

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

**CESAR TURCZYN CAMPOS**

**CONJUNTOS DE BASES GAUSSIANAS: APLICAÇÕES EM  
CÁLCULOS DE CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS E  
ROTAÇÃO ÓTICA**

Vitória, 2012

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

**CESAR TURCZYN CAMPOS**

**CONJUNTOS DE BASES GAUSSIANAS: APLICAÇÕES EM  
CÁLCULOS DE CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS E  
ROTAÇÃO ÓTICA**

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.

# Dedicatória

Dedico esse trabalho aos meus pais José Nivaldo Campos Vieira e Leila Aparecida Turczyn Campos, ao meu irmão Juliano Turczyn Campos.

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, José Nivaldo Campos Vieira e Leila Aparecida Turczyn Campos, e ao meu irmão Juliano Turczyn Campos pelo total incentivo à minha constante evolução. Agradeço ao meu orientador Francisco Elias Jorge pela confiança, empenho, paciência e incentivo. Finalmente agradeço a CAPES e FAPES e pelo apoio financeiro. E ao CNPq pela bolsa concedida.

# Sumário

<b>Dedicatória</b> .....	<b>v</b>
<b>Agradecimentos</b> .....	<b>vi</b>
<b>Sumário</b> .....	<b>vii</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>x</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>x</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b> .....	<b>xi</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>xiv</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>xvi</b>
<b>CAPÍTULO 1 - Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 - Métodos <i>Ab Initio</i> e Teoria do Funcional Densidade</b> .....	<b>12</b>
2.1 - Introdução.....	13
2.2 - O Método de Hartree .....	13
2.3 - Equações de Hartree-Fock para Moléculas.....	16
2.4 - Método Hartree-Fock-Roothaan .....	21
2.5 - Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem .....	25
2.6 - Método Coupled-Cluster .....	29
2.7 - Teoria do Funcional da Densidade.....	35
2.8 - A Transformação Douglas-Kroll .....	40
<b>CAPÍTULO 3 - Funções de Base e Bases</b> .....	<b>44</b>
3.1 - Introdução.....	45
3.2 - Orbitais Hidrogenóides.....	45

3.3 - Funções Tipo Slater.....	46
3.4 - Funções Tipo Gaussianas .....	47
3.5 - Conjunto de Bases Mínimo .....	48
3.6 - Conjuntos de Bases Dupla Zeta e Estendido.....	48
3.7 - Bases de Valência.....	49
3.8 - Base de Valência Separada.....	49
3.9 - Funções de Polarização .....	50
3.10 - Funções Difusas .....	50
3.11 - Bases Iguamente Temperadas .....	51
3.12 - Bases Bem Temperadas.....	52
3.13 - Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado.....	52
<b>CAPÍTULO 4 - Conjuntos de Bases Gaussianas de Qualidade Sêxtupla Zeta para Hidrogênio até Argônio.....</b>	<b>54</b>
4.1 - Introdução .....	55
4.2 - Determinação do Conjunto de Bases .....	55
4.2.1 - Conjunto de Bases Gaussianas Contraídas para H-Ar .....	55
4.2.2 - Funções de Polarização para H-Ar.....	56
4.2.3 - Conjunto de Bases Douglas-Kroll-Hess.....	57
4.3 - Detalhes Computacionais.....	57
4.4 - Resultados e Discussão .....	58
<b>CAPÍTULO 5 - Conjuntos de Bases <math>XZP+1d</math> e <math>XZP+1d-DKH</math> para Elementos da Segunda Fila: Aplicação em Cálculos de Energias Vibracional de Ponto Zero e de Atomização <math>CCSD(T)</math> .....</b>	<b>68</b>
5.1 - Introdução .....	69

5.2 - Funções d Estreitas .....	69
5.3 - Detalhes Computacionais.....	70
5.4 – Resultados e Discussão .....	71
<b>CAPÍTULO 6 - Convergência de Conjuntos de Bases em Cálculos <i>DFT</i> de Rotação Ótica.....</b>	<b>78</b>
6.1 - Introdução .....	79
6.2 - Extrapolação para o Limite do Conjunto de Bases Completo .....	80
6.3 - Detalhes Computacionais.....	80
6.4 - Resultados e Discussão .....	81
<b>CAPÍTULO 7 - Conclusões .....</b>	<b>86</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>90</b>

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 4.1</b> - Energias vibracionais de ponto zero teórica e experimental (em kcal/mol). .....	59
<b>Tabela 4.2</b> - Energias de atomização <sup>a</sup> <i>CCSD(T)</i> de algumas moléculas poliatômicas. Nos cálculos de $D_0$ , a aproximação de caroço congelado para correlação eletrônica foi usada e os efeitos relativísticos escalares [ <i>CCSD(T)/XZP - DKH-CCSD(T)/XZP</i> ] são dados entre parênteses. ....	60
<b>Tabela 4.3</b> - Comprimento de ligação ( $r_e$ ), momento de dipolo elétrico ( $\mu$ ), polarizabilidade de dipolo média ( $\bar{\alpha}$ ) e anisotropia ( $\Delta\alpha$ ) teórico e experimental de $\text{CO}_2$ e $\text{SO}_2$ . ....	67
<b>Tabela 5.1</b> - Funções d estreitas adicionadas aos conjuntos de bases não relativístico e relativístico de Na-Cl. ....	70
<b>Tabela 5.2</b> - Energias vibracionais de ponto zero teórica e experimental de moléculas contendo elementos da segunda fila (em kcal/mol). ....	72
<b>Tabela 5.3</b> - Energias de atomização <sup>a</sup> <i>CCSD(T)</i> de algumas moléculas poliatômicas contendo elementos da segunda fila. Nos cálculos de $D_0$ , a aproximação de caroço congelado para correlação eletrônica foi usada e os efeitos relativísticos escalares [ <i>CCSD(T)/XZP-DKH - CCSD(T)/XZP</i> ou <i>CCSD(T)/XZP+1d-DKH - CCSD(T)/XZP+1d</i> ] são dados entre parênteses. ....	72
<b>Tabela 5.4</b> - Parâmetros geométricos e frequências vibracionais harmônicas <i>CCSD(T)</i> de $\text{SO}_2$ obtidas com diferentes conjuntos de bases. A aproximação de caroço congelado para correlação eletrônica foi usada. ....	77
<b>Tabela 6.1</b> - Valores $[\alpha]_D$ calculado e experimental para as moléculas listadas na Fig. 1. ....	83

## Lista de Figuras

<b>Fig. 1</b> - Moléculas 1-13 da amostra teste e suas configurações estereoquímicas, para as quais cálculos foram realizados .....	79
---	----



# Lista de Abreviaturas

<i>AXZP, X=D, T and Q</i>	<i>Augmented basis sets of double, triple, quadruple zeta valence qualities plus polarizations functions</i>
<i>CBS</i>	<i>Complete basis set</i>
<i>cc-pVXZ, X=D, T and Q</i>	<i>Correlation consistent polarized valence basis sets of double, triple and quadruple zeta qualities</i>
<i>CC</i>	<i>Coupled-Cluster</i>
<i>CCSD(T)</i>	<i>Coupled-Cluster with single and double and perturbative triple excitations</i>
<i>CGBS</i>	<i>Contracted Gaussian basis set</i>
<i>CI</i>	<i>Configuration interaction</i>
<i>CISD</i>	<i>Configuration interaction single and perturbative double excitations</i>
<i>CM</i>	<i>Center of mass</i>
<i>CSF</i>	<i>Configuration state function</i>
<i>CV</i>	<i>Core/Valence</i>
<i>DFT</i>	<i>Density functional theory</i>
<i>DHF</i>	<i>Dirac-Hartree-Fock</i>
<i>DK</i>	<i>Douglas-Kroll</i>
<i>GC</i>	<i>Generator coordinate</i>
<i>GCHF</i>	<i>Generator coordinate Hartree-Fock</i>
<i>GIAO</i>	<i>Gauge-included atomic orbital</i>
<i>GTF</i>	<i>Gaussian-type function</i>
<i>HF</i>	<i>Hartree-Fock</i>
<i>HFR</i>	<i>Hartree-Fock-Roothan</i>

<i>IGCHF</i>	<i>Improved generator coordinate Hartree-Fock</i>
<i>KS</i>	<i>Kohn-Sham</i>
<i>LDA</i>	<i>Local density approximation</i>
<i>LDA-NL</i>	<i>Local density approximation non local</i>
<i>LSDA</i>	<i>Local-spin-density approximation</i>
<i>MAPD</i>	<i>Mean absolute percentage deviation</i>
<i>MO</i>	<i>Molecular orbital</i>
<i>MP2</i>	<i>Second-order perturbation theory Møller-Plesset</i>
<i>MP</i>	<i>Møller-Plesset</i>
<i>OR</i>	<i>Optical rotation</i>
<i>MIGCHF</i>	<i>Molecular improved generator coordinate Hartree-Fock</i>
<i>RHF</i>	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
<i>ROHF</i>	<i>Restricted open-shell Hartree-Fock</i>
<i>ROMP2</i>	<i>Restricted open-shell Møller-Plesset second order perturbation theory</i>
<i>SCF</i>	<i>Self-consistent field</i>
<i>STF</i>	<i>Slater-type function</i>
<i>SO</i>	<i>Spin orbital</i>
<i>TDDFT</i>	<i>Time-dependent density functional theory</i>
<i>XZP+1d, X=D, T, Q, 5, and 6</i>	<i>Basis sets of double, triple, quadruple, quintuple and sextuple zeta valence qualities plus polarization and tight functions</i>
<i>XZP+1d-DKH, X=D, T, Q, 5, and 6</i>	<i>Relativistic basis sets of double, triple, quadruple, quintuple and sextuple zeta valence qualities plus polarization and tight functions</i>
<i>XZP, X=D, T, Q, 5, and 6</i>	<i>Basis sets of double, triple, quadruple, quintuple and</i>

	<i>sextuple zeta valence qualities plus polarization functions</i>
<i>XZP-DKH, X=D, T, Q, 5, and 6</i>	<i>Relativistic basis sets of double, triple, quadruple, quintuple and sextuple zeta valence qualities plus polarization functions</i>
<i>ZPVE</i>	<i>Zero-point vibrational energy</i>

# Resumo

Conjuntos de bases Gaussianas segmentados para todos os elétrons de qualidade sêxtupla zeta de valência mais funções de polarização (*6ZP*) para os elementos de H a Ar foram construídos para serem usados em conjunção com os Hamiltonianos não relativísticos e Douglas-Kroll-Hess (*DKH*). O efeito relativístico escalar ao nível de teoria *coupled cluster* (*CC*) em energias de atomização para uma amostra de moléculas foi discutido. Melhorias adicionais nas energias de atomização foram atingidas aplicando correções devido a correlação caroço/valência, efeito spin-órbita atômico e adição de funções d e f estreitas aos elementos da segunda fila. Isso levou a estimativas para o calor de formação de boro gasoso e tetrafluoreto de carbono.

Com o propósito de ter uma melhor descrição de algumas propriedades moleculares, os conjuntos não relativístico e relativístico de qualidades dupla, tripla, quádrupla, quádrupla e sêxtupla zeta de valência mais funções de polarização (*XZP* e *XZP-DKH*,  $X=D, T, Q, 5$  e  $6$ ), para os elementos de H a Ar foram aumentados com “funções de polarização internas” d de expoente alto, as quais foram otimizadas em ambiente molecular ao nível Møller-Plesset de segunda ordem. Ao nível de teoria *CC*, verificou-se que a inclusão de funções d estreitas nesses elementos foi essencial para melhorar a concordância entre valores teórico e experimental de energia vibracional de ponto zero (*zero-point vibrational energy*, *ZPVE*) e energia de atomização. Para todas as moléculas estudadas, os erros *ZPVE* são sempre menores que 0,5%. As energias de atomização foram também melhoradas aplicando correções devido a correlação caroço/valência e efeitos spin-órbita atômico. Isso leva a estimativas de energias de atomização de vários compostos em fase gasosa. O maior erro (1,2 kcal/mol) ocorreu para  $\text{SiH}_4$ .

Finalmente, usando a sequência hierárquica de conjuntos de bases aumentados de qualidades dupla, tripla e quádrupla zeta de valência mais funções de polarização (*AXZP*,  $X = D, T$  e  $Q$ ) para os átomos de H a Ar juntamente com os funcionais *B3LYP*, *PBE1PBE*, *M06* e *M06-2X*, um estudo sistemático de convergência de conjuntos de bases Gaussianas em cálculos de rotações

ópticas dependentes de frequência ( $[\alpha]_{\omega}$ ) de treze moléculas rígidas quirais em suas geometrias de equilíbrio foi reportado. Através de cálculos diretos ou por ajuste de valores calculados diretamente através de um esquema de extrapolação, estimativas dos limites dos conjuntos de bases completos foram obtidas. Esses limites podem ser usados como valores de referência para calibrar cálculos de teoria do funcional da densidade futuros.

# Abstract

*Segmented all-electron contracted sextuple zeta valence plus polarization function (6ZP) basis sets for the elements from H to Ar were constructed to be used in conjunction with the non-relativistic and Douglas-Kroll-Hess (DKH) Hamiltonians. The scalar relativistic effect at the coupled cluster (CC) level of theory on atomization energy for a sample of molecules was discussed. Additional improvements in the atomization energies were achieved by applying corrections due to core/valence correlation, atomic spin-orbit effects, and addition of tight d and f functions on second-row elements. This leads to estimates for the heat of formation of gaseous boron and carbon tetrafluoride.*

*With the purpose to have a better description of some molecular properties, the non relativistic and relativistic segmented all-electron contracted double, triple, quadruple, quintuple, and sextuple zeta valence plus polarization function (XZP and XZP-DKH, X= D, T, Q, 5, and 6) basis sets for the elements from H to Ar were augmented with high-exponent d “inner polarization functions”, which were optimized in the molecular environment at the Møller-Plesset second-order level. At the CC level of theory, the effect of including tight d functions in these elements was found to be essential to improve the agreement between theoretical and experimental zero-point vibrational energy (ZPVE) and atomization energy. For all molecules studied, the ZPVE errors are always smaller than 0.5%. Additional improvements in the atomization energies were achieved by applying corrections due to core/valence correlation and atomic spin-orbit effects. This leads to estimates for the atomization energies of various compounds in gaseous phase. The largest error (1.2 kcal/mol) occurs for SiH<sub>4</sub>.*

*Finally, using the hierarchical sequence of augmented XZP (AXZP, X = D, T, and Q) for the atoms from H to Ar in conjunction with the B3LYP, PBE1PBE, M06, and M06-2X functionals, a systematic study of Gaussian basis set convergence on frequency dependent optical rotation ( $[\alpha]_{\omega}$ ) calculations of thirteen rigid chiral molecules at their equilibrium geometries were*

*reported. By direct calculations or by fitting the directly calculated values through one extrapolation scheme, estimates of complete basis set limits were obtained. These limits can be used as reference values to calibrate further density functional theory calculations.*

# **CAPÍTULO 1**

## **Introdução**



Em 1911, Ernest Rutherford propôs um modelo para a estrutura atômica onde os elétrons giram ao redor do núcleo em várias órbitas, assim como os planetas do sistema solar giram ao redor do Sol. Esse modelo não funcionou a contento, uma vez que segundo a teoria eletromagnética clássica uma partícula carregada acelerada emite energia na forma de ondas eletromagnéticas, então, um elétron girando ao redor do núcleo deveria perder energia continuamente através de radiação, resultando em uma trajetória em espiral até o núcleo. Uma solução para esse problema foi proposta por Niels Bohr em 1913, que resultou na quantização de energia para o átomo de hidrogênio. Uma vez que a energia do elétron foi quantizada, esse só poderia mover-se em algumas órbitas permitidas. Em 1923, Louis de Broglie sugeriu que o movimento dos elétrons possui um aspecto ondulatório, unificando os conceitos de partícula e onda.

A formulação matemática desse novo ramo da Física, denominada Mecânica Quântica, surgiu em 1926, com os trabalhos de Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger, entre outros. Em 1927, surge o princípio da incerteza, que substitui o conceito de estado físico da Mecânica Clássica, dado pela posição e momento de cada partícula, por um novo conceito. Um postulado da Mecânica Quântica considera que um estado de um sistema pode ser completamente descrito por uma função de onda, que é uma solução de uma equação introduzida por Schrödinger na primeira metade de 1926, conhecida como equação de Schrödinger. Essa função não tem significado físico, porém seu módulo ao quadrado dá a densidade de probabilidade eletrônica. Não existe solução exata para a equação de Schrödinger para sistemas com mais de duas partículas se considerarmos, por exemplo, interações elétron-elétron, então, vários métodos aproximativos têm sido desenvolvidos. Entre esses, destacam-se os métodos variacional e perturbativo.

Em 1928, Douglas Rayner Hartree introduziu, através de argumentos físicos intuitivos, o método de campo autoconsistente (*self-consistent field, SCF*), para obter soluções de sistemas atômicos considerando a repulsão eletrônica. John Clarke Slater (Slater, 1930) e Vladimir Aleksandrovich Fock (Fock, 1930) fizeram correções ao método original de Hartree. O método

modificado ficou conhecido como método Hartree-Fock (*HF*). Já em 1951, Clemens C. J. Roothaan sugere escrever a parte espacial da função de onda de um elétron como uma combinação linear de funções conhecidas, denominadas funções de base. Esse tratamento matemático introduzido por Roothaan, que ficou conhecido como método *HF-Roothaan* (*HFR*), foi crucial para viabilizar cálculos moleculares com muitos elétrons. Desde então, a busca por conjuntos de bases que descrevam precisamente propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos e moleculares tornou-se intensa.

Dois tipos de funções de base destacaram-se, a saber: Funções tipo Slater (*Slater-type functions, STFs*) e funções tipo Gaussianas (*Gaussian-type functions, GTFs*). As *STFs* descrevem bem o comportamento eletrônico nas regiões próximas e afastadas do núcleo, e foram extensivamente utilizadas em cálculos atômicos. As *GTFs* descrevem bem as regiões intermediárias e passaram a ser extensivamente utilizadas em cálculos moleculares (Boys, 1950), uma vez que cálculos de integrais multicêntricas tornam-se factíveis ao se utilizar este tipo de funções.

Na literatura surgiu um grande número de conjuntos de bases de *GTFs*, que foram utilizados em cálculos *ab initio* atômicos e moleculares (Huzinaga, 1971; Huzinaga, 1985a; Hehre e colaboradores, 1986; Mohallem e colaboradores, 1986; Sadlej, 1988; Koga e Takkar, 1993; Kobus e colaboradores, 1994; de Castro e Jorge, 1998; Jensen, 2001; Weigend e colaboradores, 2003).

Na década de 50, um procedimento denominado método coordenada geradora (*generator coordinate, GC*) (Hill e Wheeler, 1953) surgiu com o propósito de estudar alguns problemas em Física Nuclear. Inspirados nos métodos *HF* e *GC*, Mohallem e colaboradores (1986) desenvolveram o método *GCHF* com o propósito de gerar conjuntos de bases precisos para realizar cálculos atômicos e moleculares. Nesse método, as funções de onda de um elétron são escritas na forma integral.

Jorge e de Castro (1999) apresentaram o método *GCHF* melhorado (*improved GCHF*,

*IGCHF*), que tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases de *GTFs* precisos para sistemas atômicos (Jorge e de Castro, 1999; de Castro e colaboradores, 1999; Canal Neto e colaboradores, 2002; Centoducatte e colaboradores, 2001; Librelon e Jorge, 2003) e moleculares (Pinheiro e colaboradores, 1999; Pinheiro e colaboradores, 2000; Pires e Jorge, 2003). Posteriormente, Jorge e colaboradores (2000) estenderam o método *IGCHF* para moléculas gerando o método *IGCHF* molecular (*molecular IGCHF*, *MIGCHF*).

Métodos *ab initio* contemporâneos para cálculos precisos de propriedades moleculares possuem dois fatores limitantes principais: incorporação incompleta da correlação eletrônica e descrição incompleta dos orbitais devido ao uso de um conjunto de bases finito (Hehre e colaboradores 1986). Recobrir frações substanciais da energia de correlação requer funções de onda sofisticadas e conjuntos de bases grandes, e obter precisão de microhartree para energias absolutas é proibitivamente caro para todos, exceto para sistemas pequenos. Pesquisas recentes têm focado em hierarquias sistemáticas de métodos de correlação eletrônica e conjuntos de bases.

O uso de *GTFs* em cálculos de estruturas eletrônicas moleculares requer uma contração, desde que esta aumenta a eficiência computacional e implica numa perda controlada de precisão (Davidson e Feller, 1986). A contração pode ser segmentada, isto é, as primitivas são divididas em conjuntos disjuntos ou quase disjuntos, ou geral, onde cada primitiva pode aparecer em todas as contrações. Conjuntos segmentados frequentemente perdem energia em relação aos conjuntos não contraídos. Por outro lado, o problema de perda de energia atômica *SCF* pode ser evitado numa contração geral. O esforço computacional de procedimentos *HF* é dominado pelo cálculo de integrais e as contrações gerais necessitam de um programa especial para este propósito. Neste caso, programas designados para contração segmentada podem ser muito ineficientes. O problema não é tão diferente para cálculos de teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (*second-order Møller-Plesset perturbation theory*, *MP2*), desde que o passo *HF* precedente necessário (para moléculas de tamanho médio) pode ser mais demorado que um tratamento *MP2* simples, e o cálculo *HF* torna-se de fato o gargalo.

Funções de momento angular mais elevado são adicionadas para descrever a polarização de carga ao nível *HF*, e correlação eletrônica aos níveis correlacionados. Em cálculos correlacionados elas descrevem ambos os efeitos sendo que o efeito de correlação normalmente domina. Como a energia *HF* atômica não depende de funções de polarização, os expoentes de polarização devem ser determinados ou a partir de cálculos *HF* moleculares, ou a partir de cálculos correlacionados em átomos. Em um trabalho mais antigo, apenas um único expoente era otimizado para um dado tipo de função de polarização, e múltiplas funções de polarização eram geradas pela separação simétrica ao redor do único valor otimizado (Frisch e colaboradores, 1984). Trabalhos posteriores têm usado expoentes explicitamente otimizados (Dunning, 1989; Woon e Dunning, 1993).

A precisão inerente de um método de estrutura eletrônica correlacionada pode apenas ser avaliada se o limite do conjunto de bases completo (*complete basis set, CBS*) pode ser determinado confiavelmente. Então, bases altamente precisas são desejáveis de forma que possam prover estimativas destes limites.

Vários conjuntos de bases que têm sido desenvolvidos são capazes de fornecer resultados muito precisos. Exemplos são os conjuntos de bases de valência polarizada de correlação consistente de qualidades dupla, tripla, quádrupla, quádrupla, quádrupla e quádrupla zeta de valência (*cc-pVXZ*,  $X = D, T, Q, 5$  e  $6$ ) desenvolvidos por Dunning (1989), Wilson e colaboradores (1996) e Van Mourik e colaboradores (2000) para H, B-Ne e Al-Ar. Esses conjuntos foram aumentados com funções difusas com o propósito de descreverem mais precisamente o comportamento das funções de onda a longa distância dos núcleos. Foram designados como *aug-cc-pVXZ* ( $X = D, T, Q, 5$ ) (Kendall e colaboradores, 1992). Jensen (2001; 2002) usou uma hierarquia de conjuntos de bases de polarização consistente (*pc-n*,  $n=0, 1, 2, 3$  e  $4$ ) para extrapolar os limites *HF* e teoria do funcional densidade (*density functional theory, DFT*) dos conjuntos de bases. Deve-se notar que todos esses conjuntos foram construídos a partir do esquema de contração geral.

Jorge e colaboradores apresentaram conjuntos de bases de contração segmentada de qualidades dupla (Canal Neto e colaboradores, 2005), tripla e quádrupla (Barbieri e colaboradores,

2006) e quántupla zeta de valência mais funções de polarização ( $XZP$ ,  $X=D, T, Q$  e  $5$ , respectivamente) para os átomos de H até Ar. Aos níveis de teoria  $HF$ ,  $DFT$  e  $MP2$ , eles têm sido usados com sucesso em cálculos de várias propriedades atômicas e moleculares (Canal Neto e colaboradores, 2005; Barbieri e colaboradores, 2006; Jorge e colaboradores, 2006; Muniz e colaboradores, 2006; de Oliveira e colaboradores, 2008). Esses conjuntos foram estendidos com funções que descrevem mais precisamente o comportamento a longa distância das funções de onda. Esses conjuntos aumentados  $XZP$  (*augmented XZP*,  $AXZP$ ,  $X=D, T$  e  $Q$ ) (Canal Neto e colaboradores, 2005; Fantin e colaboradores, 2007) também têm sido usados com sucesso em cálculos de várias propriedades atômicas e moleculares (Canal Neto e Jorge, 2007a; Canal Neto e Jorge, 2007b, Campos e Jorge, 2008; Campos e colaboradores, 2010).

Existem inúmeros efeitos importantes que não estão incluídos nos tradicionais cálculos de estrutura eletrônica molecular. Dentre estes, destacam-se os efeitos relativísticos, os quais incluem ambos os efeitos spin-órbita e relativístico escalar. Foi mostrado que a magnitude da correção escalar pode ser significativa, mesmo para moléculas da primeira fila, particularmente para espécies que contém múltiplos átomos halogêneos (ver Feller e colaboradores, 2003).

Existem muitos meios pelos quais efeitos relativísticos podem ser obtidos. Dentre eles, chamamos atenção para a aproximação Douglas-Kroll-Hess ( $DKH$ ) (Douglas e Kroll, 1974; Hess, 1985; Hess, 1986), desde que este é conhecido por considerar a maior parte dos efeitos relativísticos escalares (de Jong e colaboradores, 2001).

De Jong e colaboradores (2001) mostraram que o uso de coeficientes de contração gerados com o Hamiltoniano de Schrödinger para elementos além da primeira fila da tabela periódica produzirá resultados errados em cálculos relativísticos. Assim, eles recontraíram os conjuntos de bases não relativísticos  $cc-pVXZ$  ( $X= D, T, Q$  e  $5$ ) para H, He, B-Ne, Al-Ar e Ga-Br para serem usados juntamente com o método  $DKH$ . A fim de incorporar sistematicamente os efeitos escalares do Hamiltoniano  $DKH$ , Jorge e colaboradores (2009) e Campos e colaboradores (2011) recontraíram os conjuntos de bases  $XZP$  ( $X = D, T, Q, 5$  e  $6$ ) (Canal Neto e colaboradores, 2005;

Barbieri e colaboradores, 2006; Jorge e colaboradores, 2006 e Campos e colaboradores, 2011) para os elementos do H até Ar. Esses conjuntos foram designados como *XZP-DKH* ( $X = D, T, Q, 5$  e  $6$ ).

Cálculos precisos de energias de ligação ou atomização têm muitas aplicações importantes. Embora existam várias aproximações para esse problema, a sistemática comum é a determinação das geometrias de equilíbrio e cálculo de energia vibracional de ponto zero (*zero-point vibrational energy*, *ZPVE*) a níveis modestos de teoria e, então, calcular energia de ligação através de um tratamento preciso do problema de correlação eletrônica [tal como o *coupled cluster* com excitações simples, dupla e tripla perturbativa (Raghavachari, 1989), *CCSD(T)*] e uma correção para atingir o limite do conjunto de bases. A precisão inerente de um método de estrutura eletrônica correlacionada pode ser avaliada somente se o limite *CBS* puder ser determinado confiavelmente. Conjuntos de bases altamente precisos são portanto desejáveis, pois eles fornecem estimativas dos limites *CBS*.

As sequencias hierárquicas de conjuntos de bases *cc-pVXZ* (Dunning Jr., 1989; Wilson e colaboradores, 1996; Van Mourik e Dunning Jr., 2000), *pc-n* (Jensen, 2001; Jensen, 2002) e *XZP* (Canal Neto e colaboradores, 2005; Barbieri e colaboradores, 2006; Campos e colaboradores, 2011) têm sido usadas extensivamente em estudos que incluem extrapolação de conjunto de bases (ver, por exemplo, Jorge e colaboradores, 2006; Campos e colaboradores, 20011; Feller e Dixon, 2001; Feller e Peterson, 1999; Kupka, 2009; Buczek e colaboradores, 2011a; Buczek e colaboradores, 2011b; Özpınar e colaboradores, 2010; Özpınar e colaboradores, 2011). Extrapolações usando os conjuntos *cc-pVXZ* ( $X = T, Q$  e  $5$ ) provaram dar energias de ligação precisas na maioria dos casos. Contudo, Bauschlicher e Partridge (1995) mostraram que a falta de funções estreitas (expoentes grandes) no enxofre resulta em uma extrapolação imprecisa para a energia de atomização do  $\text{SO}_2$ . Isto é, se uma família de conjuntos de bases é deficiente de alguma forma sistemática, extrapolação não superará a deficiência e, portando, não dará resultados confiáveis. Esse problema não é único para o  $\text{SO}_2$ , ele foi encontrado em vários compostos da segunda fila (Feller e Dixon, 2001; Feller e Peterson, 1999; Martin, 1998; Bauschlicher, 1998).

Em seus estudos, Bauschlicher e Partridge (1995) mostraram que adicionando uma função  $d$  estreita aos conjuntos de bases  $cc-pVXZ$  melhora significativamente a energia de atomização do  $SO_2$ . Eles verificaram que a adição de duas “funções de polarização internas”  $d$  aos conjuntos  $cc-pVXP$  leva a um valor preciso. Mais recentemente, Martin (1998) mostrou que a adição de funções difusas também era necessária. Contudo, Martin não usou duas funções  $d$  estreitas, mas uma série onde uma função  $d$  estreita foi adicionada em  $aug-cc-pVTZ$ , um conjunto  $2d1f$  foi adicionado em  $aug-cc-pVQZ$ , e um conjunto  $3d2f1g$  foi adicionado ao conjunto  $aug-cc-pV5Z$ . Usando essa série de conjuntos de bases em conjunção com uma aproximação de extrapolação de uma variável  $\alpha$ , Martin encontrou excelente concordância com o experimento para as energias de atomização do  $SO$  e  $SO_2$ . As geometrias e campos de força anarmônicos também foram determinados precisamente. Martin otimizou as geometrias ao nível  $CCSD(T)$ , o que seria impraticável para sistemas grandes usando esses conjuntos de bases grandes. Ele não incluiu efeitos relativísticos escalares e não notou que outras aproximações de extrapolações não concordavam bem com o valor obtido usando a aproximação de uma variável  $\alpha$ .

Um dos propósitos desse trabalho foi completar as séries não relativística e relativística de conjuntos de bases de tamanho crescente para o H-Ar construídos por Canal Neto e colaboradores (2005), Barbieri e colaboradores (2006), Jorge e colaboradores (2006), Jorge e colaboradores (2009), isto é, gerar os conjuntos de bases  $6ZP$ ,  $5ZP-DKH$  e  $6ZP-DKH$  (Campos e colaboradores, 2011), os quais podem ser usados sistematicamente para reduzir o erro de truncamento de conjuntos de bases. De acordo com o nosso conhecimento, esta é a primeira vez que um conjunto de bases  $DKH$  de qualidade sêxtupla zeta de valência foi gerado para tais elementos. Aplicações desses conjuntos foram principalmente voltadas para energias de atomização, usando o método *ab initio* de mais alto nível que pode rotineiramente ser aplicado a moléculas pequenas com conjuntos de bases estendidos. Ao nível de teoria  $CCSD(T)$  (Raghavachari e colaboradores, 1989), efeitos relativísticos escalares em energias de atomização para um conjunto de moléculas foram calculados. Então, usando um esquema de extrapolação, limites  $CBS$  de efeito relativístico escalar

e de energia de atomização foram estimados. Calor de formação de gás de boro e tetrafluoreto de carbono bem como propriedades elétricas do  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_2$  foi também discutido.

Ainda, com o propósito de melhorar geometria, energia de atomização e outras propriedades moleculares contendo elementos da segunda fila, decidimos adicionar aos conjuntos de bases (reportados por Canal Neto e colaboradores, 2005; Barbieri e colaboradores, 2006; Jorge e colaboradores, 2006; Campos e colaboradores, 2011; Jorge e colaboradores, 2009) uma função de polarização d estreita, isto é, gerar conjuntos de bases  $XZP+1d$  e  $XZP+1d-DKH$  ( $X=D, T, Q, 5$  e  $6$ ) para Na-Cl (Campos e colaboradores, 2012b). Segundo o nosso conhecimento, essa é a primeira vez que conjuntos de bases  $XZP+1d-DKH$  são gerados para tais elementos. Mais uma vez, focamos principalmente em energias de atomização, usando o método *ab initio* de maior nível que pode rotineiramente ser aplicado para pequenas moléculas com conjuntos de bases estendidos. Ao nível de teoria  $CCSD(T)$ , efeitos de incluir funções d estreitas em elementos da segunda fila para calcular  $ZPVE$  e energia de atomização foram determinados. Além disso, usando um esquema de extrapolação, limites  $CBS$  da energia de atomização foram estimados. Para  $\text{SO}_2$ , o efeito de funções d estreitas em parâmetros geométricos e em frequências vibracionais harmônicas também foi examinado.

A determinação das configurações absolutas de moléculas quirais continua sendo um desafio, uma tarefa ainda crítica. Isto pode ser realizado usando algumas técnicas experimentais (Ladd e Palmer, 1985; Eliel e Wilen, 1994). Outra possibilidade, contudo, é usar modelos de química quântica de atividade ótica para obter previsões teóricas das respostas de candidatos estéreos isômeros. Se tais modelos são suficientemente precisos e confiáveis, eles fornecem ferramentas efetivas para a atribuição de configurações absolutas.

O cálculo confiável de propriedades óticas de moléculas quirais provou ser um desafio importante para a teoria de estrutura eletrônica (Crawford, 2006; Ruud e colaboradores, 2005; Polavarapu e colaboradores, 2003; Polavarapu, 2007). Embora progressos significativos tenham sido alcançados nos últimos anos com o desenvolvimento de modelos de Química Quântica para



calcular propriedades tais como ângulos de rotação ótica (*optical rotation, OR*) e espectro de dicroísmo circular eletrônico (Kongsted e colaboradores, 2006), comparação confiável com dados experimentais continua problemática.

A *DFT* emergiu nos últimos vinte anos como uma aproximação de custo-benefício para uma ampla variedade de propriedades moleculares, incluindo *OR* (Cheeseman e colaboradores, 2000; Stephens e colaboradores, 2001). O custo computacional da *DFT* com o tamanho molecular é comparável ao da teoria *HF*, e inúmeros cálculos em moléculas quirais orgânicas contendo mais de 20 átomos não hidrogenóides têm sido reportados na literatura (ver Stephens e colaboradores, 2007). Muitos autores (Cheeseman e colaboradores, 2000; Stephens e colaboradores, 2001; Stephens e colaboradores, 2007; Canal Neto e Jorge, 2007a; Canal Neto e Jorge, 2007b; Grimme, 2001; Autschbach e colaboradores, 2002; Grimme e colaboradores, 2002; Crawford e Stephens, 2008) têm reportado o desempenho da *DFT* (principalmente usando os funcionais *B3LYP*, *BP86* e *SAOP* em conjunção com conjuntos de qualidades dupla e tripla zeta de valência) na determinação de rotações específicas da linha D do sódio,  $[\alpha]_D$ , de um número grande de moléculas orgânicas rígidas.

Cheeseman e colaboradores (2000) reportaram cálculos de *OR* para duas moléculas pequenas no limite estático para uma vasta gama de conjuntos de bases, incluindo um conjunto de qualidade quádrupla zeta de valência (*aug-cc-pVQZ*) (Kendall e colaboradores, 1992). Eles verificaram que para metiloxirano e trans-dimetiltirano os resultados *aug-cc-pVQZ* devem ser muito próximos ao limite do conjunto de bases e que o uso de orbitais atômicos independentes de *gauge* (*Gauge-included atomic orbitals, GIAOs*) é requerido para obter resultados independentes de origem para conjuntos de bases finitos. Para ambos *HF* e *B3LYP*, Ruud e colaboradores (2003) encontraram pequenas trocas nos valores  $[\alpha]_D$  para  $\text{CNOFH}_2$  quando o conjunto de bases é mudado de *aug-cc-pVTZ* para *aug-cc-pVQZ*. Assim, como reportado previamente (Cheeseman e colaboradores, 2000) para os métodos *HF* e *B3LYP*, convergência para o limite *CBS* é acelerada quando funções difusas são incluídas no conjunto de bases. De acordo com nosso conhecimento,

estes são os únicos artigos reportados na literatura que usaram conjunto de bases de qualidade quádrupla zeta de valência em cálculos de *OR*. Contudo, um deles (Cheeseman e colaboradores, 2000) negligencia a dependência da frequência da *OR* (a qual é mais comumente medida no comprimento de onda da linha D do sódio) e ambos (Cheeseman e colaboradores, 2000; Ruud e colaboradores, 2003) da gama limitada de moléculas investigadas (três). Isso indica uma necessidade de examinar a convergência do conjunto de bases em *OR* específicas  $[\alpha]_D$  de uma amostra diversificada de moléculas orgânicas.

Usando o método *DFT-GIAO* em conjunção com a sequência hierárquica de conjuntos de bases *AXZP* ( $X=D, T$  e  $Q$ ) (Canal Neto e colaboradores, 2005; Fantin e colaboradores, 2007) para os elementos de H a Kr, cálculos de *OR* dependente de frequência de treze moléculas orgânicas foram realizados. Ênfase é dada para a convergência de  $[\alpha]_D$  com respeito ao tamanho do conjunto de bases e para estimativas dos limites *CBS*. Aqui, deve-se mencionar que é a primeira vez que tal estudo sistemático, incluindo um conjunto de bases de qualidade *QZ* e treze compostos, foi realizado. Isto inclui sistemas com valores  $[\alpha]_D$  variando de 0 a 170 deg dm<sup>-1</sup> (g/cm<sup>3</sup>)<sup>-1</sup> e com configurações absolutas conhecidas. Os resultados foram comparados com valores de experimentos ou de cálculos teóricos reportados na literatura.

No Capítulo 2, apresentam-se os formalismos de alguns métodos *ab initio* e *DFT*. No Capítulo 3, apresentam-se as funções de bases e os conjuntos de bases mais utilizados na literatura. Nos Capítulos 4, 5 e 6, apresentam-se os resultados obtidos a partir dos conjuntos de bases desenvolvidos neste trabalho ou previamente publicados na literatura. Finalmente, no Capítulo 7, mostram-se as conclusões deste trabalho.

# **CAPÍTULO 2**

***Métodos *Ab Initio****

**e**

**Teoria do Funcional Densidade**

## 2.1 - Introdução

Neste Capítulo apresenta-se o formalismo do método *HF* que usa a aproximação de campo central para simplificar a equação de Schrödinger para um sistema de muitos elétrons. Esta aproximação tem como essência a ideia o movimento de um elétron sob a influência de um potencial efetivo de simetria esférica, criado pelo núcleo e demais elétrons. Com o intuito de considerar a correlação eletrônica, apresenta-se um tratamento perturbativo (*MP2*) para átomos e moléculas onde a função de onda não perturbada é a função *HF*. São definidos os conceitos da *DFT*, uma alternativa aos métodos *ab initio*, que utiliza o conceito de densidade de probabilidade eletrônica, considera a correlação eletrônica e, em geral, demanda menos tempo computacional que métodos *ab initio* correlacionados. O método *CC*, que descreve a função de onda não relativística molecular no estado fundamental em termos da função de onda não perturbada *HF* e de um operador chamado *cluster*, é também apresentado.

O uso do Hamiltoniano relativístico de Dirac (1928 e 1929) é o melhor método para considerar efeitos relativísticos escalares em cálculos atômicos e moleculares. No entanto, sua utilização exige mais recursos computacionais que o uso do Hamiltoniano de Schrödinger, o que gera limites no conjunto de bases e no tratamento de correlação. Ao longo dos anos, vários métodos foram desenvolvidos para incorporar de maneira aproximada os efeitos relativísticos no Hamiltoniano. A aproximação *DKH* é conhecida por considerar a maior parte dos efeitos relativísticos escalares e também será apresentada na última Seção deste Capítulo.

## 2.2 - O Método de Hartree

O operador Hamiltoniano para um átomo de  $n$  elétrons é dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.1)$$

considerando um núcleo puntiforme e infinitamente pesado (Levine, 1991). A primeira soma em

(2.1) contém os operadores energia cinética para os  $n$  elétrons. A segunda é a energia potencial para as atrações entre os elétrons e o núcleo de carga  $Ze'$ ; para um átomo neutro,  $Z = n$ . A última soma é a energia potencial das repulsões inter-eletrônicas; a restrição  $j > i$  evita contar a mesma repulsão inter-eletrônica duas vezes e evita termos como  $e'^2/r_{ii}$ , onde  $e' \equiv e/(4\pi\epsilon_0)$ . É importante ressaltar que o Hamiltoniano acima não leva em consideração a interação spin-órbita.

Devido aos termos de repulsão inter-eletrônica ( $1/r_{ij}$ ), a equação de Schrödinger para um átomo não é separável. Hartree (1928) propôs que a função de onda total de um átomo de muitos elétrons fosse aproximada por um simples produto de orbitais atômicos, a saber:

$$\phi = g_1(r_1, \theta_1, \phi_1) g_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \cdots g_n(r_n, \theta_n, \phi_n), \quad (2.2)$$

sendo  $g_1(r_1, \theta_1, \phi_1)$ ,  $g_2(r_2, \theta_2, \phi_2)$ , ..., funções associadas aos elétrons 1, 2, ..., onde cada  $g_i$  é aproximada pelo produto de um fator radial e um harmônico esférico

$$g_i = h_i(r_i) Y_l^{m_i}(\theta_i, \phi_i). \quad (2.3)$$

Cada  $g$  é uma autofunção de um operador mono-eletrônico, por exemplo, para o  $i$ -ésimo elétron tem-se

$$\hat{O}_i g_i = \varepsilon_i g_i. \quad (2.4)$$

O autovalor  $\varepsilon_i$  é a energia de um elétron em  $g_i$  e é chamado de “energia orbital”. O operador mono-eletrônico é dado por (Prasad 1992)

$$\hat{O}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze'}{r_i} + V_i, \quad (2.5)$$

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

A energia potencial média de repulsão entre um elétron em  $g_i$  e um em  $g_j$  é dada por (Prasad, 1992)

$$V_{ij} = \int g_i \frac{e'^2}{r_{ij}} g_j dv_j, \quad (2.6)$$

onde  $dv_j$  é um elemento infinitesimal de volume ( $dv_j = r_j^2 \sin\theta_j dr_j d\theta_j d\phi_j$ , em coordenadas esféricas). O número de integrais  $V_{ij}$  é igual ao número de elétrons que interagem com o  $i$ -ésimo elétron. Portanto,

$$V_i = \sum_{j \neq i} \int g_j \frac{e'^2}{r_{ij}} g_j dv_j. \quad (2.7)$$

Substituindo a Eq. (2.7) em (2.5), tem-se (Prasad 1992):

$$\hat{O}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int g_i \frac{e'^2}{r_{ij}} g_j dv_j. \quad (2.8)$$

Para conhecer os  $g_i$ 's, faz-se necessário resolver a Eq. (2.4), porém esta equação envolve o operador que aparece na Eq. (2.8), que depende dos demais orbitais. Isto aplica-se a cada orbital. Portanto, inicialmente é necessária a escolha de um conjunto arbitrário de orbitais  $g_1, g_2, g_3, g_4, \dots, g_n$ , onde cada orbital depende de um parâmetro variacional. Para cada elétron, usa-se os orbitais considerados para calcular o potencial que aparece na Eq. (2.7) e, a seguir, constrói-se o operador da Eq. (2.8). Resolve-se a Eq. (2.4) para cada elétron e obtém-se um novo conjunto de orbitais  $g_1^1, g_2^1, g_3^1, \dots, g_n^1$ . Repete-se este procedimento do início (com um novo conjunto de orbitais) até obter um conjunto de orbitais  $g_1^{k+1}, g_2^{k+1}, g_3^{k+1}, \dots, g_n^{k+1}$ , que não seja, dentro de uma precisão pré-estabelecida, diferente do conjunto de orbitais  $g_1^k, g_2^k, g_3^k, \dots, g_n^k$  utilizado no passo precedente. Esse conjunto final de orbitais nos fornece a função de onda total *SCF* de Hartree.

Para determinar a energia do átomo na aproximação *SCF*, parece natural fazer a soma das energias orbitais  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_n$ , o que não é correto. Calculando a energia do orbital  $\varepsilon_1$ , iterativamente resolve-se a equação de Schrödinger de um elétron (2.8). A energia potencial em (2.8) incluirá, numa média, a energia das repulsões entre os elétrons 1 e 2, 1 e 3, ..., 1 e  $n$ . Quando se resolve para  $\varepsilon_2$ , a equação de Schrödinger de um elétron inclui repulsões entre os elétrons 2 e

1, 2 e 3, ..., 2 e  $n$ . Portanto,  $\sum_{i=1}^n \varepsilon_i$  contará cada repulsão inter-eletrônica duas vezes. Para obter a expressão da energia total  $E$  do átomo, deve-se fazer

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{|g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2 e^2}{r_{ij}} dv_i dv_j,$$

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n J_{ij}, \quad (2.9)$$

onde as repulsões médias dos elétrons nos orbitais da Eq. (2.2) foram subtraídas das soma das energias orbitais, e a notação  $J_{ij}$  foi utilizada para representar as integrais de Coulomb (Levine 1991).

## 2.3 - Equações de Hartree-Fock para Moléculas

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

As equações diferenciais para encontrar os orbitais *HF* têm a mesma forma geral que (2.4)

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i, \quad i=1, 2, \dots, n, \quad (2.10)$$

onde  $u_i$  é o  $i$ -ésimo *SO*, o operador  $\hat{F}$ , chamado de operador de Fock, é o Hamiltoniano *HF* efetivo, e o autovalor  $\varepsilon_i$  é a energia do *SO*  $i$ . Contudo, o operador  $\hat{F}$  possui termos extras quando comparado com o Hamiltoniano de Hartree efetivo dado pela Eq. (2.5). A expressão da energia *HF* total do átomo envolverá as integrais de troca  $K_{ij}$  em adição as integrais que ocorrem na expressão de Hartree (2.9).

Os princípios de cálculos *SCF* moleculares são essencialmente os mesmos que os usados em cálculos *SCF* atômicos. Neste trabalho, somente as configurações de subcamadas fechadas serão consideradas. Para subcamadas abertas, as fórmulas são mais complicadas.

Para calcular a energia e outras propriedades de moléculas usando a função de onda *HF* serão calculadas integrais da forma  $\langle D' | \hat{A} | D \rangle$ , onde  $D'$  e  $D$  são determinantes de Slater de *SOs* ortonormais e  $\hat{A}$  é um operador.

A função de onda molecular *HF* é escrita como um produto antissimetrizado de *SOs*, cada *SO*  $u_i$  é um produto de um orbital espacial  $\theta_i$  e uma função de spin  $\sigma_i$ , sendo  $\sigma_i$  igual a  $\alpha$  ou  $\beta$ . Portanto, têm-se  $u_i = \theta_i \sigma_i$  e  $\langle u_i(1) | u_j(1) \rangle = \delta_{ij}$ , onde  $\langle u_i(1) | u_j(1) \rangle$  envolve a soma sobre as coordenadas de spin do elétron 1 e uma integração sobre suas coordenadas espaciais. Se  $u_i$  e  $u_j$  tem funções de spin diferentes, então a ortogonalidade de  $u_i$  e  $u_j$  é assegurada. Se  $u_i$  e  $u_j$  tem a mesma função de spin, então, a ortogonalidade é devido aos orbitais espaciais  $\theta_i$  e  $\theta_j$ .

Para um sistema de  $n$  elétrons,  $D$  é dado por

$$D = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \cdots & u_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \cdots & u_n(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ u_1(n) & u_2(n) & \cdots & u_n(n) \end{vmatrix}, \quad (2.11)$$

O operador  $\hat{A}$  tipicamente tem a forma

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^n \hat{f}_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \hat{g}_{ij}, \quad (2.12)$$

onde o operador de um elétron  $\hat{f}_i$  envolve somente operadores coordenadas e momentos do elétron  $i$  e o operador de dois elétrons  $\hat{g}_{ij}$  envolve operadores coordenada e momento dos elétrons  $i$  e  $j$ .

A expressão para a energia molecular eletrônica *HF* é dada pelo teorema variacional como

$$E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{el} + V_{NN} | D \rangle, \text{ onde } D \text{ é um determinante de Slater da função de onda } HF, \hat{H}_{el} \text{ e } V_{NN}$$



são os operadores eletrônico e nuclear, respectivamente. Desde que  $V_{NN}$  não envolve coordenadas eletrônicas e  $D$  é normalizado, tem-se  $\langle D|V_{NN}|D\rangle = V_{NN}\langle D|D\rangle = V_{NN}$ . O operador  $\hat{H}_{el}$  é a soma dos operadores de um elétron  $\hat{f}_i$  e de dois elétrons  $\hat{g}_{ij}$ , de modo que  $\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{f}_i + \sum_j \sum_{j>i} \hat{g}_{ij}$ , onde  $\hat{f}_i = -1/2\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha}/r_{i\alpha}$  e  $\hat{g}_{ij} = 1/r_{ij}$ . O Hamiltoniano  $\hat{H}_{el}$  é o mesmo que o Hamiltoniano  $\hat{H}$  para um átomo, exceto que  $\sum_{\alpha} Z_{\alpha}/r_{i\alpha}$  substitui  $Z/r_i$  em  $\hat{f}_i$ . Portanto, a energia  $HF$  de uma molécula diatômica ou poliatômica com somente subcamadas fechadas é

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}, \quad (2.13)$$

onde

$$\hat{H}_{ii}^{core} \equiv \langle \phi_i(1) | \hat{H}_i^{core} | \phi_i(1) \rangle \equiv \langle \phi_i(1) | -1/2\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha}/r_{1\alpha} | \phi_i(1) \rangle, \quad (2.14)$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle \quad \text{e} \quad K_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_j(1)\phi_i(2) \rangle. \quad (2.15)$$

Note que o símbolo para o operador de um elétron foi trocado de  $\hat{f}_i$  para  $H_i^{core}$ . O Hamiltoniano de um elétron  $H_i^{core}$  omite as interações do elétron  $i$  com os outros elétrons. As somas sobre  $i$  e  $j$  são sobre os  $n/2$  orbitais espaciais ocupados  $\phi_i$  dos  $n$  elétrons da molécula. Nas integrais de Coulomb  $J_{ij}$  e de troca  $K_{ij}$ , a integração é sobre as coordenadas espaciais dos elétrons 1 e 2.

O método  $HF$  procura por orbitais  $\phi_i$  que minimizam a integral variacional,  $E_{HF}$ . Certamente, considera-se cada orbital molecular (*Molecular Orbital*,  $MO$ ) como normalizado:  $\langle \phi_i(1) | \phi_i(1) \rangle = 1$ . Além disso, por conveniência computacional tomam-se os  $MOs$   $\langle \phi_i(1) | \phi_j(1) \rangle = 0$  para  $i \neq j$ . Pode-se pensar que uma energia mais baixa poderá ser obtida se a restrição de ortogonalidade for omitida, mas isso não ocorre. Uma função de onda antissimétrica de subcamada fechada é um determinante de Slater, e podem-se usar as propriedades de

determinantes para mostrar que um determinante de Slater de orbitais não ortogonais é igual a um determinante de Slater em que os orbitais foram ortogonalizados pelo procedimento de Schmidt ou qualquer outro (Levine, 1991; Schaefer, 1997). Na realidade, o requerimento de antissimetria de Pauli remove a não ortogonalidade dos orbitais.

A derivação da equação que determina os  $\phi_i$ 's ortonormais que minimiza  $E_{HF}$  é complicada e será omitida (Lowe, 1993). Encontra-se que os *MOs HF* de subcamadas fechadas ortogonais satisfazem

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1), \quad (2.16)$$

onde  $\varepsilon_i$  é a energia orbital e o operador de Fock  $\hat{F}$  é (em *a.u.*)

$$\hat{F}(1) = \hat{H}_{(1)}^{core} + \sum_{j=1}^n [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)], \quad (2.17)$$

e

$$\hat{H}_{(1)}^{core} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}, \quad (2.18)$$

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

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int |\phi_j|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (2.19)$$

$$\text{e } \hat{K}_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2, \quad (2.20)$$

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

O primeiro termo à direita de (2.18) é o operador energia cinética de um elétron; o segundo termo é o operador energia potencial elétron-núcleo. O operador de Coulomb é a energia potencial de interação entre o elétron 1 e uma nuvem eletrônica com densidade  $-\left|\phi_j\right|^2$ ; o fator 2 em (2.17) ocorre porque existem dois elétrons em cada orbital espacial. O operador de troca não tem uma interpretação física simples, mas surge a partir do requerimento da função de onda total ser

antissimétrica com respeito à troca de elétrons. O operador de troca está ausente nas equações de Hartree (2.4). Os *MOs HF*  $\phi_i$  em (2.16) são autofunções do mesmo operador  $\hat{F}$ , cujos autovalores são as energias orbitais  $\varepsilon_i$ .

O operador Hamiltoniano e a função de onda verdadeira envolvem as coordenadas de todos  $n$  elétrons. O operador de Fock  $\hat{F}$  é um operador de um elétron (isto é, envolve as coordenadas de somente um elétron), e (2.16) é uma equação de um elétron. Isto foi indicado em (2.16) escrevendo  $\hat{F}$  e  $\phi_i$  como funções das coordenadas do elétron 1; certamente, as coordenadas de qualquer elétron poderiam ser usadas. O operador  $\hat{F}$  é peculiar no sentido que este depende de suas próprias autofunções [Eqs. (2.17) a (2.20)], que não são conhecidas inicialmente. Então, as equações *HF* devem ser resolvidas por um processo iterativo.

Para obter a expressão das energias orbitais  $\varepsilon_i$ , multiplica-se (2.16) por  $\phi_i^*(1)$  e integra-se sobre todo o espaço. Usando o fato que  $\phi_i$  é normalizada, obtém-se

$$\begin{aligned}\varepsilon_i &= \langle \phi_i(1) | H_{(1)}^{core} | \phi_i(1) \rangle + \sum_j [2 \langle \phi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \phi_i(1) \rangle - \langle \phi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \phi_i(1) \rangle] \\ \varepsilon_i &= H_{ii}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij}(1) - K_{ij}(1)],\end{aligned}\quad (2.21)$$

onde  $H_{ii}^{core}$ ,  $J_{ij}$  e  $K_{ij}$  foram definidos em (2.14) e (2.15).

Somando (2.21) sobre os  $n/2$  orbitais ocupados obtém-se

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij}(1) - K_{ij}(1)].\quad (2.22)$$

Resolvendo esta equação para  $\sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core}$  e substituindo o resultado em (2.13), obtém-se a energia *HF*

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} &= \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij}(1) - K_{ij}(1)] \\ E_{HF} &= 2 \left\{ \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij}(1) - K_{ij}(1)] \right\} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}\end{aligned}$$

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij}(1) - K_{ij}(1)] + V_{NN}. \quad (2.23)$$

Uma vez que existem dois elétrons por *MO*, a quantidade  $2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i$  é a soma das energias orbitais e a subtração da soma dupla em (2.23) evita contar cada repulsão inter-eletrônica duas vezes.

## 2.4 - Método Hartree-Fock-Roothaan

Um desenvolvimento que tornou possível o cálculo de funções de onda *SCF* precisas foi proposto por Roothaan (1951), que consiste em expandir os orbitais espaciais  $\phi_i$  como combinações lineares de um conjunto de funções de base conhecidas de um elétron,  $\chi_s$ ,

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2.24)$$

Para representar exatamente os *MOs*, as funções de base  $\chi_s$  devem formar um conjunto completo, isto é, ter um número infinito de funções de bases. Na prática, deve-se usar um número finito  $b$  de funções de base. Se  $b$  é suficientemente grande e as funções  $\chi_s$  são escolhidas adequadamente, podem-se representar os *MOs* com erros pequenos. Para evitar confusão, usam-se as letras  $r, s, t$  e  $u$  para os rótulos das funções de base  $\chi$ , e as letras  $i, j, k$  e  $l$  para os rótulos dos *MOs*  $\phi$ . Substituindo a expansão (2.24) nas equações de *HF* (2.16), obtém-se

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

Multiplicando por  $\chi_r^*$  e integrando, tem-se

$$\sum_{s=1}^b \int \chi_r^* c_{si} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_{s=1}^b \int \chi_r^* c_{si} \chi_s$$

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b. \quad (2.25)$$

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle, \quad S_{rs} \equiv \langle \chi_r | \chi_s \rangle. \quad (2.26)$$

As Eqs. (2.25) formam um conjunto de  $b$  equações homogêneas lineares simultâneas nas  $b$  incógnitas  $c_{si}$ ,  $s = 1, 2, \dots, b$ , que descrevem o  $MO$   $\phi_i$  em (2.24). Para uma solução não trivial, deve-se ter

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0. \quad (2.27)$$

Esta é a equação secular cujas raízes dão as energias orbitais  $\varepsilon_i$ . As equações de Roothaan (2.25) são resolvidas por um processo iterativo, uma vez que as integrais  $F_{rs}$  dependem dos orbitais  $\phi_i$ , os quais por sua vez dependem dos coeficientes não conhecidos  $c_{si}$ .

Inicia-se com suposições para as expressões dos  $MOs$  como combinações lineares de funções de bases, como em (2.25). Este conjunto inicial de  $MOs$  é usado para calcular o operador de Fock  $\hat{F}$  a partir de (2.17) até (2.20). Os elementos de matriz (2.26) são calculados, e a equação secular (2.27) é resolvida para dar um conjunto inicial de  $\varepsilon_i$ 's; estes são usados para resolver (2.25) para um conjunto melhorado de coeficientes, dando um conjunto melhorado de  $MOs$ , que então são usados para calcular um  $\hat{F}$  melhorado, e assim por diante. Todo o procedimento é repetido até não ocorrerem melhoramentos nos coeficientes dos  $MOs$  e nas energias de um ciclo para o próximo, dentro de uma precisão previamente estabelecida. Os cálculos são feitos utilizando um computador.

Para resolver as equações de Roothaan (2.25), primeiro expressam-se os elementos de matriz  $F_{rs}$  em termos das funções de bases  $\chi_s$ , a saber:

$$\begin{aligned} F_{rs} &\equiv \langle \chi_r(1) | \hat{F}(1) | \chi_s(1) \rangle \\ F_{rs} &\equiv \langle \chi_r(1) | \hat{H}_{(1)}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] | \chi_s(1) \rangle \\ F_{rs} &\equiv \langle \chi_r(1) | \hat{H}_{(1)}^{core} | \chi_s(1) \rangle + \sum_{j=1}^{n/2} [2\langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) | \chi_s(1) \rangle - \langle \chi_r(1) | \hat{K}_j(1) | \chi_s(1) \rangle]. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Substituindo  $f$  por  $\chi_s$  em (2.19) e usando a expansão (2.24), obtém-se

$$\begin{aligned}
\hat{J}_j(1)\chi_s(1) &= \chi_s(1) \int |\phi_j|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 = \chi_s(1) \int \phi_j^*(2)\phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2 = \\
&= \chi_s(1) \int \sum_{t=1}^b c_{ij}^* \chi_t^*(2) \sum_{u=1}^b c_{uj} \chi_u(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2 = \\
&= \chi_s(1) \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{ij}^* c_{uj} \int \chi_t^*(2) \chi_u(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2.
\end{aligned}$$

Multiplicando por  $\chi_r^*$  e integrando sobre as coordenadas do elétron 1, obtém-se

$$\begin{aligned}
\langle \chi_r(1) | \hat{J}_j | \chi_s(1) \rangle &= \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{ij}^* c_{uj} \int \int \frac{\chi_r^*(1) \chi_s(1) \chi_t^*(2) \chi_u(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \\
&= \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{ij}^* c_{uj} (rs|tu),
\end{aligned} \tag{2.29}$$

onde a integral de repulsão de dois elétrons foi definida como

$$(rs|tu) = \int \int \frac{\chi_r^*(1) \chi_s(1) \chi_t^*(2) \chi_u(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2. \tag{2.30}$$

Esta notação não deve ser interpretada como uma integral de recobrimento.

Similarmente, substituindo  $f$  por  $\chi_s$  em (2.20) conduz a

$$\langle \chi_r(1) | \hat{K}_j(1) | \chi_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{ij}^* c_{uj} (ru|ts). \tag{2.31}$$

Substituindo (2.31) e (2.29) em (2.28) e mudando a ordem da somatória, encontra-se a expressão desejada para  $F_{rs}$  em termos de integrais sobre as funções de base  $\chi$

$$F_{rs} = \hat{H}_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b \sum_{j=1}^{n/2} c_{ij}^* c_{uj} [2(rs|tu) - (ru|ts)] \tag{2.33}$$

$$P_{tu} \equiv 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{ij}^* c_{uj}, \quad t = 1, 2, \dots, b, \quad u = 1, 2, \dots, b. \tag{2.34}$$

As quantidades  $P_{tu}$  são chamadas de elementos da matriz densidade. Substituindo a expansão

(2.24) na expressão da densidade de probabilidade eletrônica,  $\rho(x, y, z) = \sum_j n_j |\phi_j|^2$  (Szabo e

Ostlund 1996) para uma molécula de subcamada fechada, obtém-se

$$\rho = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \phi_j^* \phi_j = 2 \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b \sum_{j=1}^{n/2} c_{rj}^* c_{sj} \chi_r^* \chi_s = \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} \chi_r^* \chi_s. \quad (2.35)$$

Para expressar a energia  $HF$  total em termos de integrais sobre as funções de base  $\chi$ , primeiro resolve (2.22) para  $\sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij}(1) - K_{ij}(1)]$  e substitui o resultado em (2.23) para obter

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

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

Usando a expansão (2.24) em  $H_{ii}^{core}$ , obtém-se

$$H_{ii}^{core} = \langle \phi_i | \hat{H}^{core} | \phi_i \rangle = \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b c_{ri}^* c_{si} \langle \chi_r | \hat{H}^{core} | \chi_s \rangle = \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{core}$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b 2 \sum_{i=1}^{n/2} c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{core} + V_{NN}$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} H_{rs}^{core} + V_{NN}. \quad (2.37)$$

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

Pelo princípio variacional, a energia limite  $HF$  ainda está acima da energia exata não relativística [ $E_{ex}(NR)$ ], dada por

$$E_{ex}(NR) = E_{HF} + E_{corr}, \quad (2.38)$$

onde  $E_{corr}$  é a energia de correlação eletrônica, que corrige as deficiências da aproximação orbital e possui uma magnitude de 1 a 2% do valor da energia total obtida. A  $E_{corr}$  pode ser obtida a partir

de cálculos pós-*HF*, como por exemplo, através de teoria de perturbação, que será apresentada na próxima Seção.

## 2.5 - Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem

Com o propósito de melhorar a precisão de resultados *HF*, físicos e químicos desenvolveram métodos perturbativos para tratar sistemas de muitas partículas que interagem, como por exemplo, elétrons em átomos ou em moléculas. Tais métodos constituem a teoria de perturbação de muitos corpos. Møller e Plesset (1934) propuseram um tratamento perturbativo de átomos e moléculas em que a função de onda não perturbada era a função *HF*. Essa forma de teoria de perturbação ficou conhecida como método *MP*. As aplicações do método *MP2* a moléculas iniciaram-se com os trabalhos de Bartlett (1981) e Hehre e colaboradores (1986).

Nesta Seção, o tratamento se restringirá a moléculas de camada fechada no estado fundamental. O desenvolvimento usará *SO* ao invés de orbital espacial. Para *SOs*, as equações de *HF* - (2.16) e (2.17) - para o elétron *m* em uma molécula com *n* elétrons tem a forma

$$\hat{f}(m)u_i(m) = \varepsilon_i u_i(m)$$

$$\hat{f}(m) = \frac{1}{2} \nabla_m^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{m\alpha}} + \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m)], \quad (2.39)$$

onde  $\hat{J}_j(m)$  e  $\hat{K}_j(m)$  são definidos pelas Eqs. (2.29) e (2.30) com os orbitais espaciais substituídos por *SOs* e as integrais sobre coordenadas espaciais de um elétron substituídas pela integração sobre coordenadas espaciais e somatória sobre as coordenadas de spin daquele elétron.

O Hamiltoniano não-perturbado *MP* é considerado como a soma dos operadores de Fock de um elétron:

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m). \quad (2.40)$$



A função de onda *HF* do estado fundamental  $\Phi_0$  é um determinante de Slater  $|u_1, u_2, \dots, u_n|$ , que é um produto anti-simétrico de *SOs* e, quando expandida, é a soma de  $n!$  termos, onde cada termo envolve uma permutação diferente dos elétrons entre os *SOs*. Cada termo na expansão de  $\Phi_0$  é uma autofunção do  $\hat{H}^0$  *MP*. Desde que  $\Phi_0$  é uma combinação desses  $n!$  termos,  $\Phi_0$  é uma autofunção de  $\hat{H}^0$  com este autovalor

$$\hat{H}^0 \Phi_0 = \left( \sum_{m=1}^n \varepsilon_m \right) \Phi_0. \quad (2.41)$$

As autofunções do Hamiltoniano não-perturbado  $\hat{H}^0$  são as funções de onda de ordem zero (não-perturbada), então a função do estado fundamental *HF*  $\Phi_0$  é uma das funções de ordem zero. O operador Hermitiano  $\hat{f}(m)$  tem um conjunto completo de autofunções, sendo elas todos os possíveis *SOs* da molécula; os  $n$  *SOs* de energias mais baixas estão ocupados, e existe um número infinito de orbitais não ocupados (virtuais). O operador  $\hat{H}^0 = \sum_{m=1}^n \hat{f}(m)$  é a soma dos operadores  $\hat{f}(m)$ . Contudo, as funções de onda devem ser anti-simétricas, então, deve-se antissimetrizar essas funções de onda de ordem zero formando determinantes de Slater. Assim, as funções de onda de ordem zero são todos os determinantes de Slater possíveis formados usando qualquer  $n$  do número infinito de possíveis *SOs*. Certamente, todos os  $n$  *SOs* escolhidos deverão ser diferentes ou o determinante será nulo.

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

$$\hat{H} = -(1/2) \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} Z_{\alpha} / r_{i\alpha} + \sum_i \sum_{j>i} 1/r_{ij}$$

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

e

$$\hat{f}(m) = -(1/2) \nabla_m^2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} / r_{m\alpha} + \sum_{j=1}^n [\hat{J}(m) - \hat{K}(m)],$$

então,

$$\hat{H}' = \sum_l \sum_{m>l} \frac{1}{r_{lm}} - \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m)]. \quad (2.42)$$

A perturbação  $\hat{H}'$  é a diferença entre as repulsões inter-eletrônicas e o potencial inter-eletrônico  $HF$  (que é um potencial médio).

A correção de primeira ordem  $MP$ ,  $E_0^1$ , para a energia do estado fundamental é  $E_0^1 = \langle \psi_0^0 | \hat{H}' | \psi_0^0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$  (Levine 1991), uma vez que  $\psi_0^0 = \Phi_0$ . O subscrito (zero) denota o estado fundamental. Então,

$$\begin{aligned} E_0^0 + E_0^1 &= \langle \psi_0^0 | \hat{H}^0 | \psi_0^0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle. \\ E_0^0 + E_0^1 &= \langle \Phi_0 | \hat{H}^0 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle. \\ E_0^0 + E_0^1 &= \langle \Phi_0 | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Porém,  $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$  é a integral variacional para a função de onda  $HF$   $\Phi_0$  e, portanto, igual à  $E_{HF}$ .

Então,

$$E_0^0 + E_0^1 = E_{HF}. \quad (2.44)$$

Para melhorar a  $E_{HF}$ , deve-se encontrar a correção de energia de segunda ordem  $E_0^2$ .

Pode-se mostrar que (Levine 1991)

$$E_0^2 = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \psi_s^0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0^0 - E_s^0}. \quad (2.45)$$

Discutiu-se acima que as funções de onda não perturbadas  $\psi_s^0$  são todos os possíveis determinantes de Slater formados a partir de  $n$   $SOs$  diferentes. Considerando que  $i, j, k, l, \dots$  denotam os  $SOs$  ocupados na função  $HF$  do estado fundamental  $\Phi_0$ , e que  $a, b, c, d, \dots$  denotam os  $SOs$  não ocupados (virtuais). Cada função de onda não-perturbada pode ser classificada pelo número de  $SOs$  virtuais que esta contém; este número é chamado de nível de excitação. Considere que  $\Phi_i^a$  denota um único determinante excitado que difere de  $\Phi_0$  pela substituição de  $u_i$  pelo  $SO$

virtual  $u_a$ . Considere que  $\Phi_{ji}^{ab}$  denota o determinante duplamente excitado formado a partir de  $\Phi_0$  pela substituição de  $u_i$  por  $u_a$  e  $u_j$  por  $u_b$ , e assim por diante.

Considere os elementos de matriz  $\langle \psi_s^0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$  em (2.45), onde  $\Phi_0$  é um único determinante de camada fechada. Encontra-se (Szabo e Ostlund 1996) que essa integral desaparecerá para todas  $\psi_s^0$  simplesmente excitadas, isto é,  $\langle \Phi_i^a | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = 0$  para todo  $i$  e  $a$ . Também,  $\langle \psi_s^0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$  desaparecerá para todos  $\psi_s^0$  cujo nível de excitação é três ou mais. Isso segue das regras de Condon-Slater (Levine 1991). Então, faz-se necessário considerar somente excitações duplas de  $\psi_s^0$  para encontrar  $E_0^2$ .

A função duplamente excitada  $\Phi_{ji}^{ab}$  é uma autofunção de  $\hat{H}^0 = \sum_{m=1}^n \hat{f}(m)$  com um autovalor que difere do autovalor de  $\Phi_0$  somente pela substituição de  $\varepsilon_i$  por  $\varepsilon_a$  e  $\varepsilon_j$  por  $\varepsilon_b$ . Então,  $E_0^o - E_s^o$  em (2.45) é igual  $\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b$ . O uso de (2.40) para  $\hat{H}^0$  e das regras de Condon-Slater permite calcular as integrais envolvendo  $\Phi_{ji}^{ab}$

$$\begin{aligned}
 E_0^2 &= \sum_{s \neq 0} \frac{\langle \psi_s^0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \langle \psi_s^0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0^0 - E_s^0} \\
 E_0^2 &= \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \frac{\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}' | \Phi_{ij} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}' | \Phi_{ij} \rangle}{E_{ij}^0 - E_{ab}^0} \\
 E_0^2 &= \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^n \sum_{j=i}^{n-1} \frac{|\langle ab | r_{12}^{-1} | ji \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ji \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \tag{2.46}
 \end{aligned}$$

onde

$$\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle \equiv \iint u_a^*(1) u_b^*(2) r_{12}^{-1} u_i(1) u_j(2) dv_1 dv_2. \tag{2.47}$$

As integrais sobre  $SOs$  são realmente calculadas em termos de integrais de repulsão eletrônica. As somas sobre  $a, b, i,$  e  $j$  em (2.46) provém da inclusão de todas as substituições duplas  $\psi_s^0$  em (2.45). Fazendo a energia molecular como  $E^0 + E^1 + E^2 = E_{HF} + E^2$  dá um

cálculo designado como *MP2*, onde 2 indica a inclusão de correções de energia até segunda ordem.

Para fazer um cálculo de correlação eletrônica *MP*, primeiro escolhe-se um conjunto de funções de base e realiza-se um cálculo *SCF* para obter  $\Phi_0$ ,  $E_{HF}$  e orbitais virtuais. Então, calcula-se  $E^2$  através das integrais sobre *SOs* em (2.46) em termos de integrais sobre as funções de base. Esse conjunto de base deve ser completo para expandir os *SOs*. O cálculo *SCF* produzirá a energia *HF* exata e dará um número infinito de orbitais virtuais. As duas primeiras somas em (2.46) conterão um número infinito de termos. Certamente, sempre se usa um conjunto de bases incompleto, o qual produz um número finito de orbitais virtuais, e as somas em (2.46) contêm somente um número finito de termos. Portanto, tem-se um erro de truncamento do conjunto de bases em adição ao truncamento da energia de perturbação *MP* ao nível  $E^2$ .

Em relação à eficiência computacional, truncamento de cálculos *MP* de qualquer ordem será de tamanho consistente (Szabo e Ostlund 1996). Entretanto, cálculos *MP* não são variacionais e podem produzir uma energia abaixo da energia verdadeira. Atualmente, tamanho consistente é visto como sendo mais importante que ser variacional.

## 2.6 - Método Coupled-Cluster

O Método *CC* para trabalhar com um sistema de partículas interagindo foi introduzido por Coester (1958) e Coester e Kümmel (1960) no contexto de estudos de núcleo atômico. Métodos *CC* para cálculos eletrônico moleculares foram desenvolvidos por Čížek, Paldus, Sinanoglu, Pople, Nesbet e Bartlett e colaboradores na segunda metade do século XX.

A equação fundamental na teoria *CC* é

$$\psi = e^{\hat{T}} \Phi_0, \quad (2.48)$$

onde  $\psi$  é a função de onda eletrônica molecular do estado fundamental não relativística exata,  $\Phi_0$

é a função de onda *HF* do estado fundamental normalizada, o operador  $e^{\hat{T}}$  é definido pela seguinte expansão em série de Taylor

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (2.49)$$

e o operador *aglomerado*  $\hat{T}$  é

$$\hat{T} = \sum_k^n \hat{T}_k, \quad (2.50)$$

onde  $n$  é o número de elétrons na molécula e os operadores  $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots$  são definidos por

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \Phi_i^a \quad (2.51-a)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}. \quad (2.51-b)$$

$\hat{T}_1$  é o operador de excitação de uma partícula e  $\hat{T}_2$  é um operador de excitação de duas partículas.  $\Phi_i^a$  é um determinante de Slater excitado simplesmente com o *SO* ocupado  $u_i$  substituído pelo *SO* virtual  $u_a$ , e  $t_i^a$  é um coeficiente numérico cujo valor depende de  $i$  e  $a$  e será determinado requerendo que a Eq. (2.48) seja satisfeita. O operador  $\hat{T}_1$  converte o determinante de Slater  $|u_1 u_2 \dots u_n| = \Phi_0$  em uma combinação linear de todos os determinantes de Slater excitados simplesmente possíveis.  $\Phi_{ij}^{ab}$  é um determinante de Slater com os *SOs* ocupados  $u_i$  e  $u_j$  substituídos pelos *SOs* virtuais  $u_a$  e  $u_b$ , respectivamente.  $t_{ij}^{ab}$  é um coeficiente numérico. Definições similares valem para  $\hat{T}_3, \dots, \hat{T}_n$ . Desde que não mais que  $n$  elétrons podem ser excitados a partir de  $n$  elétrons de  $\Phi_0$ , nenhum operador além de  $\hat{T}_n$  aparecerá na Eq. (2.50). Os limites em (2.51) são escolhidos de modo a incluir todas excitações simples e duplas possíveis, sem duplicação de qualquer excitação. Por definição, quando  $\hat{T}_1$  ou  $\hat{T}_2$  ou ... opera em um determinante contendo ambos *SOs* ocupados e virtuais, a soma resultante contém somente determinantes com excitações provenientes dos *SOs* ocupados em  $\Phi_0$  e não dos *SOs* virtuais.  $\hat{T}_1^2 \Phi_0 \equiv \hat{T}_1(\hat{T}_1 \Phi_0)$  contém

somente determinantes de Slater excitados duplamente e  $\hat{T}_2^2\Phi_0$  contém somente determinantes excitados quadruplicamente. Quando  $\hat{T}_1$  opera em um determinante contendo somente *SOs* virtuais, o resultado é zero, por definição.

O efeito do operador  $e^{\hat{T}}$  em (2.48) é expressar  $\psi$  como uma combinação linear de determinantes de Slater que incluam  $\Phi_0$  e todas as possíveis excitações de elétrons de *SOs* ocupados para *SOs* virtuais. Um cálculo de interação de configuração (*Configuration Interaction, CI*) completo também expressa  $\psi$  como uma combinação linear envolvendo todas as excitações possíveis, e sabe-se que este cálculo juntamente com um *CBS* dá a  $\psi$  exata. Então, é plausível que a Eq. (2.48) seja válida. A mistura na função de onda de determinantes de Slater com elétrons excitados a partir de *SOs* ocupados para virtuais permite elétrons manterem-se afastados um do outro e, portanto, produzir a correlação eletrônica.

No método *CC*, trabalha-se com determinantes de Slater individuais ao invés de funções de estado de configuração (*Configuration State Functions, CSF*), porém cada *CSF* é uma combinação linear de um ou uns poucos determinantes de Slater, e o método *CC* pode também ser formulado em termos de *CSFs*.

O objetivo de um cálculo *CC* é determinar os coeficientes  $t_i^a$ ,  $t_{ij}^{ab}$ ,  $t_{ijk}^{abc}$ , ... para todos  $i, j, k, \dots$  e todos  $a, b, c, \dots$ . Uma vez que esses coeficientes (chamados amplitudes) são encontrados, a função de onda  $\psi$  em (2.48) é conhecida.

Para aplicar o método *CC*, duas aproximações são feitas. Primeira, ao invés de usar um *CBS*, usa-se um conjunto de bases finito para expressar os *SOs* na função de onda *SCF*. Portanto, estará disponível somente um número finito de orbitais virtuais, que serão usados na formação de determinantes excitados. Segundo, ao invés de incluir todos os operadores  $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots, \hat{T}_n$  aproxima-se o operador  $\hat{T}$  incluindo somente alguns desses operadores. A teoria mostra (Wilson 1984) que a contribuição mais importante para  $\hat{T}$  é feita por  $\hat{T}_2$ . A aproximação  $\hat{T} \approx \hat{T}_2$  fornece:

$$\Psi_{CCD} = e^{\hat{T}_2} \Phi_0. \quad (2.52)$$

Inclusão de somente  $\hat{T}_2$  dá uma aproximação chamada método *CC* com excitações duplas (*CC with Double Excitations*, CCD). Desde que  $e^{\hat{T}_2} = 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots$ , a função de onda  $\Psi_{CCD}$  contém determinantes com substituições duplas, quádruplas, sêxtuplas e assim por diante. O tratamento de substituições quádruplas no método CCD é somente aproximado. As excitações quádruplas CCD desconexas são produzidas pelo operador  $\frac{1}{2}\hat{T}_2^2$ , e então os coeficientes dos determinantes substituídos quadruplicamente são determinados como produtos dos coeficientes dos determinantes substituídos duplamente. A aproximação CCD dos coeficientes dos determinantes substituídos quadruplicamente mostrou ser precisa. (Lenine 1991).

São necessárias equações para determinar as amplitudes CCD. Substituindo (2.48) na equação de Schrödinger  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  resulta

$$\hat{H}e^{\hat{T}}\Phi_0 = Ee^{\hat{T}}\Phi_0 \quad (2.53)$$

Multiplicando por  $\Phi_0^*$  e integrando, dá

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle. \quad (2.54)$$

Tem-se que

$$e^{\hat{T}}\Phi_0 = (1 + \hat{T} + \dots)\Phi_0 = \Phi_0 + \hat{T}\Phi_0 + \frac{1}{2}\hat{T}^2\Phi_0 + \dots \quad (2.55)$$

Desde que  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n$ , as funções  $\hat{T}\Phi_0$ ,  $\frac{1}{2}\hat{T}^2\Phi_0$ , e assim por diante, contêm somente determinantes de Slater com pelo menos um orbital ocupado substituído por um orbital virtual. Por causa da ortogonalidade dos *SOs*, todos tais determinantes de Slater excitados são ortogonais a  $\Phi_0$ . Portanto

$$\langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 \quad (2.56)$$

e

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = E. \quad (2.57)$$

Multiplicando a equação de Schrödinger (2.52) por  $\Phi_{ij}^{ab*}$  e integrando obtém-se

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle. \quad (2.58)$$

Uso de (2.57) para eliminar  $E$  da Eq. (2.58), obtém-se

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle. \quad (2.59)$$

Até agora, o tratamento é exato. Agora, considerando a aproximação CCD ( $\hat{T} \approx \hat{T}_2$ ), as Eqs. (2.57)

e (2.58) tornam-se

$$E_{CCD} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle. \quad (2.60)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle, \quad (2.61)$$

desde que estas equações são aproximadas, a energia exata  $E$  foi substituída pela energia CCD,

$E_{CCD}$ . Também, os coeficientes  $t_{ij}^{ab}$  (produzidos quando  $e^{\hat{T}_2}$  opera em  $\Phi_0$ ) nessas equações são

aproximados. Resolvendo as integrais, encontra-se

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle &= \langle \Phi_0 | \hat{H} \left( 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \dots \right) \Phi_0 \rangle \\ &= \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle + 0 \\ &= E_{HF} + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle, \end{aligned} \quad (2.62)$$

onde  $E_{HF}$  é a energia HF. A integral  $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2^2 \Phi_0 \rangle$  e integrais similares com potências mais altas

de  $\hat{T}_2$  desaparecem porque  $\hat{T}_2^2 \Phi_0$  contém somente determinantes excitados quadruplamente; então,

$\hat{T}_2^2 \Phi_0$  difere de  $\Phi_0$  por quatro SOs, e as regras de Condon-Slater (Levine 1991) mostram que os

elementos de matriz de  $\hat{H}$  entre determinantes de Slater diferindo por quatro SOs são zero. Uso

similar das regras de Condon-Slater fornece (Levine 1991)



$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} \left( 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \right) \Phi_0 \rangle. \quad (2.63)$$

Utilizando também a ortogonalidade de determinantes de Slater diferentes dá

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle. \quad (2.64)$$

Substituindo os dois resultados encontrados acima em (2.60), tem-se

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} \left( 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \right) \Phi_0 \rangle = \left( E_{HF} + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle \right) \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle, \quad (2.65)$$

onde  $i = 1, \dots, n-1; j = i+1, \dots, n; a = n+1, \dots; b = a+1, \dots$

A seguir, usa-se a definição (2.51-b) de  $\hat{T}_2$  para eliminar  $\hat{T}_2$  de (2.65).  $\hat{T}_2 \Phi_0$  é uma soma múltipla envolvendo  $t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$ , e  $\hat{T}_2^2 \Phi_0 \equiv \hat{T}_2 (\hat{T}_2 \Phi_0)$  é uma soma múltipla envolvendo  $t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \Phi_{ijkl}^{abcd}$ . Para cada incógnita  $t_{ij}^{ab}$ , existe uma equação em (2.65), tal que o número de equações é igual ao número de incógnitas. Após substituir  $\hat{T}_2 \Phi_0$  e  $\hat{T}_2^2 \Phi_0$  por essas somas múltiplas, expressam-se as integrais resultantes envolvendo determinantes de Slater em termos de integrais sobre os *SOs* usando as regras de Condon-Slater; as integrais sobre os *SOs* são então expressas em termos de integrais sobre as funções de base. O resultado líquido é um conjunto de equações não lineares simultâneas para as amplitudes de incógnitas  $t_{ij}^{ab}$ , cuja forma é do tipo (Carsky e Urban 1980)

$$\sum_{s=1}^m a_{rs} x_s + \sum_{t=2}^m \sum_{s=1}^{t-1} b_{rst} x_s x_t + c_r = 0, \quad r = 1, 2, \dots, \quad (2.66)$$

onde  $x_1, x_2, \dots, x_m$  são as incógnitas  $t_{ij}^{ab}$ , as quantidades  $a_{rs}, b_{rst}$  e  $c_r$  são constantes que envolvem energias orbitais e integrais de repulsão eletrônica sobre as funções de base e  $m$  é o número de amplitudes incógnitas  $t_{ij}^{ab}$ . O conjunto de equações (2.66) é resolvido iterativamente partindo com uma estimativa inicial para os  $x$ 's e negligenciando muitos termos de (2.66). Uma vez conhecidos os  $x$  (isto é, os  $t_{ij}^{ab}$ ), a função de onda é conhecida de (2.52) e a energia é encontrada a partir de (2.60).

O próximo passo para melhorar o método CCD é incluir o operador  $\hat{T}_1$  e considerar

$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$  em  $e^{\hat{T}}$ . Isto resulta no método CC com excitações simples e duplas (*CC with Single and Double Excitations, CCSD*). Com  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$  obtêm-se o método CC com excitações simples, duplas e triplas (*CC with Single, Double and Triple Excitations, CCSDT*). Cálculos *CCSDT* dão resultados muito precisos para energias de correlação, mas demandam muito tempo computacional e são viáveis somente para moléculas pequenas com conjuntos de bases pequenos. Várias formas aproximadas de *CCSDT* têm sido desenvolvidas e são designadas como *CCSD(T)*, *CCSDT-1* e *CCSD+T(CCSD)*. A forma mais utilizada dessas três é *CCSD(T)*, onde o termo que envolve as excitações triplas é calculado utilizando teoria de perturbação.

## 2.7 - Teoria do Funcional da Densidade

Métodos *ab initio* 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. Atualmente, esses métodos são largamente usados pelos químicos quânticos. Entretanto, eles têm limitações, em particular a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjuntos de bases grandes em moléculas contendo muitos átomos.

Uma alternativa aos métodos *HF* e pós *HF* e que vem crescendo em popularidade na última década é a *DFT*. Em contraste aos métodos *ab initio*, que usam funções de estado de configuração *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 cem ou mais átomos envolvendo metais de transição. A *DFT* conduz a resultados que frequentemente estão em melhor concordância com o experimento que cálculos *HF*.

A ideia básica da *DFT* é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade de probabilidade eletrônica total,  $\rho$  (Borman, 1990; Ziegler 1991). Para um sistema de  $n$  elétrons,  $\rho(\mathbf{r})$  denota a densidade eletrônica total em um ponto  $\mathbf{r}$  do espaço. A energia

eletrônica  $E$  é dita ser um funcional da densidade eletrônica, representada como  $E[\rho]$ , no sentido que para uma dada função  $\rho(\mathbf{r})$  existe uma única energia correspondente.

O conceito de um funcional da densidade para energia foi a base de alguns modelos úteis, tais como o método de Thomas-Fermi e o método de *HF-Slater* ou método  $X\alpha$ , que surgiu a partir do trabalho de J. C. Slater (1930). Entretanto, foi apenas após 1964 que uma prova final foi dada (Hohenberg e Kohn, 1964) para o fato que a energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela densidade eletrônica. Infelizmente, o teorema de Hohenberg-Kohn não nos diz a forma com a qual o funcional de energia varia com a densidade. Esta 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  $\rho$  (Kohn e Sham, 1965).

Aqui, trata-se exclusivamente de sistemas cujos elétrons emparelhados possuem os mesmos orbitais espaciais de um elétron (exatamente como na teoria *HF* restrita). Como foi mostrado por Kohn e Sham, a energia eletrônica exata do estado fundamental de um sistema de  $n$  elétrons pode ser escrita como

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2 \rho(\mathbf{r}_1)}{4\pi\epsilon_0 r_{1I}} d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho], \quad (2.67)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.68)$$

onde a soma é sobre todos os orbitais *KS* ocupados e é conhecida uma vez que esses orbitais tenham sido ocupados. O primeiro termo na Eq. (2.67) 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,  $E_{xc}[\rho]$ , é a energia de troca-correlação do sistema, que é também um funcional da 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  $E$  com a densidade de carga dada pela Eq. (2.68). As equações de  $KS$  para os orbitais de um elétron  $\psi_i(\mathbf{r}_i)$  têm a forma

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2) e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{I2}} d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}_1) \right] \psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (2.69)$$

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

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.70)$$

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  $\rho$  a partir da Eq. (2.68)

As equações  $KS$  são resolvidas de uma maneira autoconsistente. Inicialmente, escolhe-se a densidade de carga  $\rho$  (freqüentemente 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  $\rho$ , 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. (2.68), 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. (2.67).

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

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.71)$$

onde  $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  é a energia de troca-correlação de um 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  $\rho$  na energia de troca-correlação da Eq. (2.71). O *LDA* com correções não-locais (*LDA non local, LDA-NL*) parece ser um dos métodos *DFT* mais precisos e eficientes 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  $\rho$  varie pouco com a posição. O integrando na expressão para  $E_{xc}^{LDA}$ , Eq. (2.71), é uma função somente de  $\rho$ , e o integrando de  $E_{xc}^{LSDA}$  é um funcional somente de  $\rho^\alpha$  e  $\rho^\beta$ . 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  $\rho^\alpha$  e  $\rho^\beta$  no integrando. Portanto,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (2.72)$$

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

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (2.73)$$

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

$$E_x^B = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1}\chi_\sigma} d\mathbf{r}, \quad (2.74)$$

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

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \int [(\rho^\sigma)^{4/3} + (\rho^\sigma)^{4/3}] d\mathbf{r}. \quad (2.75)$$

Funcionais de correlação de gradiente generalizado  $E_c$  comumente usados incluem o de Lee-Yang-Parr (*LYP*) (Lee e colaboradores, 1988) e o de Perdew de 1986 (*P86*) (Perdew, 1986).

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 os 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

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{exato} + a_xE_x^B + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}, \quad (2.76)$$

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:

$$E_x^{exato} = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \psi_i(1)\psi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j(1)\psi_i(2) \right\rangle,$$

$E_c^{VWN}$  representa o funcional energia de correlação dado por Vosko, Wilk e Nusair (VWN, 1989), e onde os valores dos parâmetros  $a_0 = 0,20$ ,  $a_x = 0,72$  e  $a_c = 0,81$  foram ajustados de modo a darem boas energias de atomização molecular experimental.

Deve-se ressaltar que os funcionais não híbrido  $BP86$  e híbrido  $B3LYP$  foram usados com sucesso em cálculos de propriedades elétricas de alguns compostos aromáticos cíclicos (Campos e Jorge, 2008).

## 2.8 - A Transformação Douglas-Kroll

Segundo Pyykkö (1988a e 1988b) os efeitos relativísticos podem ser formalmente entendidos como todos os efeitos na estrutura eletrônica e propriedades de átomos ou moléculas que resultam da redução da velocidade da luz a partir de um valor infinito para seu valor finito. Em Química Quântica isto implica na substituição da equação Schrödinger não relativística pela equação relativística de Dirac.

Um método de desacoplar as componentes pequena e grande das funções de onda Dirac-

Hartree-Fock (*DHF*) é dado pelo método *DK* (Douglas e Kroll, 1974; Jansen e Hess, 1989). Primeiro apresentado por Douglas e Kroll em 1974, este método começa com uma transformação Foldy-Wouthoysen de primeira ordem realizada no espaço dos momentos. O Hamiltoniano no espaço dos momentos é

$$\hat{h}_D = \hat{h} + \hat{V}_x \quad (2.77)$$

$$\hat{h} = \alpha \cdot p + \beta m, \quad (2.78)$$

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

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

$$\hat{V}_x \phi(p) = \int V(p, p') \phi(p') d^3 p'. \quad (2.79)$$

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

$$\hat{E}_p = (p^2 + m^2)^{1/2}. \quad (2.80)$$

O operador unitário resultante é dado por

$$\hat{U} = \left( \frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \left[ 1 + \beta \left( \frac{\alpha \cdot p}{\hat{E}_p + m} \right) \right]. \quad (2.81)$$

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

$$\hat{U} \hat{h}_D \hat{U}^\dagger = \beta \hat{E}_p + \hat{\varepsilon} + \hat{O} = \hat{h}'_D \quad (2.82)$$

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

$$\hat{\varepsilon} = \left( \frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \left( \hat{V}_x + \frac{\alpha \cdot p}{\hat{E}_p + m} \hat{V}_x \frac{\alpha \cdot p}{\hat{E}_p + m} \right) \left( \frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \quad (2.83)$$



$$\hat{O} = \beta \left( \frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \left[ \frac{\alpha \cdot p}{\hat{E}_p + m}, \hat{V}_x \right]. \quad (2.84)$$

O uso das definições

$$\hat{A}_p = \left( \frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \quad (2.85)$$

$$\hat{R}_p = \frac{\alpha \cdot p}{\hat{E}_p + m} \quad (2.86)$$

produzem expressões mais compactas para os operadores par e ímpar (Kellog 1996)

$$\hat{\varepsilon} = \hat{A}_p (\hat{V}_x + \hat{R}_p \hat{V}_p \hat{R}_p) \hat{A}_p \quad (2.87)$$

$$\hat{O} = \beta \hat{A}_p [\hat{R}_p, \hat{V}_x] \quad (2.88)$$

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

$$\hat{U}' = (1 + \hat{W}_1^2)^{1/2} + \hat{W}_1 \quad (2.89)$$

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

$$\hat{U}' \hat{h}_D \hat{U}'^\dagger = \beta \hat{E}_p - [\beta \hat{E}_p, \hat{W}_1] + \hat{\varepsilon} + \hat{O} + \frac{1}{2} [\beta \hat{E}_p, \hat{W}_1^2]_+ - \hat{W}_1 \beta \hat{E}_p \hat{W}_1 + [\hat{W}_1, \hat{O}] + [\hat{W}_1, \hat{\varepsilon}] + \dots \quad (2.90)$$

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

$\hat{W}_1$  obedece a equação

$$[\hat{W}_1, \hat{E}_p]_+ = \beta \hat{O} \quad (2.91)$$

porque o operador  $\hat{O}$  é linear em  $\hat{V}_x$ , um operador integral,  $\hat{W}_1$  deve ser expresso em termos do seu

*kernel*

$$\hat{W}_1(p, p') = \beta \frac{\hat{O}}{\hat{E}_{p'} + \hat{E}_p}. \quad (2.92)$$

Usando a forma funcional de  $\hat{O}$ , uma expressão mais explícita para o operador anti-Hermitiano

$\hat{W}_1(p, p')$ , pode ser obtida

$$\hat{W}_1(p, p') = A_p A_p (R_p - R_p') \frac{V_x(p, p')}{\hat{E}_{p'} + \hat{E}_p}. \quad (2.93)$$

Esta transformação remove todos os acoplamentos das metades superiores e inferiores da função de onda transformada para primeira ordem em  $V_x$ . Douglas e Kroll sugeriram que separação adicional, para ordens arbitrárias no potencial externo foram possíveis com a aplicação repetida da transformação de enésima ordem  $\hat{U}_n = (1 + \hat{W}_n)^{1/2} \hat{W}_n$ , onde  $\hat{W}_n$  é, novamente, um operador anti-Hermitiano linear no potencial externo. Separação de segunda ordem no potencial externo representa na prática um procedimento final, uma vez que transformações de ordem superior tornam-se extremamente complicadas. Além disso, contribuições de ordem superior seriam importantes somente para o tratamento exato dos elétrons associados a estados de energia mais baixa e, então, o tratamento de ordem superior não afetaria substancialmente a descrição da estrutura eletrônica de valência. O bloco grande do Hamiltoniano de uma partícula que tem sido desacoplado para segunda ordem em  $V_x$  é dada por (Kellog 1996)

$$\hat{h}''_D = \hat{E}_p + \hat{\varepsilon}_1 + \frac{1}{2}([\hat{E}_p, \hat{W}_1^2]_+ + \hat{W}_1 \hat{E}_p \hat{W}_1). \quad (2.94)$$

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

$$\hat{H} = \sum_i^{N_e} \hat{h}''_D + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N-e} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.95)$$

que é frequentemente conhecido como Hamiltoniano Douglas-Kroll (DK) e extensivamente discutido e testado por Hess e colaboradores (Hess 1985; Jansen e Hess 1989; Kellö e colaboradores 1990). Funções de onda moleculares podem ser obtidas a partir do Hamiltoniano *DK* da mesma forma que soluções são obtidas no caso não relativístico, e investigações de sistemas contendo átomos pesados por meio de métodos de estruturas eletrônicas *DK* têm dado resultados encorajadores quando comparados com resultados totalmente relativísticos (Collins e colaboradores 1995).

No próximo Capítulo, apresentam-se as principais funções de base e bases usadas em cálculos *ab initio* e *DFT*.

# **CAPÍTULO 3**

## **Funções de Base e Bases**

## 3.1 - Introdução

Originalmente, utilizavam-se em cálculos atômicos métodos de integração numérica para resolver as equações  $HF$ . As funções radiais resultantes dessas equações eram tabeladas para vários valores de  $r$ . Em 1951, Roothaan propôs representar os orbitais  $HF$  como uma combinação linear de um conjunto completo de funções conhecidas, chamadas funções de base. A partir de então, com o desenvolvimento do método  $HFR$  e com o crescente número de aplicações desse método, tem havido uma grande procura por funções de base que melhor descrevam as propriedades físicas e químicas de sistemas moleculares. A escolha da base é fundamental em cálculos  $HFR$ . As bases são denominadas de acordo com o tipo de função de base, com o número de funções usadas na expansão e com as características destas funções, sendo estas características associadas aos parâmetros a serem otimizados.

Neste Capítulo, apresentam-se as funções de bases e bases mais encontradas na literatura. São discutidas as funções do tipo Slater e Gaussianas e suas vantagens e desvantagens. É feita uma discussão a respeito do número de funções utilizadas para representar orbitais atômicos. As funções de polarização e difusa, presentes em alguns conjuntos de bases, são discutidas devido sua importância na descrição dos elétrons que participam efetivamente da ligação química. O método ICGHF é apresentado, pois tem sido usado para gerar conjuntos de bases de  $GTFs$  para vários sistemas atômicos e moleculares.

## 3.2 - Orbitais Hidrogenóides

Inicialmente, utilizaram-se como funções de átomos multieletrônicos as soluções exatas da equação de Schrödinger não relativística do átomo de hidrogênio. A forma geral desses orbitais é

$$g_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (3.1)$$

onde  $R_{n,l}(r)$  é uma função radial e  $Y_l^m(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos. A função radial tem a seguinte forma

$$R_{n,l}(r) = \left[ \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha r}{2}} (\alpha r)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha r), \quad (3.2)$$

onde  $Z$  é o número atômico;  $a_0 = h^2/me^2$  é o raio de Bohr ;  $n, l, m$  são os números quânticos principal, angular e magnético, respectivamente;  $L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha r)$  são os polinômios associados de Laguerre,  $Y_l^m(\theta, \phi) = N_{l,m} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi}$ , onde  $P_l^m(\cos\theta)$  são os polinômios associados de Legendre e  $\alpha$  é uma constante que vale  $(2Z/na_0)$ .

No modelo de partículas independentes, os orbitais hidrogenóides são funções de um elétron e dependem de  $n, l$  e  $m$  e de  $r, \theta$  e  $\phi$ . Cálculos atômicos utilizando esses orbitais geram integrais que são difíceis de serem calculadas devido à complexidade dos polinômios de Laguerre, isto é, apesar das bases serem ortogonais a convergência é lenta em cálculos *SCF* e a situação computacional piora a medida que o número quântico aumenta.

### 3.3 - Funções Tipo Slater

Por causa da dificuldade em expressar os orbitais atômicos em termos de funções radiais hidrogenóides, Slater (1930) propôs o uso de funções exponenciais sem nós

$$r^{n^*-l} \exp\left\{-\left[(Z-s)/n^*\right]r\right\} \quad (3.3)$$

para representar um orbital atômico.  $Z$  é o número atômico. As regras para atribuir valores aos parâmetros  $n^*$  e  $s$  são válidas para quase toda a tabela periódica. Estas regras são denominadas regras de Slater.  $n^*$  é o número quântico efetivo, que é tabelado em termos do número quântico principal  $n$ .

Para  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$  e  $n^* = 1, 2, 3, 3,7, 4,0, 4,2, \dots$ , aplicando as regras de Slater, tem-se:

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

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

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

$$R_{4s}(r) \approx r^{2.7} \exp(-\xi_{4s}r),$$

onde  $\xi_{ns} = [(Z - s)/n^*]$  é um parâmetro variacional.

Bagus e colaboradores (1972) desenvolveram um programa *SCF* atômico geral e eficiente, que se baseia no método de expansão analítica. Utilizando este programa Clementi e Roetti (1974) calcularam um número grande de orbitais atômicos analíticos para os átomos de He até Kr. As funções de base utilizadas por Clementi e Roetti tem a seguinte forma

$$X_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.4)$$

onde

$$R_{nl}(r) = (2\xi)^{n+(1/2)} [(2l)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\xi r}. \quad (3.5)$$

O expoente orbital  $\xi$  é determinado através da minimização da energia eletrônica total do átomo e  $n$  só pode assumir valores inteiros. Estas funções são conhecidas como *STFs*.

### 3.4 - Funções Tipo Gaussianas

Boys (1950) propôs o uso de *GTFs* em cálculos moleculares, para facilitar a solução de integrais envolvendo mais de um núcleo, uma vez que o uso de *STFs* torna-se muito complicado nestes casos. Ao nível atômico, *STFs* dão maior precisão que *GTFs*. Sabe-se que integrais envolvendo *GTFs* centradas em dois núcleos diferentes podem reduzir-se a integrais centradas em um único ponto (Shavit, 1963). As *GTFs* são definidas como

$$X_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.6)$$

$$R_{nl}(r) = N(n, \alpha) r^{n-1} e^{-\alpha r^2} \quad (3.7)$$

e

$$N(n, \alpha) = 2^{n+1} [(2n-1)!]^{-1/2} (2\pi)^{-1/4} \alpha^{(2n+1)/2}, \quad n = l+1, l+3, l+5, \dots$$

onde  $\alpha$  é um parâmetro variacional.

As *GTFs* apresentam certa deficiência na descrição de regiões próximas e afastadas do núcleo. Consequentemente, o número de *GTFs* para descrever os orbitais atômicos é superior ao número de *STFs*, que descrevem satisfatoriamente estas regiões. Em Física Molecular o tempo computacional cresce com o número de parâmetros a serem otimizados, portanto, em geral usam-se *GTFs* contraídas com o intuito de diminuir o número de coeficientes a serem otimizados.

Como mencionado anteriormente, em cálculos de estruturas moleculares torna-se inviável o uso de *STFs* devido às dificuldades dos cálculos. Para contornar este problema, faz-se uso de *GTFs*, uma vez que duas *GTFs* de centros diferentes equivalem a uma *GTF* centrada em um único ponto.

### 3.5 - Conjunto de Bases Mínimo

O conjunto de bases mínimo, também conhecido como *single-zeta*, usa uma única função para representar cada orbital atômico ocupado com números quânticos  $n$  e  $l$ . Por exemplo, para o H e He tem-se apenas uma única função para representar o orbital 1s, do Li até Ne tem-se 5 funções para representar os orbitais 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>. Como esse conjunto é pequeno, ele não proporciona bons resultados quantitativos, mas fornece informações interessantes a respeito da ligação química.

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

### 3.6 - Conjuntos de Bases Dupla Zeta e Estendido

Com o intuito de melhorar a precisão dos resultados gerados por uma base mínima, utilizam-se duas funções para descrever cada orbital atômico correspondente. A este conjunto dá-

se o nome de dupla zeta, onde se representa cada orbital por uma combinação linear de duas funções de base de expoentes diferentes. Este conjunto de bases pode ser utilizado em cálculos de moléculas de tamanho médio.

Pretendendo melhorar a precisão da função de onda total, faz-se necessário aumentar o número de funções de base. A qualquer conjunto maior que o dupla zeta dá-se o nome de conjunto estendido. Este último, em geral, é utilizado em cálculos de propriedades de moléculas pequenas.

### **3.7 - Bases de Valência**

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

### **3.8 - Base de Valência Separada**

As bases de valência separada nada mais são que uma extensão das bases de valência. Nesta base, as funções de valência são duplicadas. As bases de valência separada 3-21G, 4-31G, 6-31G, tem duas funções de base para cada orbital de valência e uma única função é usada para descrever cada orbital da camada interna, uma vez que as camadas internas atômicas contribuem pouco para a maioria das propriedades físicas e químicas de moléculas.

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



## 3.9 - Funções de Polarização

A adição de funções de polarização aos conjuntos de bases atômicas permite uma melhor descrição dos elétrons no orbital, uma vez que se consegue uma descrição das deformações sofridas por estes orbitais que participam de uma ligação química. O orbital atômico é a região do espaço onde há maior densidade de probabilidade de encontrar o elétron. Mesmo sabendo que para regiões afastadas do núcleo a probabilidade de encontrar o elétron é pequena (mesmo para átomos no estado fundamental), em cálculos atômicos precisos, deve-se considerar a probabilidade de encontrar o elétron em orbitais desocupados.

É possível obter bons resultados de propriedades químicas de moléculas como energia de dissociação, momentos dipolares, etc., através da inclusão de funções de polarização ao conjunto de bases. Dentre os conjuntos de bases com funções de polarização mais usados em cálculos moleculares destacam-se: *STO-3G\**, *3-21G\**, *6-31G\**, *6-31G\*\**, *6-3111\*\**. Os conjuntos de bases *6-31G\** e *6-31G\*\** são formados pela adição de funções de polarização à base *6-31G*. Um asterisco (\*) indica que funções de polarização de simetria d foram adicionadas aos átomos pesados, e a presença de dois asteriscos (\*\*) indica que além de adicionar funções de polarização de simetria d aos átomos pesados, adiciona-se uma função de polarização de simetria p ao átomo de hidrogênio.

## 3.10 - Funções Difusas

As funções difusas permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados. Utilizam-se estas funções para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas a longas distâncias. 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  $3-2I+G$ ;  $6-3I+G^*$  são formados a partir dos conjuntos  $3-2IG$  e  $6-3IG^*$  pela adição de quatro funções altamente difusas ( $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) a cada átomo pesado. Os conjuntos  $3-2I++G$  e  $6-3I++G^*$  também incluem uma função  $s$  altamente difusa em cada átomo de hidrogênio.

### 3.11 - Bases Igualmente Temperadas

Ruedenberg e colaboradores (1973) utilizaram bases igualmente temperadas com o intuito de trabalharem com uma base mais extensa (mais flexível). A expressão geral para uma função de base igualmente temperada é

$$X_{k,l,m}(r, \theta, \phi) = N_l(\alpha_k) r^l Y_{l,m}(\theta, \phi) \exp(-\alpha_k r^p), \quad (3.8)$$

onde  $N_l$  é o fator de normalização,  $p=1$  para *STFs* e  $p=2$  para *GTFs*. Obtêm-se os expoentes das funções de base igualmente temperadas a partir da série geométrica  $\alpha_k$

$$\alpha_k = ab^{k-1}, \quad k = 1, 2, \dots, N, \quad (3.9)$$

onde  $N$  é o número de funções de base de cada simetria atômica, e os parâmetros variacionais devem satisfazer as seguintes condições:  $a, b < 0$  e  $b \neq 1$ . O emprego de expoentes orbitais que formam uma série geométrica foi originalmente proposto por Reeves (1963) e extensivamente usado por Ruedenberg e colaboradores (Ruedenberg e colaboradores 1973; Raffenetti e Ruedenberg 1973; Raffenetti 1973; Bardo e Ruedenberg 1973 e 1974).

As vantagens de trabalhar com bases igualmente temperadas são (Dierckson e Wilson 1983)

- i) Otimiza-se apenas dois parâmetros ( $a, b$ ) para cada simetria atômica.
- ii) Para  $a \rightarrow 0, b \rightarrow 1$  e  $N \rightarrow \infty$ , o conjunto igualmente temperado aproxima-se de um conjunto completo.
- iii) As funções de base para  $b > 1$  são linearmente independentes.

Posteriormente, Silver e colaboradores (1978) geraram bases universais igualmente

temperadas. Bases universais permitem que o mesmo conjunto de expoentes de uma dada simetria seja utilizado em átomos diferentes. A principal vantagem destas bases é permitir a transferência de integrais bieletrônicas de um cálculo molecular para outro.

### 3.12 - Bases Bem Temperadas

Com o propósito de manter a precisão das propriedades físicas e químicas de átomos e moléculas e utilizar bases menores que as igualmente temperadas, Huzinaga e Klobukowski (1985b) introduziram a fórmula bem temperada. A expressão de um expoente de uma função de base bem temperada é

$$\alpha_k = ab^{k-1} \left[ 1 + \gamma \left( \frac{k}{M} \right)^\delta \right], \quad k = 1, 2, \dots, N, \quad (3.10)$$

onde  $a, b, \gamma, \delta > 0$  e  $b \neq 1$ .

A energia total  $E$  é agora função de quatro parâmetros  $a, b, \gamma$  e  $\delta$ , sendo estes parâmetros otimizados através de cálculos atômicos *SCF*. Huzinaga e Klobukowski (1985b) verificaram que o uso da fórmula (3.10) ameniza o problema de dependência linear e a convergência da energia total é rápida.

### 3.13 - Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado

Mohallem e colaboradores (1986) desenvolveram o método *GCHF*, que tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases de *GTFs* e *STFs* para vários sistemas atômicos e moléculares (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 Aboud Hosn 2001).

Jorge e de Castro (1999) introduziram uma modificação ao método *GCHF*, que produziu

melhoramento da energia  $HF$  atômica sem adição de novas funções de base. Nesta aproximação, o novo espaço da coordenada geradora,  $\Omega_k$ , é discretizado para cada simetria s, p, d e f em três seqüências aritméticas independentes,

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{\min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, I \\ \Omega'_{\min} + (k-1)\Delta\Omega', & k = I+1, \dots, L \\ \Omega''_{\min} + (k-1)\Delta\Omega'', & k = L+1, \dots, K \end{cases} \quad (3.11)$$

Tal procedimento foi denominado método  $IGCHF$ . Agora, para um dado valor de  $K$ , o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria com o uso da Eq. (3.11) é três vezes maior que do método  $GCHF$  original. Jorge e de Castro (1999) denominaram os conjuntos de bases gerados pelo método  $IGCHF$  de triplamente otimizados.

Deve-se observar que o uso da Eq. (3.11) faz com que uma malha de pontos de discretização  $\{\Omega_k\}$  não seja mais igualmente espaçada, visto que agora usa-se três sequencias aritméticas independentes para gerar os expoentes das funções de base de cada simetria.

# **CAPÍTULO 4**

## **Conjuntos de Bases Gaussianas de Qualidade Sêxtupla Zeta para Hidrogênio até Argônio**

## 4.1 - Introdução

Nesse trabalho, completamos as séries não relativísticas e relativísticas de conjuntos de bases de tamanho crescente para H-Ar construídos por Canal Neto e colaboradores (2005), Barbieri e colaboradores (2006), Jorge e colaboradores (2006), Jorge e colaboradores (2009), isto é, nós geramos os conjuntos de bases *6ZP*, *5ZP-DKH* e *6ZP-DKH* para H-Ar (Campos e colaboradores, 2011), os quais sistematicamente podem ser usados para reduzir erro de truncamento de conjuntos de bases. Utilizando esses conjuntos de bases em conjunção com o método *CCSD(T)*, efeitos relativísticos escalares em energias de atomização para um conjunto de moléculas foram calculados. Então, usando um esquema de extrapolação, limites *CBS* de efeito relativístico escalar e de energia de atomização foram estimados.

## 4.2 - Determinação do Conjunto de Bases

### 4.2.1 - Conjunto de Bases Gaussianas Contraídas para H-Ar

O conjunto de bases *6Z* para H-Ar foi obtido de uma maneira semelhante àquela utilizada previamente para construir os conjuntos *XZ* reportados por Canal Neto e colaboradores (2005), Barbieri e colaboradores (2006) e Jorge e colaboradores (2006).

A energia *HF* total de cada estado selecionado foi minimizada usando duas sub-rotinas desenvolvidas por nosso grupo de pesquisa que foram incluídas no programa *ATOM-SCF* (Chakravorty e colaboradores, 1989), a saber: uma contendo o método *IGCHF* (Jorge e de Castro, 1999), enquanto a outra otimiza cada expoente das simetrias *s* e *p*. Esse programa usa o procedimento *SCF* de camada aberta restrito (*restrict open-shell, RO*).

Em seguida, para cada átomo, realizamos vários testes para verificar qual esquema de contração segmentada conduz a menor perda da energia *HF* total quando comparada com o resultado do conjunto não contraído correspondente, então, decidimos por:

Conjunto de bases *6Z*: (a) H e He – as bases atômicas completamente otimizadas (8s) foram

contraídas para [6s] através do seguinte esquema de contração {311111}; (b) para Li até Ne – as bases atômicas completamente otimizadas (15s9p) foram contraídas para [8s6p] através do seguinte esquema de contração {72111111/411111}; (c) para Na até Ar – as bases atômicas completamente otimizadas (19s13p) foram contraídas para [11s8p] através do seguinte esquema de contração {8211111111/52111111} para Na, Mg e P-Ar; e { 9111111111/52111111} para Al e Si.

### 4.2.2 - Funções de Polarização para H-Ar

O conjunto  $6ZP$  é obtido a partir da representação  $6Z$  acima pela adição de funções de números quânticos angulares mais altos que aqueles necessários para descrever o átomo no estado fundamental. Então, foram escolhidas 5p4d3f2g1h para H e He e 5d4f3g2h1i para Li-Ar. Os expoentes radiais associados com as funções de polarização adicionadas de cada átomo foram obtidos usando o critério de energia mínima *ROMP2*. Nossos cálculos foram realizados utilizando a aproximação de caroço congelado para correlação eletrônica (1s para Li-Ne e 1s,2s,2p para Na-Ar) e o programa computacional Gaussian 03 (Frisch e colaboradores, 2003). Ao longo dos cálculos, empregamos funções harmônicas esféricas do tipo Gaussianas.

Um tratamento especial faz-se necessário para alguns átomos. Uma vez que não existe correlação eletrônica no átomo de H, os expoentes p, d, f, g e h foram escolhidos a partir da otimização da energia *ROMP2* da molécula  $H_2$  em  $r_e=1,4$  a.u. Para Li e Na, novamente, a aproximação de caroço congelado implica em nenhuma correlação eletrônica no estado fundamental atômico. Assim, as funções de polarização d, f, g, h e i para esses átomos foram obtidas pela extrapolação polinomial dos expoentes de Be-Ne e Al-Ar, respectivamente.

Após remover alguns expoentes redundantes do conjunto de bases  $6ZP$ , obtemos: [6s5p4d3f2g1h] para H e He; [8s6p5d4f3g2h1i] para Li e B-Ne; [8s6p4d3f3g2h1i] para Be; [11s8p5d3f3g2h1i] para Na, Si, S, e Ar; [11s8p5d4f3g2h1i] para Mg; [11s8p5d3f2g2h1i] para Al; [11s8p4d3f2g2h1i] para P; e [11s8p4d3f3g2h1i] para Cl.

### 4.2.3 - Conjunto de Bases Douglas-Kroll-Hess

Para reotimizar os coeficientes de contração dos conjuntos *5ZP* e *6ZP*, desenvolvemos uma sub-rotina para otimizar os coeficientes de contração e, então, acoplamos-a ao programa Gaussian 03 (Frisch e colaboradores, 2003). O Hamiltoniano utilizado foi o relativístico escalar *DKH* de segunda ordem (*DKH2*) (Jansen e Hess, 1989) como implementado no código do Gaussian 03.

A função de onda obtida usando o Hamiltoniano *DKH*, em qualquer Hamiltoniano relativístico (corrigido) para esse efeito, terá um comportamento radial diferente comparado com o da função de onda obtida a partir do Hamiltoniano de Schrödinger (Hess, 1985). Essa diferença pode ter um efeito profundo sobre os valores calculados quando conjuntos de bases contraídos não relativísticos são usados (Jong e colaboradores, 2001).

Com isso em mente, desenvolvemos conjuntos de bases *5ZP* e *6ZP* contraídos *DKH* para H-Ar, os quais incorporam as trocas radiais na função de onda devido à contração e expansão relativística dos orbitais do caroço e da valência, respectivamente. Os expoentes são aqueles dos conjuntos não relativísticos *5ZP* e *6ZP*. Usamos o mesmo esquema de contração dos conjuntos originais não relativísticos *5ZP* e *6ZP*, isto é, apenas os valores dos coeficientes de contração foram reotimizados usando o critério de energia mínima *DKH2* do estado fundamental para H-Ar [a estabilidade variacional deste Hamiltoniano para todos os elementos conhecidos foi provada por Brummelhuis e colaboradores (2002)]. Daqui em diante, estes conjuntos serão denotados por *5ZP-DKH* e *6ZP-DKH*.

## 4.3 - Detalhes Computacionais

Todos os cálculos moleculares foram realizados com o programa Gaussian 03 (Frisch e colaboradores, 2003).

Foram usadas duas famílias de conjuntos de bases correlacionados para todos os elétrons em combinação com a função de onda *CCSD(T)*. Os conjuntos de bases *XZP* ( $X=D, T, Q, 5$  e  $6$ ),



os quais foram desenvolvidos para serem usados explicitamente com o Hamiltoniano não relativístico, contém os coeficientes de contração padrões publicados. Por outro lado, os conjuntos de bases contraídas *XZP-DKH* foram designados para serem usados com o Hamiltoniano relativístico *DKH2*.

Nos cálculos *CCSD(T)*, não incluímos a correção de energia de correlação completa, mas limitamos aos orbitais de valência atômicos (aproximação de caroço congelado para correlação eletrônica). Exceto para cálculos de propriedades elétricas, geometrias experimentais (Lide, 1994) foram usadas, a saber:  $\text{BF}_3$  (1,313 Å,  $D_{3h}$ ),  $\text{CO}_2$  (1,1600 Å,  $D_{\infty h}$ ),  $\text{CF}_4$  (1,323 Å,  $T_d$ ),  $\text{N}_2\text{O}$  (1,193 Å,  $\angle\text{NON } 134,1^\circ$ ),  $\text{AlF}_3$  (1,6544 Å,  $D_{3h}$ ),  $\text{SiCl}_4$  (2,019 Å,  $T_d$ ) e  $\text{SO}_2$  (1,4308 Å,  $\angle\text{OSO } 119,329^\circ$ ,  $C_{2v}$ ).

Neste estudo, usamos uma das formas de extrapolação mais populares,

$$Y_R(X) = Y_{R(\infty)} + A X^{-3}, \quad (4.1)$$

a qual forma a base para o modelo *CBS* de Helgaker e colaboradores (1997; 1998).

Na Eq. (4.1),  $Y_R(X)$  é a propriedade calculada a distância inter-nuclear  $R$  e  $X$  denota as funções angulares de mais alta ordem dos conjuntos de bases usados na extrapolação.  $Y_{R(\infty)}$  é o valor da propriedade no limite *CBS*.  $A$  é um parâmetro de ajuste sem significado físico. Uma vez que existem duas quantidades desconhecidas na Eq. (4.1) [ $Y_{R(\infty)}$  e  $A$ ], pelo menos dois conjuntos de bases consecutivos são necessários para extrapolação. Restringindo-nos a essa exigência, usamos dois membros ( $X-1$ ,  $X$ ) de nossa sequência hierárquica relativística. Daqui em diante, os limites *CBS* obtidos dos resultados *5ZP-* e *6ZP-DKH* serão denotados como *CBS(5,6-DKH)*.

## 4.4 - Resultados e Discussão

Sabe-se que existe um erro sistemático na frequência vibracional harmônica calculada quando comparada com a frequência vibracional fundamental experimental. Isto é atribuído à descrição imprecisa da interação elétron-elétron e a negligência da anarmonicidade. Um fator de escala é comumente usado pelos experimentalistas a fim de corrigir o valor calculado para

corresponder ao observável experimental. Recentemente, fatores de escala para frequências vibracionais fundamentais e *ZPVEs* obtidos de frequências harmônicas *HF*, *MP2* e *DFT/DZP* e *TZP* foram reportadas por Andrade e colaboradores (2008).

Tabela 4.1 mostra *ZPVE* teórica e experimental (Feller e Dixon, 2001) para os compostos estudados aqui. Como as diferenças entre *ZPVE MP2* e *CCSD(T)/TZP* não excedem 0,43%, o fator de escala *MP2* (0,9775) estimado previamente (Andrade e colaboradores, 2008) foi usado para corrigir os resultados *CC*. Em seguida, as energias de atomização do estado fundamental vibracional ( $D_0$ ) mostradas na Tabela 4.2 foram obtidas a partir das *ZPVE CCSD(T)/TZP* escalonadas. Deve-se notar que existe uma boa concordância entre os últimos resultados e os dados experimentais (Feller e Dixon, 2001) disponíveis na literatura.

**Tabela 4.1** - Energias vibracionais de ponto zero teórica e experimental (em kcal/mol).

Molécula	<i>MP2/TZP</i>		<i>CCSD(T)/TZP</i>		Exp. <sup>b</sup>
	Não escalonada	Escalonada <sup>a</sup>	Não escalonada	Escalonada <sup>a</sup>	
BF <sub>3</sub>	7,90	7,73	7,92	7,74	7,82
CO <sub>2</sub>	7,35	7,19	7,32	7,15	7,25
CF <sub>4</sub>	10,83	10,59	10,87	10,63	10,75
N <sub>2</sub> O	6,88	6,72	6,89	6,73	6,68
AlF <sub>3</sub>	4,80	4,70	4,81	4,70	-
SiCl <sub>4</sub>	4,77	4,66	4,77	4,66	-
SO <sub>2</sub>	4,55	4,45	4,57	4,46	4,33

<sup>a</sup>Fator de escala (0,9775) é de Andrade e colaboradores (2008). Foi obtido a partir de cálculos *MP2/TZP* não relativísticos de energia vibracional de ponto zero.

<sup>b</sup>Feller e Dixon (2001).

Energias de atomização calculada e experimental (Chase Jr. e colaboradores, 1985; Chase Jr., 1998) para sete moléculas contendo elementos da primeira e segunda filas são apresentadas na Tabela 4.2.  $D_0$  se difere da energia de dissociação de equilíbrio pela *ZPVE*.

Um breve olhar na Tabela 4.2 mostra algumas tendências gerais. Para ambas as sequências hierárquicas de conjuntos de bases não relativísticas e relativísticas, pode-se observar a partir dos resultados de conjunto de bases tripla zeta,  $D_0$  aumenta suavemente e que a concordância com as energias de atomização experimentais melhora com o aumento do tamanho do conjunto de bases. A convergência é mais rápida para moléculas contendo apenas elementos da primeira fila e, nesses casos, os resultados *6ZP-DKH* podem ser considerados boas estimativas dos limites *CBS*.

**Tabela 4.2** - Energias de atomização<sup>a</sup> *CCSD(T)* de algumas moléculas poliatômicas. Nos cálculos de  $D_0$ , a aproximação de caroço congelado para correlação eletrônica foi usada e os efeitos relativísticos escalares [*CCSD(T)/XZP - DKH-CCSD(T)/XZP*] são dados entre parênteses.

	$\text{BF}_3$ ( $^1A_1$ )	$\text{CO}_2$ ( $^1\Sigma_g^+$ )	$\text{CF}_4$ ( $^1A_1$ )	$\text{N}_2\text{O}$ ( $^1\Sigma^+$ )	$\text{AlF}_3$ ( $^1A_1$ )	$\text{SiCl}_4$ ( $^1A_1$ )	$\text{SO}_2$ ( $^1A_1$ )
<i>DZP</i> <sup>b</sup>	421,99	346,99	422,34	218,62	363,61	325,95	181,57
<i>TZP</i> <sup>c</sup>	451,84	369,95	453,15	247,33	406,71	360,09	225,60
<i>QZP</i> <sup>c</sup>	457,75	376,39	461,28	255,88	418,05	373,07	239,56
<i>5ZP</i> <sup>d</sup>	459,48	378,61	464,35	258,88	421,25	378,52	245,63
<i>6ZP</i> <sup>e</sup>	460,42	379,62	465,67	260,22	424,12	382,61	251,88
<i>DZP-DKH</i> <sup>f</sup>	421,67 (-0,32)	346,67 (-0,32)	421,52 (-0,82)	218,24 (-0,38)	362,16 (-1,45)	324,43 (-1,52)	180,90 (-0,67)
<i>TZP-DKH</i> <sup>f</sup>	451,03 (-0,81)	369,42 (-0,53)	452,05 (-1,10)	246,86 (-0,47)	405,46 (-1,25)	358,35 (-1,74)	224,78 (-0,82)
<i>QZP-DKH</i> <sup>f</sup>	457,11 (-0,64)	375,96 (-0,43)	460,51 (-0,77)	255,48 (-0,40)	416,73 (-1,32)	371,42 (-1,65)	238,83(-0,73)
<i>5ZP-DKH</i> <sup>g</sup>	458,80 (-0,68)	378,14 (-0,47)	463,52 (-0,83)	258,44 (-0,44)	419,89 (-1,36)	376,86 (-1,66)	244,84 (-0,79)
<i>6ZP-DKH</i> <sup>g</sup>	459,73 (-0,69)	379,14 (-0,48)	464,83 (-0,84)	259,77 (-0,45)	422,75 (-1,37)	380,92 (-1,69)	251,05 (-0,83)
<i>CBS(5,6-DKH)</i> <sup>h</sup>	461,00	380,51	466,63	261,60	-	-	-
<i>CBS(5,6-DKH)</i> <sup>i</sup>	(-0,70)	(-0,49)	(-0,85)	(-0,46)	(-1,38)	(-1,73)	(-0,88)
$\Delta E_{CV}$ <sup>j</sup>	1,92	1,8	1,3	1,4	-0,38	0,31	1,0
$\Delta E_{SO}$ <sup>k</sup>	-1,18	-0,5	-1,62	-0,2	-1,36	-3,79	-1,0
$\Delta E_{\text{tight}}$ <sup>l</sup>	-	-	-	-	0,64	1,60	1,40
<i>6ZP-DKH</i> + $\Delta E_{CV}$ + $\Delta E_{SO}$ + $\Delta E_{\text{tight}}$	460,5	380,4	464,5	261,0	421,7	379,0	252,5
<i>CBS(5,6-DKH)</i> + $\Delta E_{CV}$ + $\Delta E_{SO}$	461,9	381,8	466,3	262,8	-	-	-
Valores teóricos prévios <sup>m</sup>	461,4	380,2	465,6	261,9	425,1	380,6	252,8
Dados experimentais <sup>n</sup>	462,8±0,5	381,93±0,01	465,5±0,3	263,6±0,1	422,7±0,6	379,3±0,3	254,0±0,2

<sup>a</sup>Resultados são dados em kcal/mol. Nos cálculos geometrias experimentais foram usadas (ver texto). <sup>b</sup>Presente investigação, conjunto de bases gerado por Canal Neto e colaboradores (2005). <sup>c</sup>Presente investigação, conjunto de bases gerado por Barbieri e colaboradores (2006). <sup>d</sup>Presente investigação, conjunto de bases gerado por Jorge e colaboradores (2006). <sup>e</sup>Presente investigação, conjunto de bases gerado nesse trabalho (Cesar e colaboradores, 2011). <sup>f</sup>Presente investigação, conjunto de bases gerado por Jorge e colaboradores (2009). <sup>g</sup>Presente investigação, conjunto de bases gerado nesse trabalho (Cesar e colaboradores, 2011). <sup>h</sup>Presente investigação, energias de atomização obtidas por ajuste de dois pontos (*5ZP-DKH* e *6ZP-DKH*) para Eq. (4.1). <sup>i</sup>Presente investigação, efeitos relativísticos escalares obtidos por ajuste de dois pontos [*CBS(5,6-DKH)* - *CBS(5,6)*] para Eq.(4.1). <sup>j</sup>Correções caroço/valência são de Feller e Dixon (2001), Feller e Peterson (1999), Dixon e colaboradores (1999) e Martin e Taylor (1998). <sup>k</sup>As correções spin-órbita atômicas são de (Moore (1971). <sup>l</sup>Presente investigação, os efeitos das funções d e f estreitas na energia de atomização (Feller e Dixon, 2001; Martin, 1998). <sup>m</sup>Resultados *CBS* de Feller e Dixon (2001) e Feller e Peterson (1999). <sup>n</sup>Pego das tabelas JANAF (terceira edição) (Chase Jr. e colaboradores, 1985) e NIST-JANAF (quarta edição) (Chase Jr., 1998).

Por outro lado,  $\text{SO}_2$  exibe convergência extremamente lenta com relação à progressão do conjunto de bases correlacionado normal. Isto foi assunto de estudos de alto nível. Martin (1998) enfatizou a importância de funções de polarização estreitas (isto é, expoente grande)  $d$  e  $f$  no enxofre e concluiu que com o propósito de obter uma extrapolação confiável para o limite do conjunto de bases de uma partícula, a adição desse tipo de função torna-se essencial. O trabalho de Feller e Peterson (1999) adicionou credibilidade a isto. Além disso, funções  $d$  estreitas têm sido adicionadas para todos os átomos da segunda fila com o propósito de melhorar a convergência de conjuntos de bases em cálculos de energia de atomização (ver Martin, 1998). Deve-se mencionar aqui que um estudo sistemático para incluir funções estreitas  $d$  aos conjuntos  $XZP$  e  $XZP-DKH$  ( $X = D, T, Q, 5$  e  $6$ ) para os elementos de H até Ar (Campos e colaboradores, 2012b) encontra-se no Capítulo 5.

Para determinar a magnitude da correção relativística escalar, foi calculada a diferença entre as energias de atomização não relativística e relativística. A correção relativística escalar diminui a energia de atomização relativa à energia obtida a partir dos cálculos não relativísticos. Adicionalmente, o valor absoluto da correção é tipicamente menor que 0,9 kcal/mol, apesar de existirem duas exceções.

Contribuições relativísticas escalares são resumidas na Tabela 4.2. Inicialmente, consideramos a convergência dos conjuntos de bases para os resultados  $CCSD(T)$ . Da Tabela 4.2, pode-se ver que de  $DZP-DKH$  para  $TZP-DKH$  e de  $TZP-DKH$  para  $QZP-DKH$  existem variações abruptas nos valores dos efeitos relativísticos escalares, mas a partir de  $QZP-DKH$  uma convergência suave é observada e ao nível de teoria  $6ZP-DKH$ , exceto para  $\text{SiCl}_4$  e  $\text{SO}_2$ , podemos considerar que ela é atingida, uma vez que a diferença entre resultados  $5ZP-DKH$  e  $6ZP-DKH$  correspondentes é  $\leq 1\%$ . O presente estudo indica claramente que os efeitos relativísticos escalares calculados exibem uma dependência significativa do conjunto de bases e que cálculos com conjuntos de bases menores que quádrupla zeta de valência produzem resultados que não são confiáveis. Para  $\text{SiCl}_4$  e  $\text{SO}_2$ , conjuntos de bases maiores ou um esquema de extrapolação é

necessário para estimar os limites *CBS*. Como a extrapolação por si mesma é livre de custo comparada com os cálculos necessários para obter os números para serem usados, esta é preferível. Eq. (4.1) juntamente com os valores dos efeitos relativísticos escalares *5ZP-DKH* e *6ZP-DKH* foram usados para estimar os limites *CBS(5,6-DKH)* (ver Tabela 4.2). A menos que indicado de outra forma, esses limites serão usados nas discussões que seguem.

Usando a aproximação *DKH*, Bauschlicher notou efeitos relativísticos escalares em energias de atomização de -0,67 e -0,88 kcal/mol usando correlação de valência em  $\text{BF}_3$  e  $\text{CF}_4$ , respectivamente (Bauschlicher Jr. e colaboradores, 1999; Bauschlicher Jr. 2000). Feller e Peterson mostraram que o impacto pode ser importante em espécies não halogenadas da primeira fila, com efeitos de -0,6 e -0,5 kcal/mol nas energias de atomização do  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , respectivamente (Feller e Peterson, 1999). Exceto para o  $\text{CO}_2$ , deve-se notar que nossas estimativas dos limites *CBS* (-0.70, -0.85, -0.49, -0.46 kcal/mol, respectivamente) são muito similares àqueles encontrados por Bauschlicher e por Feller e Peterson.

Para sistemas da segunda fila, efeitos relativísticos escalares tornam-se mais pronunciados, particularmente para espécies polihalogenadas. Feller e Dixon determinaram um efeito relativístico escalar de -1,29 e -1,62 kcal/mol para  $\text{AlF}_3$  e  $\text{SiCl}_4$ , respectivamente (Feller e Dixon, 2001). Novamente, o efeito escalar pode ser importante para espécies não halogenadas tais como  $\text{SO}_2$ , onde o efeito é -0,9 kcal/mol (Feller e Peterson, 1999). Contudo, notamos que os efeitos relativísticos escalares citados acima para as energias de atomização de  $\text{AlF}_3$  e  $\text{SiCl}_4$  parecem menores que aqueles que obtivemos com o esquema de extrapolação da Eq. (4.1) e com o conjunto *6ZP-DKH* (ver Tabela 4.2). Correções relativísticas escalares reportadas por Feller e Dixon (2001) foram baseadas em cálculos *CISD-DKH/cc-pVTZ* massa-velocidade/um elétron de Darwin. Mesmo sabendo que o efeito relativístico escalar é pequeno, Bauschlicher (2000) verificou que o uso da aproximação *CISD* (*Configuration interaction single and perturbative double excitations*) introduz um erro apreciável. Além disso, nossos resultados, os quais foram obtidos com um nível de teoria altamente preciso, mostraram que conjunto de bases de qualidade tripla zeta pode

também ser uma fonte de erro. Por outro lado, o efeito relativístico escalar do  $\text{SO}_2$  de Feller e Peterson (1999) esta em boa concordância com o nosso (-0,88 kcal/mol).

Antes de fazer uma comparação direta entre as energias de atomização  $CCSD(T)/6ZP-DKH$  e valores experimental (a 0 K) (Chase Jr. e colaboradores, 1985; Chase Jr., 1998) e teórico publicados previamente, é necessário adicionar algumas correções aos nossos resultados: *i)* As correções spin-órbita ( $SO$ ),  $\Delta E_{SO}$ , foram baseadas nas tabelas de Moore (1971). *ii)* Nossas energias de ligação foram baseadas na teoria de caroço congelado  $CCSD(T)$ , então, correções caroço/valência (*core/valence*,  $CV$ ),  $\Delta E_{CV}$ , foram pegadas de Feller e Dixon (2001), Feller e Peterson (1999), Dixon e colaboradores (1999) e Martin e Taylor (1998). *iii)* Verificou-se que o efeito de inclusão de funções d estreitas nos elementos da segunda fila aumenta as energias de atomização calculadas por quantidades variando de 0,5 a 1,9 kcal/mol, a saber: 0,64 (Feller e Dixon, 2001), 1,60 (Feller e Dixon, 2001) e 1,40 kcal/mol (Martin, 1998) para  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$  e  $\text{SO}_2$ , respectivamente. Tais correções,  $\Delta E_{\text{tight}}$ , foram também levadas em conta por nós.

Energias de atomização  $6ZP-DKH + \Delta E_{CV} + \Delta E_{SO} + \Delta E_{\text{tight}}$ ,  $CBS(5,6-DKH) + \Delta E_{CV} + \Delta E_{SO}$ , experimental (Chase e colaboradores, 1985; Chase, 1998) e  $CBS$  (Feller e Dixon, 2001; Feller e Peterson, 1999) são exibidas na Tabela 4.2. Os resultados  $CBS$  incluem ambos os efeitos de correlação de valência e do caroço, efeitos spin-órbita e relativístico escalar bem como inclusão de funções d estreitas nos elementos da segunda fila. Deve-se mencionar que um esquema de extrapolação de três parâmetros foi usado para estimar os limites  $CBS$  reportados por Feller e Dixon (2001) e Feller e Peterson (1999) e que esses limites foram baseados em resultados obtidos com os conjuntos de bases de *aug-cc-pVTZ* até *aug-cc-pV5Z*. Quando comparados com valores experimentais, todos nossos resultados são subestimados, sendo o maior erro igual a 2,6 kcal/mol para  $\text{N}_2\text{O}$ . Isto é um indicativo que é necessário um conjunto maior para atingir precisão menor que 1 kcal/mol. Mas, de acordo com nosso conhecimento, estes são os melhores resultados obtidos até então com um conjunto de bases finito. Além disso, deve-se mencionar aqui que para  $\text{AlF}_3$ , o erro  $CBS$  (Feller e Dixon, 2001) também é grande (2,4 kcal/mol). No todo, os desvios absolutos

médios com respeito as energias de atomização experimentais de  $6ZP-DKH+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}+\Delta E_{tight}$  e  $CBS$  (Feller e Dixon, 2001; Feller e Peterson, 1999) são 1,5 e 1,4 kcal/mol, respectivamente. Esses desvios mostram claramente que em média nossos resultados são tão bons quanto aqueles obtidos de esquemas de extrapolação. Para moléculas contendo apenas elementos da primeira fila, a melhor concordância com as energias experimentais (Chase e colaboradores, 1985; Chase, 1998) foi obtida com a aproximação  $CBS(5,6-DKH)+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$ . Agora, todos os erros são menores que 1 kcal/mol. Para as outras moléculas mostradas na Tabela 4.2, limites  $CBS(5,6-DKH)$  não foram estimados, porque só é possível obter extrapolações confiáveis nesses casos após a adição de funções d estreitas aos conjuntos de bases  $5ZP-$  e  $6ZP-DKH$  dos elementos da segunda fila (ver Martin, 1998 e Feller e Peterson, 1999).

Existem dois valores recomendados para o calor de formação do gás de boro a 298 K ( $\Delta H_{f,298}^0 [B(g)]$ ). O calor de formação mais antigo JANAF (Chase e colaboradores, 1985) do boro ( $133,8\pm 3$  kcal/mol) tem sido criticado como sendo muito pequeno e o valor mais recente de  $135,0\pm 1,2$  kcal/mol de Gurvich e colaboradores (1994) e do relatório CODATA (Cox e colaboradores, 1989). A recomendação de Gurvich (Gurvich e colaboradores, 1994) basea-se numa revisão das cinco medidas mais recentes [ $134,6\pm 0,7$  kcal/mol (Robson e Gilles, 1964),  $135,3\pm 0,7$  kcal/mol (Hildenbrand e Hall, 1964),  $134,1\pm 0,6$  kcal/mol (Mar e Bedford, 1976),  $137,4\pm 0,2$  kcal/mol (Storms e Mueller, 1977) e  $135,2\pm 0,9$  kcal/mol (Nordine e colaboradores, 1991)]. Uma vez que o  $\Delta H_{f,298}^0 [B(g)]$  é usado toda vez que se tenta calcular diretamente o calor de formação de qualquer composto de boro a partir da energia de atomização total calculada (*ab initio*, *DFT* ou semi-empírico) da molécula, existe um considerável interesse em determinar essa quantidade o mais preciso possível.

Hildenbrand (comunicação privada) argumentou que o experimento realizado por Storms e Mueller (1977), o qual usou uma aproximação da segunda lei, foi provavelmente menos precisa que os outros quatro experimentos mencionados acima, os quais usaram uma aproximação da terceira lei. De fato, ele sugeriu que o valor de Storms e Mueller ( $137,4\pm 0,2$  kcal/mol) foi

provavelmente cerca 1 kcal/mol maior.

A energia de atomização  $CBS(5,6-DKH)+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$  para  $BF_3$ , 461,9 kcal/mol, juntamente com o bem estabelecido calor de formação (Chase e colaboradores, 1985; Cox e colaboradores, 1989) do F ( $18,47\pm 0,07$  kcal/mol) e  $BF_3$  ( $-271,2\pm 0,2$  kcal/mol), conduz a um calor de formação para boro gasoso a 0 K de  $135,3\pm 0,4$  kcal/mol, no qual a incerteza apenas reflete as incertezas nas quantidades experimentais. Após a aplicação das funções  $H_{298}-H_0$  precisas do B(g) e B(cr) das tabelas CODATA (Cox e colaboradores, 1989), obtemos finalmente  $\Delta H_{f,298}^0 [B(g)] = 136,5\pm 0,4$  kcal/mol. Este valor está próximo e em excelente concordância com o limite superior de JANAF (Chase Jr. e colaboradores, 1985) ( $133,8\pm 3$  kcal/mol) e com as recomendações de Gurvich e colaboradores (1994) ( $135,0\pm 1,2$  kcal/mol). Em adição, nosso valor sugere que o valor de Storms e Mueller (1977) é de fato cerca de 1 kcal/mol maior, como sugerido por Hildenbrand (comunicação privada) e confirmado por Bauschlicher e colaboradores (1999) ( $\Delta H_{f,298}^0 [B(g)] = 136,3\pm 0,75$  kcal/mol) e recentemente revisado por Karton e Martin (2007) ( $\Delta H_{f,298}^0 [B(g)] = 136,3\pm 0,2$  kcal/mol).

O calor de formação do  $CF_4$  é frequentemente usado como um padrão e, conseqüentemente, tem sido sujeito a estudos teórico (Dixon e colaboradores, 1999) e experimental (Chase Jr. e colaboradores, 1985). Combinando nossa energia de atomização calculada para  $CF_4$  (466,3 kcal/mol) com o calor de formação conhecido a 0 K (Chase Jr. e colaboradores, 1985) para os elementos:  $\Delta H_{f,0}^0 [C(g)] = 169,98\pm 0,1$  e  $\Delta H_{f,0}^0 [F(g)] = 18,47\pm 0,07$  kcal/mol, obtemos  $\Delta H_{f,0}^0 [CF_4(g)] = -222,4\pm 0,4$  kcal/mol. Mais uma vez, a incerteza em nossa aproximação teórica é simplesmente a soma das incertezas dos dados experimentais. Considerando as incertezas, esse valor compara-se bem com os resultados teórico ( $-221,8\pm 1,1$  kcal/mol) (Dixon e colaboradores, 1999) e experimental ( $-221,6\pm 0,3$  kcal/mol) (Chase Jr. e colaboradores, 1985) disponíveis na literatura.

Sabe-se que para ter uma descrição precisa de propriedades elétricas é necessário adicionar



funções difusas ao conjunto de bases. Como o conjunto *6ZP* tem esse tipo de funções, decidimos realizar cálculos não relativísticos de momento de dipolo elétrico, polarizabilidade de dipolo média [ $\bar{\alpha} = (\alpha_{zz} + \alpha_{xx} + \alpha_{yy})/3$ ] e anisotropia  $\{ \Delta\alpha = (1/2)^{1/2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]^{1/2} \}$  estáticos.

Considerações de custo computacional nos impediram de realizar otimizações geométricas e, em seguida, cálculos de propriedades elétricas ao nível *CCSD(T)/6ZP*, porém, se o nível de teoria é reduzido para *MP2*, eles podem ser realizados. Tabela 4.3 mostra comprimento de ligação, ângulo de ligação e polarizabilidades *MP2/6ZP* para  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_2$ . Valores teórico e experimental (Lide, 1994; Martin, 1998; Martin e Taylor, 1993; Haskopoulos e Maroulis, 2006; Xenides e Maroulis, 2000) reportados na literatura também foram incluídos. Todos parâmetros geométricos mostrados na Tabela 4.3 estão em boa concordância uns com os outros.

Para  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_2$ , nossos resultados das propriedades elétricas estão apenas em satisfatória concordância com aqueles reportados por Haskopoulos e Maroulis (2006) e Xenides e Maroulis (2000). Exceto para a anisotropia do  $\text{CO}_2$ , os valores  $\mu$ ,  $\bar{\alpha}$  e  $\Delta\alpha$  *MP2/6ZP* mostrados na Tabela 4.3 estão em melhor concordância com os dados experimentais que os correspondentes calculados aos níveis de teoria *MP2/[7s5p4d2f]* (Haskopoulos e Maroulis, 2006) e *[8s6p6d2f/7s5p4d1f]* (Xenides e Maroulis, 2000). Para  $\text{CO}_2$ , considerando as barras de incerteza dos valores experimentais, nossos valores  $\bar{\alpha}$  e  $\Delta\alpha$  estão em boa concordância com estes. Finalmente, é importante mencionar aqui que as funções difusas adicionadas aos conjuntos de bases gerados por Haskopoulos e Maroulis (2006) e por Xenides e Maroulis (2000) foram escolhidas de forma a maximizarem a polarizabilidade dipolar média, então, esses conjuntos são específicos para cálculos de propriedades elétricas, enquanto que o conjunto de bases *6ZP* pode ser usado para calcular outras propriedades atômicas e moleculares além de elétricas. Em resumo, podemos verificar que ao nível *MP2*, o conjunto *6ZP* mostrou ser mais preciso que conjuntos de bases específicos em cálculos de propriedades elétricas.

**Tabela 4.3** - Comprimento de ligação ( $r_e$ ), momento de dipolo elétrico ( $\mu$ ), polarizabilidade de dipolo média ( $\bar{\alpha}$ ) e anisotropia ( $\Delta\alpha$ ) teórico e experimental de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>.

Molécula		MP2/6ZP <sup>a</sup>	Valores prévios	Exp. <sup>b</sup>
CO <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	$r_e$ (Å)	1,1656	1,1626 <sup>c</sup>	1,1600
	$\mu$ (D)	0,0	0,0 <sup>d</sup>	-
	$\bar{\alpha}$ (a.u.)	17,275	17,8556 <sup>d</sup>	17,54 ± 0,93 <sup>e</sup>
	$\Delta\alpha$ (a.u.)	15,366	14,4839 <sup>d</sup>	13,8 ± 1,6 <sup>e</sup>
SO <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	$r_e$ (Å)	1,4422	1,4417 <sup>f</sup>	1,4308
	∠OSO	119,6844	118,92 <sup>f</sup>	119,329
	$\mu$ (D)	1,5561	1,5311 <sup>g</sup>	1,633 <sup>h</sup>
	$\bar{\alpha}$ (a.u.)	25,196	26,05 <sup>g</sup>	25,452 <sup>h</sup>
	$\Delta\alpha$ (a.u.)	14,04	13,20 <sup>g</sup>	13,75 <sup>h</sup> ; 14,20 <sup>h</sup>

<sup>a</sup>Presente investigação, conjunto de bases gerado nesse trabalho. Nos cálculos apenas os elétrons de valência foram correlacionados. Os resultados de propriedades elétricas são estáticos.

<sup>b</sup>Lide (1994).

<sup>c</sup>Resultados obtidos a partir de cálculos *CCSD(T)/cc-pVQZ* (Martin e Taylor, 1993).

<sup>d</sup>Resultados estáticos obtidos a partir de cálculos *MP2/[7s5p4d2f]* (Haskopoulos e Maroulis, 2006).

<sup>e</sup>Dados experimentais pegos de Haskopoulos e Maroulis (2006).

<sup>f</sup>Resultados obtidos a partir de cálculos *CCSD(T)/cc-pVQZ* (Martin, 1998).

<sup>g</sup>Resultados estáticos obtidos a partir de cálculos *MP2/[8s6p6d2f/7s5p4d1f]* (Xenides e Maroulis, 2000).

<sup>h</sup>Dados experimentais pegos de Xenides e Maroulis (2000).

# **CAPÍTULO 5**

**Conjuntos de Bases  $XZP+1d$  e  
 $XZP+1d-DKH$  para Elementos da  
Segunda Fila: Aplicação em Cálculos de  
Energias Vibracional de Ponto Zero e de  
Atomização  $CCSD(T)$**

## 5.1 - Introdução

Com o propósito de melhorar geometria, energia de atomização e outras propriedades de moléculas contendo elementos da segunda fila, adicionamos aos conjuntos não relativísticos  $XZP$  ( $X=D, T, Q, 5$  e  $6$ ) e relativísticos  $XZP-DKH$  ( $X=D, T, Q, 5$  e  $6$ ), uma “função de polarização interna”  $d$ , isto é, geramos conjuntos de bases  $XZP+1d$  e  $XZP+1d-DKH$  ( $X=D, T, Q, 5$  e  $6$ ) (Campos e colaboradores, 2012b) para Na-Cl. Ao nível de teoria  $CCSD(T)$ , o efeito de incluir funções  $d$  estreitas em elementos da segunda fila para calcular  $ZPVE$  e energia de atomização é determinado. Além disso, usando um esquema de extrapolação, limites  $CBS$  de energia de atomização foram estimados. Para  $SO_2$ , examinou-se o efeito de funções  $d$  estreitas em parâmetros geométricos e frequências vibracionais harmônicas.

## 5.2 - Funções $d$ Estreitas

O conjunto  $XZP+1d$  é obtido da representação  $XZP$  correspondente pela adição de uma função de polarização  $d$  de expoente alto. Para cada átomo, o valor do expoente  $d$  foi otimizado usando o critério de energia  $ROMP2$  mínima para várias moléculas, a saber:  $Na_2$ ,  $NaH$ ,  $NaF$ ,  $NaCl$ ,  $MgH$ ,  $MgO$ ,  $MgF$ ,  $AlH$ ,  $AlF_3$ ,  $SiH_4$ ,  $SiO$ ,  $PH_3$ ,  $PN$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $ClF$  e  $HCl$ . Em seguida, calcularam-se as médias dos valores otimizados das funções de polarização  $d$  estreitas para um único valor para cada elemento da segunda fila. Deve-se mencionar aqui que o mesmo expoente gerado ao nível de teoria não relativístico foi também adicionado ao conjunto de bases relativístico correspondente. Os valores finais destes expoentes são mostrados na Tabela 5.1. Os cálculos foram realizados usando a aproximação de caroço congelado ( $1s,2s,2p$  para Na-Cl) para a correlação eletrônica e uma sub-rotina desenvolvida por nosso grupo de pesquisa, que otimiza o expoente  $d$  de um dado átomo no ambiente molecular e que faz uso do método  $MP2$  implementado no código do Gaussian 09 (Frisch e colaboradores, 2009). Através dos cálculos, empregaram-se funções do tipo Gaussianas harmônicas esféricas.

**Tabela 5.1** - Funções d estreitas adicionadas aos conjuntos de bases não relativístico e relativístico de Na-Cl.

	<i>DZP+1d;</i> <i>DZP+1d-DKH</i>	<i>TZP+1d;</i> <i>TZP+1d-DKH</i>	<i>QZP+1d;</i> <i>QZP+1d-DKH</i>	<i>5ZP+1d;</i> <i>5ZP+1d-DKH</i>	<i>6ZP+1d;</i> <i>6ZP+1d-DKH</i>
Na	0,24785600	0,63587333	0,93076500	0,91297500	5,25000000
Mg	0,39573333	0,64578033	2,03600000	2,13290000	6,12500000
Al	0,55197499	1,10805000	1,79154699	2,19813500	6,00000000
Si	0,81907349	1,77670000	2,45030500	3,05374600	7,50000000
P	1,03001500	2,30430000	3,30574999	4,18487448	19,56250000
S	1,43538500	3,01725500	4,28275149	5,16724999	13,06250000
Cl	1,57549500	3,67014999	5,15899999	8,64484948	20,37500000

### 5.3 - Detalhes Computacionais

Todos os cálculos moleculares foram realizados com o programa Gaussian 09 (Frisch e colaboradores, 2009).

Quatro famílias de conjuntos de bases correlacionados para todos os elétrons em combinação com a função de onda  $CCSD(T)$  foram usadas. Os conjuntos de bases  $XZP$  e  $XZP+1d$  ( $X=D, T, Q, 5$  e  $6$ ), os quais foram desenvolvidos para serem usados explicitamente com um Hamiltoniano não relativístico, contêm os coeficientes de contração padrões publicados. Por outro lado, os conjuntos de bases contraídos  $XZP-DKH$  e  $XZP+1-DKH$  foram designados para serem usadas com o Hamiltoniano relativístico  $DKH2$ .

Nos cálculos  $CCSD(T)$ , não incluímos a correção de energia de correlação completa, mas nos limitamos aos orbitais atômicos de valência. Essa aproximação é conhecida como caroço congelado para correlação eletrônica. Exceto para os cálculos de parâmetros geométricos e frequências vibracionais harmônicas do  $SO_2$ , geometrias experimentais (Lide, 1994) foram usadas, a saber:  $SiH_4$  (1.4798 Å,  $T_d$ ),  $PH_3$  (1.4200 Å,  $\angle HPH$  93.345<sup>0</sup>),  $H_2S$  (1.3356 Å,  $\angle HSH$  92.12<sup>0</sup>),  $HCl$  (1.2746 Å),  $Na_2$  (3.0789 Å),  $AlF_3$  (1.6544 Å,  $D_{3h}$ ),  $SiCl_4$  (2.019 Å,  $T_d$ ) e  $SO_2$  (1.4308 Å,  $\angle OSO$  119.329<sup>0</sup>).

Neste estudo, também usamos a forma de extrapolação descrita na Seção 4.3,

$$Y_R(X) = Y_{R(\infty)} + A X^{-3}, \quad (5.1)$$

a qual forma a base para o modelo *CBS* de Helgaker e colaboradores (1997). Os parâmetros desta equação já foram definidos anteriormente (Seção 4.3). Daqui em diante, os limites dos *CBS* obtidos a partir dos resultados *5ZP-* e *6ZP-DKH*, e *5ZP+1d-* e *6ZP+1d-DKH* serão denotados como *CBS(5,6-DKH)* e *CBS(5,6+1d-DKH)*, respectivamente.

## 5.4 – Resultados e Discussão

Tabela 5.2 exibe valores *ZPVEs* teórico e experimental (Feller e Dixon, 2001) para os compostos estudados aqui. Como as diferenças entre as *ZPVEs MP2* e *CCSD(T)/TZP* não excedem 0,43%, o fator de escala (0,9775) estimado previamente (de Andrade e colaboradores, 2008) foi usado para corrigir os resultados *CC*. Então, as energias de atomização do estado vibracional fundamental ( $D_0$ ) mostradas na Tabela 5.3 foram avaliadas a partir das *ZPVEs CCSD(T)/TZP* e *CCSD(T)/TZP+1d* escalonadas. A primeira foi usada para corrigir a energia de dissociação de equilíbrio obtida com os conjuntos *XZP* e *XZP-DKH* ( $X = D, T, Q, 5$  e  $6$ ), enquanto que a última para corrigir os outros valores. O efeito de funções d estreitas sobre *ZPVE* é pequeno (<1,7%), mas, este sempre melhora a concordância entre teoria e experimento (ver Tabela 5.2). Deve-se notar que existe excelente concordância entre os resultados *CCSD(T)/TZP+1d* e os dados experimentais (Feller e Dixon, 2001) disponíveis na literatura.

Energias de atomização calculada e experimental (Chase e colaboradores, 1985; Chase, 1998) para oito moléculas contendo um elemento da segunda fila são apresentadas na Tabela 5.3.  $D_0$  difere da energia de dissociação de equilíbrio pela *ZPVE*.

Um breve olhar na Tabela 5.3 oferece algumas tendências gerais. Para ambas as sequências hierárquicas não relativística e relativística de conjuntos de bases, pode-se observar que a partir dos resultados dos conjuntos de bases tripla zeta,  $D_0$  aumenta suavemente e que a concordância com as energias de atomização experimentais melhora com o aumento do tamanho do conjunto de bases. A convergência é mais rápida para hidretos e  $\text{Na}_2$  e, nesses casos, os resultados *6ZP-DKH* podem ser considerados boas estimativas dos limites *CBS*. Por outro lado,  $\text{SO}_2$  exibiu convergência lenta com respeito à progressão dos conjuntos de bases correlacionados

**Tabela 5.2** - Energias vibracionais de ponto zero teórica e experimental de moléculas contendo elementos da segunda fila (em kcal/mol).

Moléculas	<i>MP2/TZP</i>		<i>MP2/TZP+1d</i>		<i>CCSD(T)/TZP</i>		<i>CCSD(T)/TZP+1d</i>		Exp. <sup>b</sup>
	Não escalonada	Escalonada <sup>a</sup>	Não escalonada	Escalonada <sup>a</sup>	Não escalonada	Escalonada <sup>a</sup>	Não escalonada	Escalonada <sup>a</sup>	
SiH <sub>4</sub>	20,08	19,63	20,04	19,59	19,80	19,35	19,76	19,32	19,21
PH <sub>3</sub>	15,32	14,97	15,28	14,94	15,14	14,80	15,09	14,75	-
H <sub>2</sub> S	9,73	9,51	9,70	9,48	9,65	9,43	9,62	9,40	9,4
HCl	4,37	4,27	4,35	4,26	4,35	4,25	4,33	4,23	4,2
Na <sub>2</sub>	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,23	0,24	0,23	0,2
AlF <sub>3</sub>	4,80	4,80	4,75	4,64	4,81	4,70	4,75	4,65	-
SiCl <sub>4</sub>	4,77	4,77	4,74	4,64	4,77	4,66	4,74	4,63	-
SO <sub>2</sub>	4,55	4,55	4,47	4,37	4,57	4,46	4,49	4,39	4,4

<sup>a</sup>Fator de escala (0,9775) é de de Andrade e colaboradores (2008). Este foi obtido a partir de cálculos *MP2/TZP* não relativísticos de energia vibracional de ponto zero.

<sup>b</sup>Feller e Dixon (2001).

**Tabela 5.3** - Energias de atomização<sup>a</sup> *CCSD(T)* de algumas moléculas poliatômicas contendo elementos da segunda fila. Nos cálculos de D<sub>0</sub>, a aproximação de caroço congelado para correlação eletrônica foi usada e os efeitos relativísticos escalares [*CCSD(T)/XZP-DKH* – *CCSD(T)/XZP* ou *CCSD(T)/XZP+1d-DKH* – *CCSD(T)/XZP+1d*] são dados entre parênteses.

	SiH <sub>4</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	PH <sub>3</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	H <sub>2</sub> S ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	HCl ( <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )	Na <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> )	AlF <sub>3</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	SiCl <sub>4</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	SO <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )
<i>DZP</i> <sup>b</sup>	282,44	204,02	157,27	93,65	15,65	363,61	325,95	181,57
<i>TZP</i> <sup>c</sup>	298,08	219,39	167,96	99,64	16,14	406,71	360,09	225,60
<i>QZP</i> <sup>c</sup>	302,72	223,75	171,62	101,71	16,29	418,05	373,07	239,56
<i>5ZP</i> <sup>d</sup>	303,73	225,05	172,66	102,43	16,30	421,25	378,52	245,63
<i>6ZP</i> <sup>e</sup>	304,82	226,24	173,51	102,87	-	424,12	382,61	251,88
<i>DZP-DKH</i> <sup>f</sup>	280,86 (-1,58)	202,87(-1,15)	156,44(-0,83)	93,25(-0,40)	15,66 (0,01)	362,16 (-1,45)	324,43 (-1,52)	180,90 (-0,67)
<i>TZP-DKH</i> <sup>f</sup>	297,36 (-0,27)	219,04(-0,35)	167,50(-0,46)	99,37(-0,27)	16,09 (-0,05)	405,46 (-1,25)	358,35 (-1,74)	224,78 (-0,82)
<i>QZP-DKH</i> <sup>f</sup>	302,05 (-0,67)	223,30(-0,45)	171,23(-0,39)	101,47(-0,24)	16,30 (0,01)	416,73 (-1,32)	371,42 (-1,65)	238,83(-0,73)
<i>5ZP-DKH</i> <sup>g</sup>	303,06 (-0,67)	224,59(-0,46)	172,27(-0,39)	102,18(-0,25)	16,31 (0,01)	419,89 (-1,36)	376,86 (-1,66)	244,84 (-0,79)
<i>6ZP-DKH</i> <sup>g</sup>	304,14 (-0,68)	225,78(-0,46)	173,12(-0,39)	102,63(-0,24)	-	422,75 (-1,37)	380,92 (-1,69)	251,05 (-0,83)
<i>CBS(5,6-DKH)</i> <sup>h</sup>	305,62	227,41	174,29	103,25	16,32	426,68	386,50	259,58
<i>CBS(5,6-DKH)</i> <sup>i</sup>	(-0,69)	(-0,46)	(-0,39)	(-0,23)	(0,01)	(-1,38)	(-1,73)	(-0,88)

	SiH <sub>4</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	PH <sub>3</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	H <sub>2</sub> S ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	HCl ( <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )	Na <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> )	AlF <sub>3</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	SiCl <sub>4</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	SO <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )
ΔE <sub>CV</sub> <sup>j</sup>	-0,2	0,4	0,4	0,3	0,3	-0,38	0,31	1,0
ΔE <sub>SO</sub> <sup>k</sup>	-0,4	0,0	-0,6	-0,8	0,0	-1,36	-3,79	-1,0
6ZP-DKH+ΔE <sub>CV</sub> +ΔE <sub>SO</sub>	304,08	225,82	173,10	102,58	16,61	421,01	377,44	251,05
CBS(5,6-DKH)+ΔE <sub>CV</sub> +ΔE <sub>SO</sub>	305,56	227,45	174,27	103,20	16,62	424,94	383,02	259,58
DZP+1d <sup>l</sup>	288,30	208,63	160,52	95,31	15,98	383,87	340,54	205,85
TZP+1d <sup>l</sup>	299,86	220,95	169,22	100,32	16,28	410,83	365,10	235,96
QZP+1d <sup>l</sup>	303,89	224,85	172,42	102,13	16,38	420,42	377,04	246,50
5ZP+1d <sup>l</sup>	304,61	225,82	173,27	102,66	16,40	423,06	381,09	250,85
6ZP+1d <sup>l</sup>	305,03	226,32	173,65	102,90	-	424,48	383,06	252,84
DZP+1d-DKH <sup>l</sup>	286,81 (-1,49)	207,60 (-1,03)	159,79 (-0,73)	94,97 (-0,34)	15,99 (0,01)	382,39 (-1,48)	338,93 (-1,61)	205,01 (-0,84)
TZP+1d-DKH <sup>l</sup>	299,11 (-0,75)	220,57 (-0,38)	168,74 (-0,48)	100,04 (-0,28)	16,21 (-0,07)	409,60 (-1,23)	363,31 (-1,79)	235,08 (-0,88)
QZP+1d-DKH <sup>l</sup>	303,22 (-0,67)	224,39 (-0,46)	172,03 (-0,39)	101,88 (-0,25)	16,39 (0,01)	419,10 (-1,32)	375,35 (-1,69)	245,69 (-0,81)
5ZP+1d-DKH <sup>l</sup>	303,94 (-0,67)	225,36 (-0,46)	172,87 (-0,40)	102,40 (-0,26)	16,41 (0,01)	421,73 (-1,33)	379,40 (-1,69)	250,02 (-0,83)
6ZP+1d-DKH <sup>l</sup>	304,36 (-0,67)	225,87 (-0,45)	173,25 (-0,40)	102,65 (-0,25)	-	423,13 (-1,35)	381,36 (-1,70)	251,99 (-0,85)
CBS(5,6+1d-DKH) <sup>m</sup>	304,94	226,57	173,77	102,99	16,43	425,05	384,05	254,70
CBS(5,6+1d-DKH) <sup>n</sup>	(-0,67)	(-0,44)	(-0,40)	(-0,24)	(0,01)	(-1,38)	(-1,71)	(-0,88)
ΔE <sub>CV</sub> <sup>j</sup>	-0,2	0,4	0,4	0,3	0,3	-0,38	0,31	1,0
ΔE <sub>SO</sub> <sup>k</sup>	-0,4	0,0	-0,6	-0,8	0,0	-1,36	-3,79	-1,0
6ZP+1d-DKH+ΔE <sub>CV</sub> +ΔE <sub>SO</sub>	303,76	226,27	173,05	102,15	16,71	421,39	377,88	251,99
CBS(5,6+1d-DKH)+ΔE <sub>CV</sub> +ΔE <sub>SO</sub>	304,34	226,97	173,57	102,49	16,73	423,31	380,57	254,70
Valores teóricos prévios <sup>o</sup>	303,7	226,6	173,7	102,0	16,8	425,1	380,6	252,8
Dados experimentais <sup>p</sup>	302,6±0,5	228,6±0,4	173,1±0,2	102,2±0,5	16,8±0,3	422,7±0,6	379,3±0,3	254,0±0,2

<sup>a</sup>Resultados são dados em kcal/mol. Nos cálculos, geometrias experimentais foram usadas (ver texto). <sup>b</sup>Presente investigação, conjunto de bases gerado por Canal Neto e colaboradores (2005). <sup>c</sup>Presente investigação, conjunto de bases gerado por Barbieri e colaboradores (2006). <sup>d</sup>Presente investigação, conjunto de bases gerado por Jorge e colaboradores (2006). <sup>e</sup>Presente investigação, conjunto de bases gerado por Campos e colaboradores (2011). <sup>f</sup>Presente investigação, conjunto de bases gerado por Jorge e colaboradores (2009). <sup>g</sup>Presente investigação, conjunto de bases gerado por Campos e colaboradores (2011). <sup>h</sup>Presente investigação, energias de atomização obtidas a partir de ajuste de dois pontos (5ZP-DKH e 6ZP-DKH) da Eq.(1). <sup>i</sup>Presente investigação, efeitos relativísticos escalares obtidos a partir de ajuste de dois pontos [CBS(5,6-DKH) - CBS(5,6)] da Eq.(1). <sup>j</sup>Correções caroço/valência são de Feller e Dixon (2001) e Feller e Peterson (1999). <sup>k</sup>As correções spin-órbita atômicas são de Moore (1971). <sup>l</sup>Presente investigação, função d estreita gerada nesse trabalho. <sup>m</sup>Presente investigação, energias de atomização obtidas a partir de ajuste de dois pontos (5ZP+1d-DKH e 6ZP+1d-DKH) da Eq.(1). <sup>n</sup>Presente investigação, efeitos relativísticos escalares obtidos a partir de ajuste de dois pontos [CBS(5,6+1d-DKH) - CBS(5,6+1d)] da Eq.(5.1). <sup>o</sup>Resultados CBS de Feller e Dixon (2001) e Feller e Peterson (1999). <sup>p</sup>Pego das tabelas JANAF (terceira edição) (Chase Jr. e colaboradores, 1985) e NIST-JANAF (quarta edição) (Chase Jr., 1998).



originais (*XZP* e *XZP-DKH*). Como mencionado anteriormente, isso foi assunto de estudos de alto nível. Martin (1998) enfatizou a importância de funções de polarização *d* e *f* estreitas (isto é, expoentes grandes) no enxofre e ele concluiu que com o propósito de obter uma extrapolação confiável para o limite do conjunto de bases de uma partícula, a adição desse tipo de função era essencial. De fato, funções *d* estreitas têm sido adicionadas a todos os átomos da segunda fila com o propósito de melhorar a convergência dos conjuntos de bases em cálculos de energia de atomização de vários compostos (ver Feller e Dixon, 2001). Nossos resultados *XZP+1d* e *XZP+1d-DKH* mostrados na Tabela 5.3 adicionam credibilidade a isso e justificam as funções *d* estreitas adicionadas aos elementos da segunda fila. O efeito desse tipo de função sobre  $D_0$  decresce com o tamanho do conjunto de bases. Para  $\text{SO}_2$ , vai de  $\sim 25$  para 0,94 kcal/mol quando conjuntos de bases de qualidades dupla e sêxtupla zeta são usados, respectivamente. Consequentemente, para todos os compostos estudados, pode-se verificar que ambas as sequências hierárquicas *XZP-DKH* e *XZP+1d-DKH* de conjuntos de bases convergem praticamente para o mesmo valor; por exemplo, para o  $\text{SO}_2$ , para 251,05 e 251,99 kcal/mol, respectivamente. A principal diferença entre essas sequências hierárquicas é que a *XZP+1d-DKH* vai para o limite *CBS* mais rapidamente, isto é, a diferença entre as energias de atomização obtidas com conjuntos de bases adjacentes pertencentes a última sequência hierárquica é menor. Exceto para hidretos, isso pode levar a valores de extrapolação muito diferentes. Por exemplo, para  $\text{SO}_2$ , a diferença entre os resultados *CBS(5,6-DKH)* e *CBS(5,6+1d-DKH)* chega a 4,88 kcal/mol. Mesmo para o  $\text{Na}_2$ , a energia de atomização *CBS(5,6+1d-DKH)* é cerca de 0,7% maior que o *CBS(5,6-DKH)*.

Para determinar a magnitude da correção relativística escalar, a diferença entre energias de atomização não relativística e relativística foram calculadas. A correção relativística escalar diminui a energia de atomização relativa àquela obtida em cálculos não relativísticos. Adicionalmente, o valor absoluto da correção é tipicamente menor que 0,9 kcal/mol, embora haja duas exceções.

Contribuições relativísticas escalares estão resumidas na Tabela 5.3. Mesmo embora o

efeito da função de polarização  $d$  de expoente alto sobre a magnitude da correção relativística escalar seja pequena, acreditamos que os resultados obtidos com os conjuntos contendo essa função são mais confiáveis, então, nas análises que seguem, eles serão usados.

Inicialmente, consideramos a convergência dos conjuntos de bases para os resultados  $CCSD(T)$ . Da Tabela 5.3, pode-se ver que de  $DZP+1d-DKH$  para  $TZP+1d-DKH$  e de  $TZP+1d-DKH$  para  $QZP+1d-DKH$  existem variações abruptas nos valores dos efeitos relativísticos escalares, mas a partir de  $QZP+1d-DKH$  uma convergência suave é observada e ao nível de teoria  $6ZP+1d-DKH$  pode-se considerar que esta é atingida (exceto para o  $AlF_3$  e  $SO_2$ ), uma vez que a diferença entre resultados  $5ZP+1d-DKH$  e  $6ZP+1d-DKH$  correspondentes é  $\leq 1\%$ . O presente estudo claramente indica que efeitos relativísticos escalares calculados podem exibir uma significativa dependência do conjunto de bases e que cálculos com conjuntos de bases menores que quádrupla zeta de valência produzem resultados não confiáveis. Para  $AlF_3$ , conjuntos de bases maiores ou um esquema de extrapolação faz-se necessário para estimar os limites  $CBS$ . Como a extrapolação por si só é livre de custo comparada com os cálculos necessários para obter os números a serem usados, esta é preferível. Eq. (5.1), juntamente com os valores dos efeitos relativísticos escalares  $5ZP+1d-DKH$  e  $6ZP+1d-DKH$ , foi usada para estimar os limites  $CBS(5,6+1d-DKH)$  (ver Tabela 5.3). Esses limites serão usados nas discussões que se seguem.

Antes de fazer uma comparação direta entre as energias de atomização  $CCSD(T)/6ZP+1d-DKH$ , valores experimental (Chase Jr. e colaboradores, 1985; Chase Jr., 1998) (a 0 K) e teórico publicados previamente (Feller e Dixon, 2001; Feller e Peterson, 1999), é necessário adicionar algumas correções aos nossos resultados: *i*) A correção spin-órbita ( $SO$ ),  $\Delta E_{SO}$ , foi baseada nas tabelas de Moore (1971). *ii*) Nossas energias de ligação foram baseadas na teoria de caroço congelado  $CCSD(T)$ , correções  $CV$ ,  $\Delta E_{CV}$ , foram pegas de Feller e Dixon (2001) e Feller e Peterson (1999).

Energias de atomização  $6ZP-DKH+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$ ,  $CBS(5,6-DKH)+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$ ,  
 $6ZP+1d-DKH+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$ ,  $CBS(5,6+1d-DKH)+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$ , experimental (Chase e

colaboradores, 1985; Chase, 1998) e *CBS* (Feller e Dixon, 2001; Feller e Peterson, 1999) são exibidas na Tabela 5.3. Os resultados *CBS* (Feller e Dixon, 2001, Feller e Peterson, 1999) consideram efeitos de correlação eletrônica de valência e do caroço, efeitos spin-órbita e relativístico escalar bem como a inclusão de funções *d* estreitas nos elementos da segunda fila. Deve-se mencionar aqui que um esquema de extrapolação de três parâmetros foi usado para estimar os limites *CBS* reportados por Feller e Dixon (2001) e Feller e Peterson (1999) e que esses limites foram baseados em resultados dos conjuntos de bases de *aug-cc-pVTZ* até *aug-cc-pV5Z*. Quando comparadas com as energias de atomização experimentais, é claro que para todas as moléculas estudadas aqui existe uma melhoria indo de  $6ZP-DKH+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$  para  $6ZP+1d-DKH+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$ . Além disso, os últimos resultados são geralmente subestimados, sendo o maior erro igual a 2,00 kcal/mol para o  $SO_2$ . Isso é um indicativo que é necessário um conjunto maior para atingir precisão menor que 1 kcal/mol. Mas, de acordo com o nosso conhecimento, esses são os melhores resultados obtidos até então com um conjunto de bases finito. Deve-se mencionar aqui que para  $AlF_3$ , o erro *CBS* (Feller e Dixon, 2001) também é grande (2,4 kcal/mol). No todo, os desvios absolutos médios (*MADs*) em relação aos dados experimentais das energias de atomização  $6ZP-DKH+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$ ,  $6ZP+1d-DKH+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$  e *CBS* (Feller e Dixon, 2001, Feller e Peterson, 1999) são 1,45, 1,05, e 1,10 kcal/mol, respectivamente. Esses desvios mostram claramente que em média os resultados  $6ZP+1d-DKH+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$  podem ser tão bons quanto aqueles obtidos de esquemas de extrapolação. Por outro lado, o *MAD* reduz para 0,85 kcal/mol quando a aproximação  $CBS(5,6+1d-DKH)+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$  é usada. Agora, todos os erros são menores que 1,75 kcal/mol. Considerando as barras de incertezas dos valores experimentais, este pode ser reduzido para 1,25 kcal/mol. Os piores resultados foram obtidos com  $CBS(5,6-DKH)+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$  (*MAD* igual a 2,28 kcal/mol). A diferença entre os valores  $CBS(5,6-DKH)+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$  e  $CBS(5,6+1d-DKH)+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$  chega a 4,88 kcal/mol para  $SO_2$ . Isso confirma verificações anteriores (Feller e Dixon, 2001, Feller e Peterson, 1999; Bauschlicher Jr. e Partridge, 1995; Martin, 1998) que não é possível obter extrapolação de energia de atomização

confiável de moléculas contendo elementos da segunda fila sem a adição de pelo menos uma função d estreita aos conjuntos de bases [*XZP-DKH* (*XZP*, X= D, T, Q, 5 e 6) em nosso caso].

Para  $\text{SO}_2$ , parâmetros geométricos e frequências vibracionais não relativísticos *CCSD(T)* obtidas com diferentes conjuntos de bases são dados na Tabela 5.4. Mais uma vez, a aproximação de caroço congelado para a correlação eletrônica foi usada. Considerações de custo computacional impediu-nos de realizar otimizações de geometria e, em seguida, cálculos de frequências ao nível *CCSD(T)/6ZP*, mas, eles podem ser realizados se a base é reduzida para *QZP*.

Quando uma função d estreita é adicionada ao conjunto *QZP*,  $r(\text{SO})$  encurta 0,0087 Å e  $\theta_e$  aumenta 0.57°, melhorando a concordância com os dados experimentais.

Vê-se imediatamente que a precisão habitual (Lee e Scuseria, 1995) melhor que 10cm<sup>-1</sup> (mesmo para compostos da segunda fila) para o procedimento *CCSD(T)* certamente não é alcançada aqui. Os desvios das frequências harmônicas calculadas e observadas são -9,68, -1,16 e -20,89 cm<sup>-1</sup>. Simplesmente adicionando uma única função d estreita reduz drasticamente esses erros para 4,75, 2,52 e 2,45 cm<sup>-1</sup>. Portanto, a importância de funções de polarização internas claramente não está limitada a energia de atomização e geometria.

Quando comparados com valores experimentais, os resultados *QZP+1d* são tão bons quanto os correspondentes (Martin, 1998) calculados com o conjunto *aug-cc-pVQZ+1d* maior (ver Tabela 5.4).

**Tabela 5.4** - Parâmetros geométricos e frequências vibracionais harmônicas *CCSD(T)* de  $\text{SO}_2$  obtidas com diferentes conjuntos de bases. A aproximação de caroço congelado para correlação eletrônica foi usada.

	<i>QZP</i> <sup>a</sup>	<i>QZP+1d</i> <sup>b</sup>	<i>aug-cc-pVQZ+1d</i> <sup>c</sup>	Exp.
$r_e$ (Å)	1,4438	1,4351	1,43716	1,43076(13) <sup>d</sup>
$\theta_e$ (°)	118,65	119,22	119,25	119,33(1) <sup>d</sup>
$\omega_1$ (cm <sup>-1</sup> )	1158,2319	1172,6574	1166,056	1167,91(4) <sup>e</sup>
$\omega_2$ (cm <sup>-1</sup> )	521,0501	524,7262	519,503	522,21(3) <sup>e</sup>
$\omega_3$ (cm <sup>-1</sup> )	1360,1119	1384,2727	1376,171	1381,82(2) <sup>e</sup>

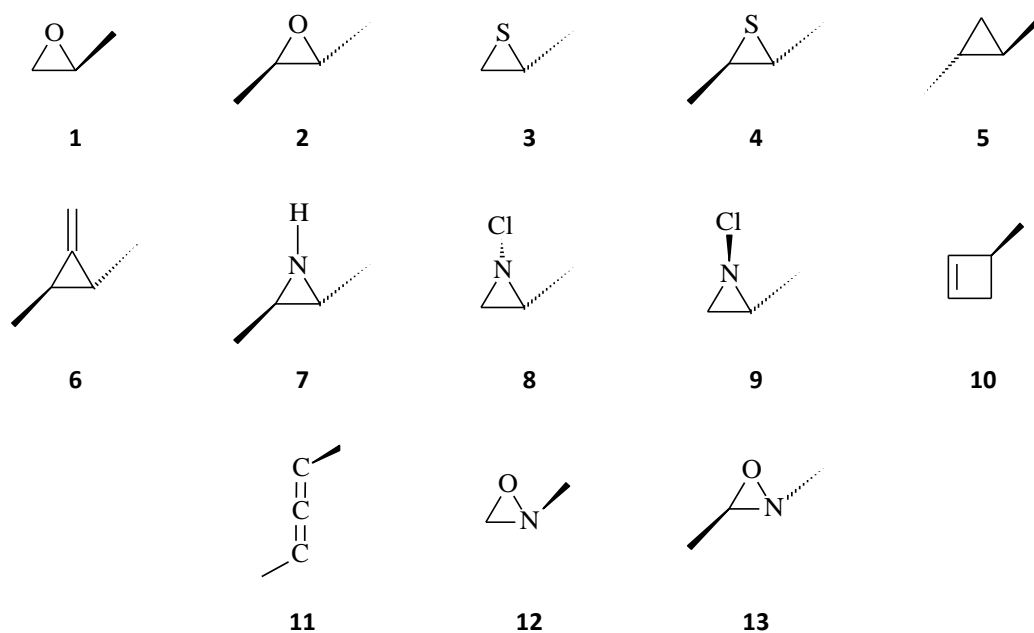
<sup>a</sup>Presente investigação, conjunto de bases gerado por Barbieri e colaboradores (2006). <sup>b</sup>Presente investigação, função d estreita gerada neste trabalho. <sup>c</sup>Martin (1998). <sup>d</sup>Saito (1969). <sup>e</sup>Lafferty e colaboradores (1993).

# **CAPÍTULO 6**

## **Convergência de Conjuntos de Bases em Cálculos *DFT* de Rotação Ótica**

## 6.1 - Introdução

Cálculos da dependência de frequência de *OR* de treze moléculas orgânicas foram realizados usando o método *DFT-GIAO* em conjunção com a sequência hierárquica de conjuntos de bases aumentadas de qualidade dupla, tripla e quádrupla zeta de valência mais funções de polarização (*AXZP*, X=D, T e Q) (Canal Neto e colaboradores, 2005; Fantin e colaboradores, 2007) para os elementos de H a Kr. Ênfase é dada para a convergência de  $[\alpha]_D$  com respeito ao tamanho do conjunto de bases e para estimativas dos limites do *CBS*. Deve-se mencionar que é a primeira vez que tal estudo sistemático, incluindo um conjunto de bases de qualidade QZ e treze compostos, foi realizado. Isto inclui sistemas com valores  $[\alpha]_D$  variando de 0 a 170 deg dm<sup>-1</sup> (g/cm<sup>3</sup>)<sup>-1</sup> e com configurações absolutas conhecidas. Os resultados foram comparados com valores de experimentos ou de cálculos teóricos reportados na literatura.



**Fig. 1** - Moléculas **1-13** da amostra teste e suas configurações estereoquímicas, para as quais cálculos foram realizados.

## 6.2 - Extrapolação para o Limite do Conjunto de Bases Completo

Nesse estudo, também examinamos a forma de extrapolação de potência mais popular descrita na Seção 4.3,

$$Y_R(X) = Y_R(\infty) + A X^3, \quad (6.1)$$

[Helgaker e colaboradores (1997) e Halkier e colaboradores (1998)] em cálculos de *OR*. Os parâmetros desta equação já foram definidos anteriormente. Consideramos apenas a coleção (3,4), que esta associada aos conjuntos de bases *ATZP* e *AQZP* (Fantin e colaboradores, 2007). Daqui em diante, os resultados *CBS* associados a essa coleção serão designados como *CBS(3,4)*.

## 6.3 - Detalhes Computacionais

A rotação ótica  $\phi$  em radianos/cm na frequência  $\nu$  de uma solução isotrópica contendo  $N$  moléculas quirais rígidas/cm<sup>3</sup> é dada por (Rosenfeld, 1928; Condon, 1937)

$$\phi = \frac{16\pi^3 N \nu^2}{c^2} \gamma_s \beta. \quad (6.2)$$

$\beta = \frac{1}{3} \text{Tr}[\beta_{\alpha\beta}]$  e  $\beta_{\alpha\beta}$  é a polarizabilidade dipolo elétrica dipolo-magnética.  $\beta_{\alpha\beta}$  é dada por

$$\beta_{\alpha\beta} = \frac{c}{3\pi h} \text{Im} \sum_{k \neq 0} \frac{\langle 0 | (\mu_{el}^e)_\alpha | k \rangle \langle k | (\mu_{mag}^e)_\beta | 0 \rangle}{\nu_{k0}^2 - \nu^2}, \quad (6.3)$$

onde os índices 0 e  $k$  são os rótulos dos estados eletrônicos fundamental e excitados e  $\mu_{el}^e$  e  $\mu_{mag}^e$  são os operadores de dipolo elétrico e magnético.  $\beta_{\alpha\beta}$  depende da origem; contudo a polarizabilidade isotrópica  $\beta$  é independente da origem.  $\gamma_s$  é o efeito do solvente, geralmente aproximado usando o fator de Lorentz (Condon, 1937):  $\gamma_s = (\eta^2 + 2)/3$ , onde  $\eta$  é o índice de refração do solvente.  $\beta_{\alpha\beta}$  foi calculado com a metodologia *DFT* dependente do tempo (*time-*

*dependent DFT, TDDFT*) (Olsen e colaboradores, 1995; Van Gisbergen e colaboradores, 1998; Stratmann e colaboradores, 1998). Todos os cálculos foram realizados usando métodos derivativos analíticos, diretos como implementados no programa Gaussian 03 (Frisch e colaboradores, 2004). A independência de origem de  $\beta$  é assegurada pelo uso de *GIAOs*. Os funcionais híbridos *B3LYP* (Becke, 1993; Lee e colaboradores, 1988) e *PBE1PBE* (Perdew e colaboradores, 1996) e meta híbridos *M06* e *M06-2X* (Zhao e Truhlar, 2008) juntamente com os conjuntos *AXZP* (X=D, T e Q) (Canal Neto e colaboradores, 2005; Fantin e colaboradores, 2007) foram usados nos cálculos. As treze moléculas foram otimizadas ao nível de teoria *B3LYP/6-311G\*\** para facilitar a comparação com outros resultados de *OR* reportados na literatura.

Valores de  $\beta$  têm sido calculados na frequência da linha D do sódio ( $\lambda = 589.3$  nm) e convertidos para rotações específicas da linha D do sódio  $[\alpha]_D$  usando

$$[\alpha]_D = \frac{28800\pi^2 N_A V^2}{c^2 M} \gamma_s \beta, \quad (6.4)$$

onde  $N_A$  é o número de Avogadro e  $M$  é o peso molecular. Neste trabalho, a correção de solvente é negligenciada ( $\gamma_s = 1$ ), uma vez que Stephens e colaboradores (2001) demonstraram que inclusão de efeitos de solvente considerando apenas o fator de Lorentz reduz a concordância entre teoria e experimento. Para uma extensiva discussão sobre efeitos de solventes ver Mennucci e colaboradores (2002).

## 6.4 - Resultados e Discussão

A Tabela 6.1 mostra os valores de  $[\alpha]_D$  para treze moléculas orgânicas (ver Fig. 6.1) calculados ao nível de teoria TDDFT usando geometrias otimizadas ao nível *B3LYP/6-311G\*\**, tão bem como rotações específicas observadas experimentalmente e resultados *TDDFT* de trabalhos anteriores baseados em *B3LYP/aug-cc-pVDZ* e *aug-cc-pVTZ* (Stephens e colaboradores, 2001) (geometrias otimizadas ao nível *B3LYP/6-31G\**), funcional corrigido de auto interação (*SIC*)/*Vp*



(Autschbach e colaboradores, 2002) (geometrias otimizadas ao nível  $B3LYP/6-311G^{**}$ ), e cálculos  $CCSD/aug-cc-pVDZ$  (Ruud e colaboradores, 2003) (geometrias otimizadas ao nível  $B3LYP/6-31G^*$ ). As origens para os cálculos  $CCSD$  (Ruud e colaboradores, 2003) foram os centros de massa (*center of mass*,  $CM$ ). O código usado por Autschbach e colaboradores (2002) baseia-se em  $STFs$ , as quais são dependentes da origem de *gauge*, então, os autores empregaram também coordenadas do  $CM$  para calcular  $ORs$ . Dentre os vários procedimentos usados por Autschbach e colaboradores (2002) para determinar  $[\alpha]_D$ , este apresentado acima deu o menor valor para os desvios absolutos médios. Os valores experimentais foram obtidos a partir das compilações de Stephens e colaboradores (2001).

Inspeção da Tabela 6.1 indica algumas tendências gerais: (i) Com raras exceções, os valores absolutos de  $[\alpha]_D$   $GIAO-B3LYP$ ,  $-PBE1PBE$ ,  $-M06$  e  $-M06-2X$  decrescem com o aumento do tamanho do conjunto de bases. (ii) Em geral, existe uma troca brusca nos valores de  $OR$  de  $ADZP$  para  $ATZP$ . (iii) Para a molécula **6**, apenas os conjuntos de bases  $ADZP$  (exceto para o funcional  $M06-2X$ ) e  $aug-cc-pVDZ$  previram corretamente o sinal da  $OR$ , enquanto que para os outros compostos todos os conjuntos funcionam bem. Esses resultados sugerem que como para **6** o erro do conjunto de bases diminui de  $ADZP$  para  $AQZP$ , o erro  $DFT$  torna-se mais evidente. O composto **6** parece ser um caso particularmente difícil. Estudos anteriores (Polavarapu, 2007; Cheeseman e colaboradores, 2000; Canal Neto e Jorge, 2007a; Canal Neto e Jorge, 2007b; Autschbach e colaboradores, 2002) reportaram também grandes desvios sistemáticos entre as  $ORs$  calculadas e experimental para **11**. Resultados da Tabela 6.1 adicionaram credibilidade a isto.

Aos níveis  $B3LYP$  e  $PBE1PBE$ , uma comparação das  $ORs$  calculadas com os vários conjuntos de bases apresentados na Tabela 6.1 mostra que em geral a diferença entre resultados  $ATZP$  e  $AQZP$  correspondentes é menor que 1,5%, então, nesses casos consideramos que a convergência foi atingida, e os limites DTF estimados são tomados como as  $ORs$  obtidas com o conjunto de bases maior,  $AQZP$ . Acreditamos que o critério de convergência apresentado acima é bom uma vez que este é menor que os erros do método e do truncamento do conjunto de bases.

**Tabela 6.1** - Valores  $[\alpha]_D$  calculado e experimental para as moléculas listadas na Fig. 1.

Método	Molécula													MAPD <sup>a</sup>
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
<i>GIAO-B3LYP<sup>b</sup></i>														
<i>ADZP</i>	-11,6	48,2	37,1	157,7	-58,8	12,7	102,8	82,2	-143,1	-160,2	143,7	-124,6	190,2	9,4
<i>ATZP</i>	-10,8	45,1	26,2	134,8	-51,1	-9,8	92,8	81,7	-136,0	-161,0	137,0	-115,8	180,3	15,8
<i>AQZP</i>	-8,5	44,4	23,2	132,8	-51,2	-7,5	92,7	82,9	-134,4	-161,9	139,1	-112,0	177,6	15,4
<i>CBS(3,4)<sup>c</sup></i>	-6,9	43,9	21,0	131,3	-51,2	-5,8	92,5	83,8	-133,3	-162,6	140,7	-109,2	175,6	15,1
<i>GIAO- PBE1PBE<sup>b</sup></i>														
<i>ADZP</i>	-14,5	53,4	41,2	150,1	-59,5	5,6	99,9	75,9	-140,9	-160,6	148,2	-117,3	181,5	10,5
<i>ATZP</i>	-13,1	49,1	32,6	133,0	-52,9	-12,7	90,0	74,6	-136	-160,5	145,7	-109,6	172,3	16,3
<i>AQZP</i>	-11,4	48,9	29,9	131,2	-53,3	-10,6	90,2	75,7	-134,6	-161,3	147,7	-106,8	170,5	15,7
<i>CBS(3,4)<sup>c</sup></i>	-10,2	48,8	27,9	129,9	-53,6	-9,1	90,3	76,5	-133,6	-161,9	149,2	-104,8	169,2	15,3
<i>GIAO-M06<sup>b</sup></i>														
<i>ADZP</i>	-9,4	56,0	30,3	171,0	-54,9	18,9	112,6	80,6	-120,7	-163,1	129,8	-98,2	164,6	10,2
<i>ATZP</i>	-6,0	44,4	11,0	115,9	-40,4	-23,1	93,9	79,9	-119,2	-164,5	128,1	-99,5	164,4	20,9
<i>AQZP</i>	-9,1	34,8	6,3	105,7	-35,1	-20,2	83,4	74,9	-125,2	-163,7	140,7	-88,8	149,5	25,8
<i>CBS(3,4)<sup>c</sup></i>	-11,4	27,8	2,9	98,3	-31,2	-18,1	75,7	71,3	-129,6	-163,1	149,9	-81,0	138,6	29,6
<i>GIAO-M06-2X<sup>b</sup></i>														
<i>ADZP</i>	-17,9	58,7	44,9	145,2	-56,6	-4,1	92,5	69,9	-142,7	-155,2	145,3	-122,3	180,1	13,1
<i>ATZP</i>	-14,0	52,9	35,6	128,6	-48,1	-30,0	81,7	70,0	-139,2	-155,1	145,8	-112,3	170,3	19,9
<i>AQZP</i>	-13,2	49,1	33,3	129,0	-46,9	-25,0	79,0	70,5	-136,7	-158,5	149,9	-111,4	169,8	20,9
<i>CBS(3,4)<sup>c</sup></i>	-12,6	46,3	31,6	129,3	-46,0	-21,4	77,0	70,9	-134,9	-161,0	152,9	-110,7	169,4	21,8
<i>GIAO-B3LYP<sup>d</sup></i>														
<i>aug-cc-pVDZ</i>	-17,5	78,6	53,1	167,1	-59,0	3,4	103,1	78,6	-133,2	-171,7	135,4	-128,6	193,2	13,7
<i>aug-cc-pVTZ</i>	-10,3	65,1	28,0	137,5	-53,8	-9,2	95,4	76,0	-136,4	-163,1	137,7	-119,4	181,8	14,7
<i>SIC/Vp<sup>e</sup></i>	-11,7	63,9	75,8	175,0	-60,3	-43,9	81,5	138,5	-90,7	-143,0	181,3	-89,6	156,3	34,5
<i>CCSD<sup>f</sup></i>	-29,2	78,3	69,0	156,0	-41,2	-2,6	93,5	61,3	-117,1	-128,9	79,2	-	-	18,1
<i>Expt.<sup>g</sup></i>	-18,7	58,8	51,2	129,0	-42,0	57,6	103,8	78,2	-103,4	-176,0	81,0	-	-	-

Valores  $[\alpha]_D$  são dados na unidade usual  $\text{deg}/(\text{dm}\cdot\text{g}/\text{cm}^3)$ . Todos os cálculos *B3LYP*, *PBE1PBE*, *M06* e *M06-2X* usaram *GIAOs*, enquanto que cálculos *SIC* e *CCSD* não. As origens para os cálculos *SIC* e *CCSD* foram os centros de massa. <sup>a</sup>Desvio percentual absoluto médio com respeito aos dados experimentais. <sup>b</sup>Cálculos realizados a partir das geometrias otimizadas *B3LYP/6-311G<sup>\*\*</sup>*. <sup>c</sup>A *OR* foi obtida a partir de ajuste de dois pontos (*TZP* e *QZP*) da Eq. (6.1). <sup>d</sup>Stephens e colaboradores (2001). Cálculos realizados a partir das geometrias otimizadas *B3LYP/6-31G<sup>\*</sup>*. <sup>e</sup>Autschbach e colaboradores (2002). Cálculos realizados a partir das geometrias otimizadas *B3LYP/6-311G<sup>\*\*</sup>*. <sup>f</sup>Ruud e colaboradores (2003). Cálculos realizados com o conjunto *aug-cc-pVDZ* (Kendall, 1992) a partir das geometrias otimizadas *B3LYP/6-31G<sup>\*</sup>*. <sup>g</sup>Dados experimentais pegos da compilação de Stephens e colaboradores (2001).

Aos níveis de teoria GIAO-*B3LYP* e -*PBE1PBE*, o critério acima falha para as moléculas **1**, **3**, **6** e **12**. Considerando que para **12** a diferença entre os resultados de conjuntos de bases adjacentes não é muito grande (cerca de 3%), somente para os outros três compostos é indispensável usar conjuntos maiores ou um esquema de extrapolação para estimar limites *CBS*. Como cálculo com um conjunto de bases maior para essas moléculas quirais é quase proibitivo (alto custo computacional) mesmo aos níveis *B3LYP* e *PBE1PBE*, o último procedimento é a única alternativa. Assim, para **1**, **3**, **6** e **12**, daqui em diante os resultados *CBS(3,4)* serão considerados as estimativas dos limites *CBS* da *OR*. Por outro lado, considerando os resultados dos funcionais meta híbridos, pode-se verificar que mesmo ao nível *AQZP* a convergência não foi atingida para a maioria das moléculas.

A última coluna da Tabela 6.1 mostra o desvio percentual absoluto médio (*mean absolute percentage deviations – MAPDs*) dos valores teóricos com respeito às *ORs* experimentais. A um dado nível de teoria, é claro que as *ORs* *DZ* estão em média em melhor concordância com os dados experimentais que aquelas obtidas com conjuntos maiores e que essa concordância é boa. O menor desvio (9,4%) foi obtido com o modelo GIAO-*B3LYP/ADZP*. Também é claro da Tabela 6.1 que a qualquer nível de teoria quando vamos de *ADZP* para *AQZP*, a precisão dos resultados reduz significativamente. Conseqüentemente, o estudo atual indica que as *ORs* calculadas exibem uma dependência significativa com a qualidade do conjunto de bases e que cálculos com conjuntos de bases menores produzem resultados que estão em geral mais próximos dos valores experimentais. Claramente, se um método computacional em última análise converge para um valor *CBS* que é significativamente menor que o valor experimental, parando em um zeta baixo obtém-se necessariamente um resultado que parece ser melhor. Essa coincidência, contudo, surge inteiramente por causa de um cancelamento casual de erros; o uso de um conjunto de bases inferior, acoplado com a alta sensibilidade à seleção do conjunto de bases, compensado a tendência do método de subestimar o valor de  $[\alpha]_D$ .

Como mencionado anteriormente, não encontramos na literatura outro estudo que usou

conjuntos de bases maiores que *TZP* em cálculos de *OR* de um grande número de moléculas. Portanto, parece que esta é a primeira vez que esse tipo de problema foi detectado, isto é, a precisão da *OR* reduz quando comparada com dados experimentais com o aumento do tamanho do conjunto de bases. Essa descoberta reforça a necessidade de estabelecer valores teóricos de referência de *ORs* para funcionais não híbridos, híbridos e meta híbridos mais usados na literatura.

Como os *MAPDs* estimados com o método *GIAO-B3LYP* são sempre menores que os correspondentes calculados com *GIAO-PBE1PBE*, *-M06* e *-M06-2X* (ver Tabela 6.1), sugerimos considerar as *ORs* *GIAO-B3LYP/AQZP* (para **2, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11** e **13**) e *CBS(3,4)*(para **1, 3, 6** e **12**) como estimativa dos limites *CBS* e então usá-las como valores de referência para calibrar cálculos *DFT* futuros de configurações absolutas de moléculas quirais.

O baixo desempenho de *CCSD/aug-cc-pVDZ* (*MAPD* 18,1%) não é surpreendente, desde que é sabido que esse método não funciona bem em conjunção com conjuntos de bases de qualidade *DZ* em cálculos de propriedades moleculares. Mas, mesmo para moléculas como aquelas mostradas na Tabela 6.1, o custo computacional torna-se proibitivo se o tamanho do conjunto de bases aumenta neste nível de teoria.

# **CAPÍTULO 7**

## **Conclusões**

Neste trabalho, o conjunto de bases *6ZP* para os elementos H-Ar foi gerado (Campos e colaboradores, 2011). Para serem usados com o Hamiltoniano *DKH* de um elétron, os conjuntos *5ZP* (Jorge e colaboradores, 2006) e *6ZP* foram recontraídos, portanto, incorporando os efeitos relativísticos nos coeficientes de contração. Mostramos que esses conjuntos em conjunção com *XZP* (Canal Neto e colaboradores, 2005; Barbieri e colaboradores, 2006; Jorge e colaboradores, 2006) e *XZP-DKH* (Jorge e colaboradores, 2009) ( $X = D, T$  e  $Q$ ) formam, respectivamente, sequências hierárquicas não relativística e relativística de conjuntos de bases para sistematicamente reduzirem erros de truncamento de conjuntos de bases.

Calculamos efeitos relativístico escalar *DKH* ao nível *CCSD(T)* na energia de atomização ( $D_0$ ) para uma amostra de moléculas contendo átomos da primeira e segunda filas. Uma suave convergência do efeito relativístico escalar com o aumento do tamanho do conjunto de bases foi observado. Em seguida, usando um esquema de extrapolação de dois parâmetros, limites *CBS(5,6-DKH)* dos efeitos relativísticos escalares foram estimados. Esses resultados altamente precisos podem ser usados como referência e/ou para corrigir cálculos futuros de energia de dissociação dos compostos estudados aqui. Em média, as correções relativísticas escalares para energias de atomização têm uma magnitude de -0,93 kcal/mol, sendo as maiores correções iguais a -1,38 e -1,73 kcal/mol para  $\text{AlF}_3$  e  $\text{SiCl}_4$ , respectivamente.

As energias de atomização  $6ZP-DKH + \Delta E_{CV} + \Delta E_{SO} + \Delta E_{\text{tight}}$  mostraram estar em boa concordância com aquelas obtidas a partir de esquemas de extrapolação. Mas, apenas o aproximação  $CBS(5,6-DKH) + \Delta E_{CV} + \Delta E_{SO}$  reduziu os erros das energias de atomização para níveis menores que 1 kcal/mol.

Usando a energia de atomização  $CBS(5,6-DKH) + \Delta E_{CV} + \Delta E_{SO}$  do  $\text{BF}_3$  e o bem estabelecido calores de formação do trifluoreto de boro e átomo de flúor, obtivemos um calor de sublimação do boro,  $\Delta H_{f,298}^0[\text{B(g)}] = 136.5 \pm 0.4$  kcal/mol, o qual está próximo ao limite superior e em excelente concordância com as recomendações de JANAF e de Gurvich, respectivamente.

Verificamos que ao nível *MP2*, o conjunto de bases *6ZP* dá resultados de propriedades

elétricas estáticas em melhor concordância com dados experimentais que aqueles obtidos com conjuntos de bases específicos.

Ainda, com o propósito de ter uma melhor descrição de algumas propriedades moleculares, os conjuntos  $XZP$  e  $XZP-DKH$  ( $X= D, T, Q, 5$  e  $6$ ) (Canal Neto e colaboradores, 2005; Barbieri e colaboradores, 2006; Jorge e colaboradores, 2006; Campos e colaboradores, 2011; Jorge e colaboradores, 2009) para os átomos de Na a Cl foram aumentados com funções  $d$  estreitas, as quais foram otimizadas no ambiente molecular ao nível de teoria  $MP2$ .

Sabe-se que a adição de funções de polarização  $d$  de expoentes altos é crucial para acelerar o processo de convergência. Com o propósito de obter uma extrapolação confiável para o limite do conjunto de bases de uma partícula, recomendam-se os conjuntos de bases correlacionados  $XZP+1d-DKH$ . Usando o esquema de extrapolação de Helgaker e colaboradores (1997) e Halkier e colaboradores (1998), e considerando correlação da camada interna e efeito spin-órbita atômico, as melhores estimativas de energias de atomização foram obtidas com a aproximação  $CBS(5,6+1d-DKH)+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$ . Embora o efeito relativístico escalar seja muito importante em termos absolutos, este é menor que o efeito de polarização interna.

De nossos resultados, tiram-se algumas conclusões específicas:

- Mesmo que o efeito de função  $d$  estreita sobre as  $ZPVEs$  seja pequeno, este sempre ajuda a melhorar a concordância entre teoria e experimento.
- As energias de atomização  $6ZP+1d-DKH+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$  mostraram estar em boa concordância com aquelas obtidas a partir de esquemas de extrapolação, mas, somente a aproximação  $CBS(5,6+1d-DKH)+\Delta E_{CV}+\Delta E_{SO}$  reduz os erros da energia de atomização a níveis menores que 1,25 kcal/mol.
- Verificou-se que uma boa concordância entre valores teórico e experimental de parâmetros geométricos e de frequências harmônicas só é possível quando uma função  $d$  estreita foi adicionada ao conjunto  $QZP$ .

Em resumo, mesmo quando usa-se uma sequência hierárquica de conjuntos de bases

construída a partir do esquema de contração segmentado ao invés do geral, é indispensável incluir funções de polarização internas em cálculos de referência de moléculas da segunda fila.

Finalmente, neste trabalho, as *ORs* dependentes da frequência de treze moléculas quirais rígidas foram calculadas com os métodos *GIAO-B3LYP*, *-PBE1PBE*, *-M06* e *-M06-2X* juntamente com os conjuntos de bases *AXZP* (Canal Neto e colaboradores, 2005; Fantin e colaboradores, 2007). Um estudo sistemático da convergência dos conjuntos de bases foi realizado.

A partir de nossos resultados de *ORs* as seguintes conclusões podem ser tiradas:

- A concordância entre teoria e experimento piora com o aumento do tamanho do conjunto de bases. Isso sugere investigações futuras de outros funcionais além daqueles usados aqui para melhorar tal concordância.
- O menor *MAPD* foi obtido com o procedimento *GIAO-B3LYP/ADZP*.
- Para todos os compostos estudados, limites *CBS* foram estimados. Esses resultados podem ser úteis para calibrar cálculos *DFT* futuros.

O conjunto completo de parâmetros *s*, *p*, *d*, *f*, *g*, *h* e *i* dos conjuntos de bases *XZP*, *XZP+1d*, *XZP-DKH*, *XZP+1d-DKH* e *AXZP* (*X = D, T, Q, 5* e *6*) para H-Ar estão disponíveis através da internet em <http://www.cce.ufes.br/qcgv/pub/>.



# Referências Bibliográficas

- Andrade S.G., Luísa C.S. Gonçalves, Jorge F.E. (2008) *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **864**, 20.
- Autschbach J., Patchkovskii S., Ziegler T., van Gisbergen S.J.A., Baerends E.J. (2002) *J. Chem. Phys.* **117** 581.
- Bagus P.S., Gilbert T.L., and Roothaan C.C.J. (1972) *Argonne National Laboratory Report*.
- Barbieri P.L., Fantin P.A., Jorge F.E. (2006) *Mol. Phys.* **104** 2945.
- Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E., Canal Neto A., and Campos M. (2010) *Mol. Phys.* **108** 1965.
- Bartlett R.J. (1981) *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32** 359.
- Bauschlicher Jr. C.W. (2000) *J. Phys. Chem. A* **104** 2281.
- Bauschlicher Jr. C.W., Martin J.M.L., Taylor P.R. (1999) *J. Phys. Chem. A* **103** 7715.
- Bauschlicher Jr. C.W., Partridge H. (1995) *Chem. Phys. Lett.* **240** 533.
- Bauschlicher Jr. C.W., Ricca A. (1998) *J. Phys. Chem. A* **102** 8044.
- Becke A.D. (1993) *J. Chem. Phys.* **98** 5648.
- Borman, S. (1990) *Chem. Eng. News*, **April 9** 22.
- Boys, S. F. (1950) *Proc. R. Soc. A* **200** 542.
- Brummelhuis R., Siedentop H., Stockmeyer E. (2002) *Doc. Math.* **7** 167.
- Buczek A., Kupka T., Broda M.A. (2011a) *J. Mol. Model.* **17** 2029.
- Buczek A., Kupka T., Broda M.A. (2011b) *J. Mol. Model.* **17** 2265.
- Cacelli I., Modern Techniques in Computational Chemistry, MOTTECC-89, ESCOM, Leiden, 1989.
- Campos C.T., Jorge F. E. (2008) *Int. J. Quantum Chem.* **109** 285.
- Campos C.T., Jorge F.E., Silva T.P., Coppo M.R. (2010) *Chem. Phys. Lett.* **494** 170
- Campos C.T., Ceolin G.A., Canal Neto A., Jorge F.E., Pansini F.N.N. (2011) *Chem. Phys. Lett.* **516** 125.
- Campos C.T., Jorge F.E. (2012a) *Mol. Phys.* DOI:10.1080/00268976.2012.709282.
- Campos, C.T., Jorge F.E., Júlia M.A. Alves (2012b) *J. Mol. Model.* **18** 4081
- Canal Neto A., Jorge F.E. (2007a) *Chirality* **19** 67.
- Canal Neto A., Jorge F.E. (2007b) *Chin. Phys. Lett.* **24** 1207.
- Canal Neto A., Muniz E.P., Centoducatte R., Jorge F.E. (2005) *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **718** 219.
- Canal Neto, A., Jorge, F.E., de Castro M. (2002) *Int. J. Quantum Chem.* **82** 126.

- Carsky P., Urban M. (1980) *Ab initio calculations: methods and applications in chemistry, Lectures Notes in chemistry* (Springer-Verlag, New York).
- Centoducatte, R., Jorge, F. E., de Castro, E. V. R. (2001) *Int. J. Quantum Chem.* **82** 126.
- Chase Jr. M.W., Davies A.C., Downey Jr. J.R., Fruirip D.J., McDonald R.A., Syverud A.N. (1985) JANAF Thermochemical Tables (3th Edition) *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** Suppl 1.
- Chase Jr. M.W. (1998) NIST-JANAF Tables (4th Edition) *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **9** Suppl. 1.
- Cheeseman J.R., Frisch M.J., Devlin F.J., Stephens P.J. (2000) *J. Phys. Chem. A* **104**, 1039.
- Clementi E., Roetti C. (1974) *At. Data Nucl. Data Tables* **14** 177.
- Coester F. (1958) *Nucl. Phys.* **7** 421.
- Coester F. and Kümmel H. (1960) *Nucl. Phys.* **17** 477.
- Collins C., Dyall K.G., and Schafer I.H.F. (1995) *J. Chem. Phys.* **102** 2024.
- Condon E.U. (1937) *Rev. Mod. Phys.* **9** 432.
- Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A., CODATA Key Values for Thermodynamics, Crawford T.D. (2006) *Theor. Chem. Acc.* **115** 227.
- Crawford T.D., Stephens P.J. (2008) *J. Phys. Chem. A* **112** 1339.
- Da Silva A.B.F., Trsic M. (1996) *Can. J. Chem.* **74** 1526.
- Davidson, E. R., Feller, D. (1986) *Chem. Rev.* **86** 681.
- De Castro, E. V. R., Jorge, F. E. (1998) *J. Chem. Phys.* **108** 5225.
- De Castro, E. V. R., Jorge, F.E., Pinheiro, J. C. (1999) *Chem. Phys.* **243** 1.
- De Jong W.A., Harrison R.J., Dixon D.A. (2001) *J. Chem. Phys.* **114** 48.
- De Oliveira P.J.P., Barros C.L.; Jorge F.E., Canal Neto A., and Campos M. (2010) *J. Mol. Struct. (Theochem)* **948** 43.
- De Oliveira P.J.P., Jorge F.E. (2008) *J. Phys. B: At Mol. Opt. Phys.* **41** 145101.
- Dierckson G.H.F., Wilson S., *Methods in Computacional Molecular Physics* (Reidel Publishing Company 1983).
- Dirac P.A.M. (1928) *Proc. Roy. Soc. London A.* **126** 360.
- Dirac P.A.M. (1929) *Proc. Roy. Soc. London A.* **117** 610.
- Dixon D.A., Feller D., Sandrone G. (1999) *J. Phys. Chem. A* **103** 4744.
- Douglas M., Kroll N.M. (1974) *Ann. Phys. (N.Y.)* **82** 89.
- Dunning Jr. T.H. (1989) *J. Chem. Phys.* **90** 1007.
- Eliel E.L., Wilen S.H. (1994) *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley and Sons, New York.

- Fantin P.A., Barbieri P.L., Canal Neto A., Jorge F.E. (2007) *J. Mol. Struct. (Theochem)* **810** 103.
- Feller D., Dixon D.A. (2001) *J. Chem Phys.* **115** 3484.
- Feller D., Peterson K.A. (1999) *J. Chem Phys.* **110** 8384.
- Feller D., Peterson K.A., de Jong W.A., Dixon D.A. (2003) *J. Chem. Phys.* **118** 3510.
- Fock V. (1930) *Z. Physik* **61** 126.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr. J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. (2003) Gaussian 03, Revision A.1, Gaussian Inc., Pittsburgh.
- Frisch, M. J., Pople, J. A., Binkley, J. S. (1984) *J. Chem. Phys.* **80** 3265.
- Grimme S. (2001) *Chem. Phys. Lett.* **339** 380.
- Grimme S., Bahlmann V., Haufe G. (2002) *Chirality* **14** 793.
- Gurvich L.V., Veyts I.V., Alcock C.B. (Eds.) *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, CRC Press, Boca Raton, 1994, Vol. 3.
- Halkier A., Helgaker T., Jorgenson P., Klopper W., Koch H., Olsen J., Wilson A.K. (1998) *Chem. Phys. Lett.* **286** 243.
- Hartree D.R. (1928) *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24** 89.
- Haskopoulos A., Maroulis G. (2006) *Chem. Phys. Lett.* **417** 235.
- Hehre, W. H., Radom, L., Schleyer, P. V. R., Pople J. A. (1986) *Ab initio molecular orbital theory*, Wiley: New York.
- Helgaker T., Klopper W., Koch H., Noga J. (1997) *J. Chem Phys.* **106** 9639.
- Hemisphere, New York, 1989.
- Hess B.A. (1985) *Phys. Rev. A* **32** 756.
- Hess B.A. (1986) *Phys. Rev. A* **33** 3742.

- Hildenbrand D.L., Hall W.F. (1964) *J. Phys. Chem.* **68** 989.
- Hildenbrand D.L. Comunicação privada.
- Hill, D. L., Wheeler, J. A. (1953) *Phys. Rev.* **89** 1102.
- Hohenberg, P., Kohn, W. (1964) *Phys. Rev. B* **136** 864.
- Huzinaga S. (1971) *Approximate atomic functions II. Department of Chem. Report, Univ. of Alberta: Edmonton.*
- Huzinaga S., Klobukowski M. (1985b) *Chem. Phys. Lett.* **120** 159.
- Huzinaga, S., Klobukowski, M. (1985a) *J. Molec. Struc.* **167** 1.
- Jansen G., Hess B.A. (1989) *Phys. Rev. A* **39** 6016.
- Jensen F. (2001) *J. Chem. Phys.* **115** 9113.
- Jensen F. (2002) *J. Chem. Phys.* **116** 7372.
- Jorge F.E., Aboul Hosn H.M. (2001) *Chem. Phys. Lett.* **255** 265.
- Jorge F.E., Canal Neto A., Camiletti G.G., Machado S.F. (2009) *J. Chem. Phys.* **130**, 064108.
- Jorge F.E., de Castro E.V.R. (1999) *Chem. Phys. Lett.* **302** 454.
- Jorge F.E., Fantin P.A. (1999) *Chem. Phys.* **249** 105.
- Jorge F.E., Franco M.L. (2000) *Chem. Phys.* **253** 21.
- Jorge F.E., Martins R.F. (1998) *Chem. Phys.* **233** 1.
- Jorge F.E., Muniz E.P. (1999) *Int. J. Quantum Chem.* **71** 307.
- Jorge F.E., Sagrillo P.S., Oliveira A.R. (2006) *Chem. Phys. Lett.* **432** 558.
- Jorge, F.E., Centoducatte, R., de Castro, E.V.R. (2000) *Theor. Chem. Acc.* **103** 477.
- Karton A., Martin J.M.L. (2007) *J. Phys. Chem. A* **111** 5936.
- Kellö V., and Sadlej A.J. (1990) *J. Chem. Phys.* **93** 8122.
- Kellogg B.C., *An Introduction to Relativistic Electronic Structure Theory in Quantum Chemistry* (University of Georgia, Athens) 1996.
- Kendall R.A., Dunning Jr. T.H., Harrison R.J. (1992) *J. Chem. Phys.* **96** 6796.
- Kobus J., Moncrieff, D., Wilson, S. (1994) *J. Phys. B* **27** 5139.
- Koga T., Takkar, A. J. (1993) *Theor. Chim. Acta* **85** 391.
- Kohn W., Sham, L. J. (1965) *Phys. Rev. A* **140** 1133.
- Kongsted J., Pedersen T.B., Jensen L., Hansen A.E., Mikkelsen K.V. (2006) *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 976.
- Kupka T. (2009) *Magn. Reson. Chem.* **47** 674.
- Ladd M.F.C., Palmer R.A. (1985) *Structure Determination by X-ray Crystallography*, 2<sup>th</sup> ed., Plenum Press, New York.

- Lafferty W.J., Pine A.S., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. (1993) *J. Mol. Spectrosc.* **157** 499.
- Lee C., Yang W., Parr R.G. (1988) *Phys. Rev. B* **37** 785.
- Lee T.J., Scuseria G.E. (1995) In: Quantum mechanical electronic structure calculations with chemical accuracy. Kluwer, Dordrecht, The Netherlands
- Levine I.N. (1991) *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall Inc., London.
- Librelon P.R., Jorge F.E. (2003) *Int. J. Quantum Chem.* **95** 190.
- Lide D.R. (Ed.) (1994) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC, London.
- Lowe J.P. (1993) *Quantum Chemistry*, 2<sup>a</sup> Ed. Academic Press, Pennsylvania.
- Mar R.W., Bedford R.G. (1976) *High Temp. Sci.* **8** 365.
- Martin J.M.L. (1998) *J. Chem. Phys.* **108** 2791.
- Martin J.M.L., Taylor P.R. (1993) *Chem. Phys. Lett.* **205** 535.
- Martin J.M.L., Taylor P.R. (1998) *J. Phys. Chem. A* **102** 2995.
- Mennucci B., Tomasi J., Cammi R., Cheeseman J.R., Frisch M.J., Devlin F.J., Gabriel S., Stephens P.J. (2002) *J. Phys. Chem. A* **106** 6102.
- Mohallem, J. R. (1986) *Z. Phys. D* **3** 339
- Mohallem, J.R., Dreizler, R.M., Trsic, M. (1986) *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **20** 45.
- Møller C., and Plesset M.S. (1934) *Phys. Rev.* **46** 618
- Moore C.E. (1971) *Atomic Energy Levels. NSRDS-NBS 35, Office of Standard Reference Data*, National Bureau of Standards, Washington.
- Muniz E.P., Jorge F. E. (2006) *Int. J. Quantum Chem.* **106** 943.
- Nordine P.C., Weber J.K.R., Krishnan S., Schiffman R.A. (1991) *High Temp. Sci.* **30** 163.
- Olsen J., Bak K.L., Ruud K., Helgaker T., Jørgensen P. (1995) *Theor. Chimica Acta* **90** 421.
- Özpınar G.A., Kaufmann D.E., Clark T. (2011) *J. Mol. Model.* **17** 3209.
- Özpınar G.A., Peukert W., Clark T. (2010) *J. Mol. Model.* **16** 1427.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. (1996) *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865.
- Perdew, J. P. (1986) *Phys. Rev. B* **33** 8822.
- Pinheiro J.C., Jorge F.E., de Castro E.V.R (2000) *Int. J. Quantum Chem.* **78** 15.
- Pinheiro J.C., Jorge F.E. de Castro, E.V.R. (1999) *J. Mol. Structure (Theochem)* **491** 81.
- Pires, J.M., Jorge, F.E. (2003) *Int. J. Quantum Chem.* **95** 144.
- Polavarapu P.L. (2007) *Chem. Rec.* **7** 125.
- Polavarapu P.L., Petrovic A. (2003) Wang F., *Chirality* **15** S143.
- Prasad R.K. (1992) *Quantum Chemistry*, 1<sup>a</sup> Ed., John Wiley & Sons.
- Pyykko P. (1988a) *Chem. Rev.* **88** 563.

- Pyykko P. (1988b) *Methods in Computational Chemistry*, Vol. 2, Ed. Wilson S. (Plenum Press, London).
- Rafenetti R.C. (1973) *J. Chem. Phys.* **58** 4452.
- Rafenetti R.C., Ruedenberg K. (1973) *J. Chem. Phys.* **59** 5978.
- Raghavachari K., Trucks G.W., Pople J.A., Head-Gordon M. (1989) *Chem. Phys. Lett.* **157** 479.
- Reeves R.C. (1963) *J. Chem. Phys.* **39** 1.
- Robson H.E., Gilles P.W. (1964) *J. Phys. Chem.* **68** 983.
- Roothaan C.C.J. (1951) *Rev. Mod. Phys.* **23** 69.
- Rosenfeld L. (1928) *Z. Phys.* **52** 161.
- Ruedenberg K., Rafanetti R. C., Bardo R. D. (1973) *Energy Structure and Reactivity. Proceedings of the 1972 Boulder Summer Research Confence on Theoretical Chemistry*, Smith D.E., Wiley, New York.
- Ruud K., Stephens P.J., Devlin F.J., Taylor P.R., Cheeseman J.R., Frisch M.J. (2003) *Chem. Phys. Lett.* **373** 606.
- Ruud K., Zanasi R. (2005) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **44** 3594.
- Sadlej A.J. (1988) *Collect. Czech. Chem. Commun.* **53** 1995.
- Saito S. (1969) *J. Mol. Spectrosc.* **30** 1.
- Schaefer H.F. (1997) *Applications of Eletronic Struture Theory of Modern Theoretical Chemistry*, Vol 4., Eds. Miller W. e colaboradoes, New York, Plenun.
- Shavitt I. (1963) *Math. Comp. Phys.* **2** 1.
- Silver D.M., Wilson S.E., Nieuwpoort W.C. (1978) *Int. J. Quant. Chem.* **14** 635.
- Slater J.C. (1930) *Phys. Rev.* **35** 210.
- Stephens P.J., Devlin F.J., Cheeseman J.R., Frisch M.J. (2001) *J. Phys. Chem. A* **105** 5356.
- Stephens P.J., Devlin F.J., Gasparri F., Ciogli A., Spinelli D., Cosimelli B. (2007) *J. Org. Chem.* **72** 4707.
- Storms E., Mueller B. (1977) *J. Phys. Chem.* **81** 318.
- Stratmann R.E., Scuseria G.E., Frisch M.J. (1998) *J. Chem. Phys.* **109** 8218.
- Szabo A., and Ostlund N.S. (1996) *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* McGraw-Hill, New York.
- Van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Baerends E.J. (1998) *J. Chem. Phys.* **109** 10644.
- Van Mourik T., Dunning Jr. T.H. (2000) *Int. J. Quantum Chem.* **76** 205.
- Weigend, F., Furche, F., Ahlrichs, R. (2003) *J. Chem. Phys.* **119** 12753.
- Wilson A.K., van Mourik T., Dunning Jr. T.H. (1996) *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **388** 339

- Woon, D. E., Dunning Jr., T. H. (1993) *J. Chem. Phys.* **98** 1358.
- Xenides D., Maroulis G. (2000) *Chem. Phys. Lett.* **319** 618.
- Zhao Y., Truhlar D.G. (2008) *Theor. Chem. Account* **120** 215.
- Ziegler, T. (1991) *Chem. Rev.* **91** 651.