lett.* **108** 5432.
- Mohallem, J.R., Dreizler, R.M. e Trsic, M. 1986 *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **20** 45.
- Muniz, E. P. e Jorge, F. E. 2006 *Int. J. Quantum Chem.* **106** 943.
- Murphy, W. F. 1977 *J. Chem. Phys.* **67** 5877.
- Newton, M. D., Lathan, W. A., Hehre, W. J. e Pople, J. A. 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 4064.
- O' Reilly, D. E., Peterson, E. M., Elsaffar, Z. M. e Scheie, C. E. 1971 *Chem. Phys. Lett.* **8** 470.
- Ogilvie, J. F. 1988 *J. Phys. B* **21** 1663.
- Paidarova, I., Komasa, J. e Oddershede, J. 1991 *Mol. Phys.* **72** 559.
- Partridge, H. 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 6643.
- Perdew, J. P. 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8822.
- Perdew, J. P. e Wang, Y. 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8800.
- Pople, J. A., Binkley, J. S. e Seeger, R. 1976 *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **10** 1.
- Pople, J. A. e Nesbet, R. K. 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 571.
- Prigogine, I. e Stuart, A. R. *Advances in Chemical Physics* 2002, John Wiley & Sons, New York.
- Raffanetti, R. C. e Ruedenberg, K. 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 5978.
- Ramsey, N.F. 1950 *Phys. Review.* **78** 695.
- Ramsey, N.F. 1953 *Phys. Review.* **90** 232.
- Raynes, W. T., McVay, R. e Wright, S. J. 1989 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **85** 759.
- Raynes, W. T., Fowler, P. W., Lazzeretti, P., Zanasi, R. e Grayson, M. 1988 *Mol. Phys.* **64** 143.
- Raynes, W. T. 1977 *Nucl. Magn. Reson.* **7** 1.
- Raynes, W. T. 1983 *Mol. Phys.* **49** 443.
- Roothaan, C C J 1951 *Rev. Mod. Phys.* **23** 69.

- Russell, A. J. e Spackman, M. A. 1995 *Mol. Phys.* **84** 1239.
- Russell, A. J. e Spackman, M. A. 1997 *Mol. Phys.* **90** 251.
- Ruud, K., Helgaker, T., Kobayashi, R., Jorgensen, P. e Jensen, H. J. A. 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 8178.
- Ruedenberg, K., Raffanetti, R. C. e Bardo, R. D. 1973 *Energy, Structure, and Reactivity. Proceedings of the 1972 Boulder Seminar Research Conference on Theoretical Chemistry*, Wiley, New York.
- Sadley, A. J. 1988 *Collect. Czech. Chem. Commun* **53** 1995.
- Sgrillo, P. S., Jorge, F. E., Barbieri, P. L. e Fantin, P. A. 2007 *J. Braz. Chem. Soc.* **18** 1448.
- Schäfer, A., Horn, H. e Ahlrichs, R. 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 2571.
- Sekino, H. e Bartlett, R. J. 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 3022.
- Shelton, D. P. 1980 *Phys. Rev. A.* **42** 2578.
- Shelton, D. P. e Rice, J. E. 1994 *Chem. Rev.* **94** 3.
- Silver, J. C., Wilson, S. e Nieuwpoort, W. C. 1978 *Int. J. Quant. Chem.* **14** 635.
- Strey, G. e Mills, I. M. 1973 *Mol. Phys.* **26** 129.
- Sundholm, D., Gauss, J. e Ahlrichs, R. 1995 *Chem. Phys. Lett.* **243** 264.
- Szabo, A. e Ostlund Neil, S. 1996 *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, New York.
- Schindler, M. e Kutzelnigg, W. 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 1919.
- Ruud, K., Helgaker, T., Kobayashi, R., Jorgensen, P. e Jensen, H. J. A. 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 8178.
- Tyler J. K. 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 1170.
- Van Caillie, C. e Amos, R. D. 1998 *Chem. Phys. Lett.* **291** 71.
- Verhoeven, J. e Dymmus, A. 1985 *J. Chem. Phys.* **52** 3222.
- Vosko, S. H., Wilk, L. e Nusair, M. 1980 *Can. J. Phys.* **58** 1200.

- Wasylshen, R. E., Mooibroek, S. e Macdonald, J. B. 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 1057.
- Werner, H. J. e Meyer, W. 1975 *Mol. Phys.* **31** 855.
- Weigend, F., Furche, F. e Ahlrichs, R. 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 12753.
- Wilson, P. J. e Tozer, D. J. 2001 *Chem. Phys. Lett.* **337** 341.
- Wilson, S. 1984 *Electron correlation in molecules*, Clarendon Press, Oxford.
- Woon, D. E. e Dunning, T. H. 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358.
- Wolinsk, K., Hilton, J. F. e Pulay, P. 1990 *J. Am. Chem. Soc.* **112** 8251.
- Zeiss, G. D., Meath, W. J., Mcdonald, J. C. F. e Dawson, D. J. 1977 *Can. J. Phys.* **55** 2080.
- Ziegler, T. 1991 *Chem. Rev.* **91** 651.