

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

Conjuntos de Bases Gaussianas para K até Kr e para Pt:  
Aplicações em Cálculos de Propriedades Moleculares

*Ricardo Coelho de Berrêdo*

Vitória, 2013

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

Conjuntos de Bases Gaussianas para K até Kr e para Pt:  
Aplicações em Cálculos de Propriedades Moleculares

*Ricardo Coelho de Berrêdo*

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

Orientador: Prof. Dr. Francisco Elias Jorge

Vitória, 2013

# Dedicatória

A todos aqueles que vieram antes e já se foram.  
Em particular:

*Antônio Augusto Bousquet de Berrêdo*  
*Elza Teixeira Coelho de Berrêdo*

E, principalmente, aos que vieram depois.  
Em particular:

*Roberto Dias de Berrêdo*  
*Eduarda Dias de Berrêdo*

# Sumário

Lista de Tabelas	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Abreviaturas	vii
Resumo	ix
<i>Abstract</i>	xi
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Métodos Teóricos</b>	<b>8</b>
2.1 O Método Hartree-Fock-Roothaan . . . . .	9
2.1.1 O Método Hartree-Fock Molecular . . . . .	9
2.1.2 A Equação de Hartree-Fock . . . . .	11
2.1.3 O Método Hartree-Fock Restrito . . . . .	13
2.1.4 A Equação de Hartree-Fock-Roothaan . . . . .	14
2.2 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset . . . . .	16
2.3 O Método <i>Coupled-Cluster</i> . . . . .	19
2.3.1 A Aproximação <i>Coupled-Cluster</i> com Excitações Duplas . . . . .	20
2.3.2 A Aproximação <i>Coupled-Cluster</i> com Excitações Simples, Dupla e Tripla . . . . .	21
2.4 Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	21
2.4.1 Princípios Básicos . . . . .	21
2.4.2 Aproximações para o Funcional de Troca-Correlação . . . . .	23
2.5 A Transformação de Douglas-Kroll . . . . .	26
<b>3 Conjuntos de Funções de Base</b>	<b>29</b>
3.1 Introdução . . . . .	29
3.2 Orbitais Hidrogenóides . . . . .	30
3.3 Funções Tipo Slater . . . . .	30
3.4 Funções Tipo Gaussianas . . . . .	31
3.5 Conjunto de Bases Mínimo . . . . .	32
3.6 Conjuntos de Bases Dupla Zeta e Estendido . . . . .	33
3.7 Bases de Valência . . . . .	33
3.8 Bases de Valência Separada . . . . .	34
3.9 Funções de Polarização . . . . .	34
3.10 Funções Difusas . . . . .	35
3.11 Conjuntos de Bases Igualmente e Bem Temperados . . . . .	36
3.12 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado . . . . .	37

<b>4</b>	<b>Conjuntos de Bases Gaussianas de Qualidade Quádrupla Zeta de Valência para os Átomos K–Kr: Aplicação em Cálculos CCSD(T) de Propriedades Atômica e Molecular</b>	<b>39</b>
4.1	Introdução . . . . .	39
4.2	Construção dos Conjuntos de Bases . . . . .	39
4.2.1	Conjunto de Bases Quádrupla Zeta de Valência para K–Kr . . . . .	39
4.2.2	Funções de Polarização para K–Kr . . . . .	41
4.2.3	Conjunto de Bases Douglas-Kroll-Hess . . . . .	41
4.3	Resultados e Discussão . . . . .	42
4.3.1	Energia de Ionização Atômica . . . . .	43
4.3.2	Constantes Espectroscópicas . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Conjuntos de Bases Dupla Zeta para Todos Elétrons para a Platina: Estimando Efeitos Relativísticos Escalares em Medicamentos Anticancerígenos de Platina(II)</b>	<b>51</b>
5.1	Introdução . . . . .	51
5.2	Determinação dos Conjuntos de Bases . . . . .	51
5.2.1	Conjunto de Bases Dupla Zeta de Valência para Platina . . . . .	51
5.2.2	Funções de Polarização para Platina . . . . .	52
5.2.3	Conjunto de Bases Douglas-Kroll-Hess . . . . .	53
5.3	Resultados e Discussão . . . . .	55
5.3.1	Geometria . . . . .	55
5.3.2	Cargas Atômicas . . . . .	60
<b>6</b>	<b>Um Conjunto de Bases Gaussianas Aumentado para Cálculo de Polarizabilidades em Compostos de Platina</b>	<b>62</b>
6.1	Introdução . . . . .	62
6.2	Funções Difusas para Platina . . . . .	62
6.3	Detalhes Computacionais . . . . .	63
6.4	Resultados e Discussão . . . . .	64
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>69</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>72</b>

# Lista de Tabelas

4.1	Energia de ionização (em eV) usando CCSD(T) em combinação com os conjuntos de bases XZP-DKH. . . . .	43
4.2	Parâmetros geométricos ( $r_e$ em Å e $\theta_e$ em graus), frequência vibracional harmônica ( $\omega_e$ em $\text{cm}^{-1}$ ) e energia de dissociação ( $D_0$ em kJ/mol) para os estados fundamentais de algumas moléculas. . . . .	45
4.3	Comprimento de ligação ( $r_e$ em Å), frequência vibracional harmônica ( $\omega_e$ em $\text{cm}^{-1}$ ) e energia de dissociação ( $D_0$ em kJ/mol) teórico e experimental para o estado fundamental de algumas moléculas diatômicas. A separação spin-órbita foi removida das energias de dissociação experimental e ANO. . . . .	46
5.1	Expoentes e coeficientes normalizados para o orbital 1s da platina. . . . .	54
5.2	Comprimentos de ligação (em Å) e ângulos (em graus) teórico e experimental para os estados fundamentais da cisplatina e da carboplatina. Os efeitos relativísticos escalares são dados entre parênteses (mPW1PW/DZP-DKH – mPW1PW/DZP). . . . .	56
5.3	Cargas de Mulliken teóricas (em $e$ ) dos átomos da cisplatina e carboplatina. Os efeitos relativísticos escalares são dados entre parênteses (mPW1PW/DZP-DKH – mPW1PW/DZP). . . . .	60
6.1	Comprimentos de ligação (em Å) e ângulos (em graus) DKH-DFT/DZP <sup>a</sup> e experimental para os estados fundamentais de hidretos de platina. . . . .	64
6.2	Comparação de valores teóricos estáticos para $\mu$ (em Debye) e $\bar{\alpha}$ (em a.u.) dos compostos PtH, PtH <sub>2</sub> , cisplatina e carboplatina. . . . .	65

# Lista de Figuras

1.1	Estruturas de: (A) cis-diaminadichloroplatina(II), cisplatina; e (B) cis-diamina(1,1-ciclobutanodicarboxilato)-platina(II), carboplatina. . . . .	4
-----	---	---

# Lista de Abreviaturas

ANO	<i>Atomic Natural Orbital</i>
a.u.	<i>Atomic Unit</i>
AXZP	<i>Augmented Basis Sets of Double, Triple, Quadruple, and Quintuple Zeta Valence Qualities Plus Polarization Functions, with X = D, T, Q, and 5</i>
CASSCF/CASPT2	<i>Multiconfigurational Wave Functions with Dynamic Correlation Included Using Second-Order Perturbation Theory</i>
CBS	<i>Complete Basis Set</i>
CC	<i>Coupled-Cluster</i>
CCD	<i>Coupled-Cluster with Double Excitations</i>
cc-pVXZ	<i>Correlation Consistent Polarized Valence Basis Sets of Double, Triple, and Quadruple Zeta Qualities, with X = D, T, and Q</i>
CCSD	<i>Coupled-Cluster with Single and Double Excitations</i>
CCSDT	<i>Coupled-Cluster with Single, Double, and Triple Excitations</i>
CCSD(T)	<i>Coupled-Cluster with Single, Double, and Perturbative Triple Excitations</i>
CGBS	<i>Contracted Gaussian Basis Set</i>
CGTO	<i>Contracted Gaussian-Type Orbital</i>
CV	<i>Core-Valence</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DHF	<i>Dirac-Hartree-Fock</i>
DK	<i>Douglas-Kroll</i>
DKH	<i>Douglas-Kroll-Hess</i>
DKH2	<i>Douglas-Kroll-Hess Second Order Approximation</i>
ECP	<i>Effective Core Potential</i>
GBS	<i>Gaussian Basis Set</i>
GC	<i>Generator Coordinate</i>
GCHF	<i>Generator Coordinate Hartree-Fock</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GTO	<i>Gaussian-Type Orbital</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HFR	<i>Hartree-Fock-Roothaan</i>
IGCHF	<i>Improved Generator Coordinate Hartree-Fock</i>
KS	<i>Kohn-Sham</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i>
MAD	<i>Mean Absolute Deviation</i>
MAPD	<i>Mean Absolute Percentage Deviation</i>
MBPT	<i>Many Body Perturbation Theory</i>
MO	<i>Molecular Orbital</i>
MP <sub>n</sub>	<i>n-th Order Møller-Plesset Perturbation Theory</i>
MP2	<i>Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory</i>
QSAR	<i>Quantitative Structural Activity Relation</i>
ROHF	<i>Restricted Open-Shell Hartree-Fock</i>



RO-SCF	<i>Restricted Open-Shell Self-Consistent Field</i>
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
STO	<i>Slater-Type Orbital</i>
XZP	<i>Segmented Contracted Basis Sets of Double, Triple, and Quadruple Zeta Valence Qualities Plus Polarization Functions, with <math>X = D, T, \text{ and } Q</math></i>
ZPVE	<i>Zero-Point Vibrational Energy</i>

# Resumo

Conjuntos de bases para todos elétrons de contração segmentada de qualidade quádrupla zeta de valência mais funções de polarização (QZP) para os elementos de K a Kr foram construídos para serem usados em conjunção com os Hamiltonianos não relativístico e Douglas-Kroll-Hess (DKH). O conjunto QZP-DKH foi obtido a partir do conjunto QZP original, isto é, os valores dos coeficientes de contração foram reotimizados usando o Hamiltoniano DKH. Isso estende trabalhos anteriores de conjuntos de bases QZ para os átomos H–Ar. Ao nível de teoria *Coupled-Cluster*, a convergência de energia de ionização bem como de constantes espectroscópicas em função do tamanho do conjunto de bases é examinada. Uma melhora adicional em constantes espectroscópicas foi obtida com a aplicação de correções devidas à correlação caroço-valência e ao efeito spin-órbita. Isso levou a estimativas para as constantes espectroscópicas de várias moléculas diatômicas em fase gasosa. Verifica-se que comprimentos de ligação, energias de dissociação e frequências vibracionais harmônicas experimentais e teóricos de referência podem ser bem reproduzidos com o conjunto QZP-DKH.

Conjuntos de bases para todos elétrons de contração segmentada de qualidade dupla zeta de valência mais funções de polarização (DZP) para o elemento Pt foram construídos para serem usados juntamente com os Hamiltonianos não relativístico e DKH. O conjunto DZP-DKH oferece vantagens computacionais em comparação aos conjuntos de contração geral, e seu tamanho suficientemente pequeno permite ser usado no lugar de potenciais de caroço efetivo (*Effective Core Potential*, ECP) em estudos de rotina de moléculas. Usando o funcional híbrido de um parâmetro mPW1PW, o desempenho dos conjuntos de bases foi avaliado na determinação de estruturas moleculares e cargas atômicas de fármacos anti-cancerígenos à base de platina(II), cisplatina e carboplatina. Esses resultados podem ser usados como valores de referência para calibrar cálculos ECP futuros. Apesar de seus tamanhos compactos, os conjuntos DZP demonstram um desempenho consistente,

eficiente e confiável e serão especialmente úteis em cálculos de propriedades moleculares que demandem tratamento explícito dos elétrons do caroço.

Com o propósito de obter uma melhor descrição de eletroafinidade, polarizabilidades e ligação de hidrogênio, o conjunto DZP para a platina foi aumentado com funções difusas (simetrias  $s$ ,  $p$  e  $d$ ) e de polarização (simetria  $f$ ), que foram otimizadas para o ânion aos níveis Hartree-Fock e Møller-Plesset de segunda ordem, respectivamente. A partir de geometrias relativísticas otimizadas e usando funcionais não híbridos e híbridos, testamos o desempenho do conjunto aumentado DZP (*Augmented DZP*, ADZP) na determinação de momento de dipolo elétrico e de polarizabilidade estáticos dos compostos PtH, PtH<sub>2</sub>, e medicamentos anti-cancerígenos (cisplatina e carboplatina). Apesar de seu tamanho compacto, o conjunto ADZP também mostrou ter um desempenho consistente, eficiente e confiável. Cálculos de propriedades elétricas ADZP mostraram ser tão rápidos quanto aqueles que usam conjuntos de bases ECP aumentados.

# Abstract

*All-electron segmented contracted quadruple zeta valence plus polarization function (QZP) basis sets for the elements from K to Xe were constructed to be used in conjunction with the non-relativistic and Douglas-Kroll-Hess (DKH) Hamiltonians. The QZP-DKH set is obtained from the corresponding original QZP basis set, i.e., the values of the contraction coefficients were re-optimized using the relativistic DKH Hamiltonian. This extends earlier works on segmented contracted QZ basis set for atoms H–Ar. At the Coupled-Cluster level of theory, the convergence of atomic ionization energy as well as of molecular spectroscopic constants as a function of basis set size is examined. Additional improvements on spectroscopic constants were achieved by applying corrections due to core-valence correlation and spin-orbit effects. This leads to estimates for the spectroscopic constants of various diatomics in gaseous phase. One verifies that the experimental and benchmark theoretical bond lengths, dissociation energies, and harmonic vibrational frequencies can be reproduced well with the QZP-DKH set.*

*Segmented all-electron contracted double zeta valence plus polarization function (DZP) basis sets for the Pt element were constructed for use along with the non-relativistic and DKH Hamiltonians. The DZP-DKH set is loosely contracted and thus offer computational advantages compared to the generally contracted relativistic basis sets, while their sufficiently small size allows it to be used in place of effective core potentials (ECP) for routine studies of molecules. Using the one-parameter hybrid functional mPW1PW, the performance of the basis sets is assessed for predicting the molecular structures and atomic charges of platinum(II) antitumor drugs, cisplatin and carboplatin. These results can be used as reference values to calibrate further ECP calculations. Despite their compact size, the DZP sets demonstrate consistent, efficient, and reliable performance and will be especially useful in calculations of molecular properties that require explicit treatment of the core electrons.*

*With the purpose of having a better description of electron affinity, polarizabilities, and hydrogen bonding, the DZP set was augmented with diffuse (s, p, and d symmetries) and polarization (f symmetry) functions that were optimized for the anion at the Hartree-Fock and Møller-Plesset second-order levels, respectively. From optimized relativistic geometries and using non-hybrid and hybrid functionals, the performance of the augmented DZP (ADZP) set is assessed for predicting static electric dipole moment and polarizability of PtH, PtH<sub>2</sub>, and antitumor drugs (cisplatin and carboplatin). Despite its compact size, the ADZP set demonstrates consistent, efficient, and reliable performance. ADZP electric property calculations showed to be as fast as those that use augmented ECP basis sets.*

# Capítulo 1

## Introdução

O tema tratado neste trabalho pertence à Química Quântica, uma subdisciplina formada pela interseção da Mecânica Quântica Molecular com a Matemática Aplicada, a Ciência da Computação e, evidentemente, a Química. Dentro da abrangência dessa designação encontram-se, dentre outras ferramentas, os métodos *ab initio*, que partem de primeiros princípios da Mecânica Quântica para investigar estruturas eletrônicas moleculares e calcular propriedades moleculares de interesse químico.

Historicamente, o primeiro método *ab initio*, conhecido como método de Hartree-Fock (HF), surgiu entre 1928 e 1930 com os trabalhos de D. R. Hartree [1], V. Fock [2] e J. C. Slater [3,4]. Curiosamente, nessa mesma época E. A. Hylleraas [5] introduziu o método de superposição de configurações, mais conhecido como interação de configurações, que foi o primeiro método pós HF usado para tratar a correlação eletrônica. No método HF os orbitais são determinados numericamente usando o princípio variacional e o método de campo auto-consistente (*Self-Consistent Field*, SCF). O método HF possui inicialmente dois graves defeitos, um teórico e um prático. Do ponto de vista teórico, o método HF não considera correlações eletrônicas. Essa deficiência, contudo, vem sendo reduzida com o uso de métodos correlacionados cada vez mais poderosos. Do ponto de vista prático, o fato de produzir orbitais numéricos constitui um grave obstáculo na aplicação do método HF.

A solução desse problema, intimamente ligada ao presente trabalho, foi dada por S. F. Boys [6], R. McWeeny [7,8], C. C. J. Roothaan [9] e G. G. Hall [10]. Boys e McWeeny mostraram que orbitais moleculares podem ser representados por funções Gaussianas. Roothaan e Hall, independentemente, desenvolveram um formalismo matemático rigoroso para resolver as equações SCF em termos de um conjunto finito de funções analíticas, eli-

minando o problema dos orbitais numéricos. O uso do formalismo de Roothaan-Hall, onde as funções analíticas são as funções Gaussianas de Boys-McWeeny, tornou-se virtualmente obrigatório em métodos *ab initio* e é exatamente a construção de conjuntos de funções analíticas Gaussianas o tema principal deste trabalho.

Ao selecionar um conjunto de bases para a solução da equação de Schrödinger para átomos e moléculas os principais critérios considerados são tamanho e precisão. Por isso, é importante manter o conjunto o mais compacto possível para um dado nível de precisão e, além dessas características, também é desejável que o conjunto de bases seja membro de uma sequência hierárquica de conjuntos que sistematicamente aproxima-se do limite do conjunto de bases completo (*Complete Basis Set*, CBS).

Ahlrichs e colaboradores [11–13] construíram vários conjuntos de bases Gaussianas (*Gaussian Basis Set*, GBS) contraídos não relativísticos para átomos até o Kr. Almlöf e Taylor [14] descobriram que conjuntos de bases de orbitais naturais, derivados de cálculos atômicos correlacionados, produzem uma excelente descrição de efeitos moleculares. Dunning e colaboradores [15–17] geraram conjuntos de bases de valência polarizada de correlação consistente de qualidades dupla, tripla e quádrupla zeta (*Correlation Consistent Polarized Valence Basis Sets of Double, Triple, and Quadruple Zeta Qualities – cc-pVXZ with X = D, T, and Q*) para o segundo e terceiro períodos e para os elementos Ga–Kr. Alguns conjuntos de bases estão disponíveis para os metais de transição do quarto período, tanto grandes quanto pequenos [18–28]. Ross e colaboradores [29,30] também publicaram conjuntos de bases para os elementos K, Ca e Ga–Kr. Jensen [31,32] usou uma hierarquia de conjuntos de bases de polarização consistente para os segundo e terceiro períodos para extrapolar para os limites de conjuntos de bases HF e teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory*, DFT).

Jorge e colaboradores apresentaram conjuntos de bases Gaussianas para todos elétrons de contração segmentada de qualidades dupla [33], tripla e quádrupla [34] zeta de valência mais funções de polarização (*Segmented Contracted Basis Sets of Double, Triple, and Quadruple Zeta Valence Qualities Plus Polarization Functions – XZP with X = D, T, and Q*) para os átomos de H até Ar. Então, os conjuntos DZP e TZP foram gerados para os elementos K–Xe [35–38]. Aos níveis de teoria HF, DFT, Møller-Plesset de segunda ordem (*Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory*, MP2) e *Coupled-Cluster* (CC) com

excitações simples, dupla e tripla perturbativa [*Coupled-Cluster with Single, Double, and Perturbative Triple Excitations*, CCSD(T)], esses conjuntos foram aplicados com sucesso em cálculos diversos de propriedades atômicas e moleculares [33–39]. Para os átomos de H ao Xe, o conjunto DZP foi aumentado com funções para descrever mais precisamente o comportamento a longa distância das funções de onda. As funções adicionais são críticas para uma descrição precisa de eletroafinidade, propriedades elétricas, rotação óptica e ligação de hidrogênio. Este conjunto foi chamado de conjunto de bases DZP aumentado (*Augmented DZP*, ADZP) [33, 40, 41].

Alguns efeitos importantes não são incluídos em cálculos de estrutura eletrônica molecular tradicionais. Dentre eles figuram os efeitos relativísticos, os quais incluem a interação spin-órbita e efeitos escalares. Demonstra-se que a magnitude das correções relativísticas escalares podem ser significativas mesmo para moléculas contendo átomos do segundo período, particularmente para espécies que contêm múltiplos átomos halógenos (ver [42] e referências lá citadas).

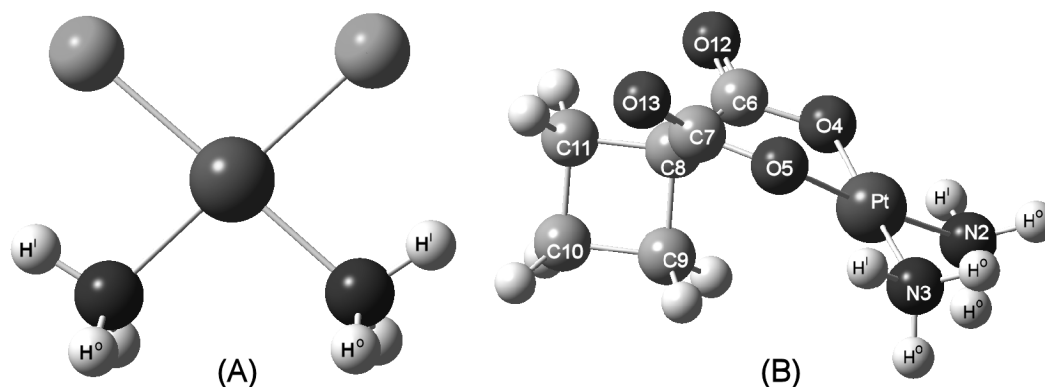
Existem muitas maneiras pelas quais efeitos relativísticos escalares podem ser obtidos. Entre elas chamamos a atenção para a aproximação *Douglas-Kroll-Hess* (DKH) [43–45], a qual é conhecida por considerar a maior parte dos efeitos relativísticos escalares [46].

De Jong e colaboradores [46] mostraram que coeficientes de contração gerados com o Hamiltoniano não relativístico podem resultar em erros consideráveis se usados em cálculos relativísticos, especialmente para elementos além do segundo período. Portanto, para incorporar sistematicamente os efeitos relativísticos escalares do Hamiltoniano DKH, Jorge e colaboradores recontraíram os conjuntos de bases DZP (para H–Xe) [33, 35, 37], TZP (para H–Xe) [34, 36, 38] e QZP (para H–Ar) [34]. Estes conjuntos foram denominados XZP-DKH (X = D, T e Q) [37, 38, 47].

A carboplatina [cis-diamina(1,1-ciclobutanodicarboxilato)-platina(II)] e o composto pai, cisplatina [cis-diaminadichloroplatina(II)], são os medicamentos de platina mais amplamente usados no tratamento de câncer [48]. A carboplatina, um medicamento de platina de segunda geração, é muito menos nefrotóxica e neurotóxica que a cisplatina [49]. A toxicidade reduzida deste composto é atribuída à hidrólise mais lenta do grupo que abandona o ciclobutanodicarboxilato, em comparação aos ligantes de cloro na cisplatina [50]. Em uma busca contínua por novos medicamentos de platina de atividade anticancerígena



mais eficaz, milhares de complexos de platina(II) têm sido preparados e testados contra vários tipos de tumores. Dois compostos, nedaplatina e oxaliplatina, estruturalmente similares à carboplatina, recentemente receberam aprovação para comercialização [49]. A nedaplatina contém dois ligantes amina e alcoxi carboxilato bidentado, enquanto que a oxaliplatina contém ligantes ciclohexilodiamina e dicarboxilato. Assim, uma investigação detalhada das ligações Pt–Cl, Pt–N e Pt–O na cisplatina e carboplatina (ver Fig. 1.1) é importante para estudos futuros de ligações em novos medicamentos de platina.



**Figura 1.1:** Estruturas de: (A) cis-diaminadichloroplatina(II), cisplatina; e (B) cis-diamina(1,1-ciclobutanodicarboxilato)-platina(II), carboplatina.

Um problema potencial em cálculos com os elementos de transição do sexto período é o alto custo computacional necessário para tratar todos os elétrons das camadas internas ( $1s - 4f$ ), além da importância de efeitos relativísticos, os quais certamente não são desprezíveis para tais elementos [51, 52]. Enquanto apenas energias são consideradas, mostrou-se ser conveniente o uso de potencial de caroço efetivo (*Effective Core Potential*, ECP) [51, 52]. ECPs bem construídos juntamente com conjuntos de bases de valência apropriados satisfazem o duplo propósito de reduzir o custo computacional, já que apenas os elétrons de valência são explicitamente considerados, e de incorporar efeitos relativísticos escalares. Com isso, os cálculos procedem como no caso não relativístico [51, 52].

Em diversas investigações e aplicações práticas, ficou estabelecido que ECPs proporcionam aproximações confiáveis para cálculos relativísticos escalares com todos os elétrons no que se refere a geometrias e energias relativas [53]. Em contrapartida, limitações óbvias surgem quando propriedades das camadas internas são testadas, tais como ressonância paramagnética eletrônica, espectros de absorção Mössbauer e de raio X e análise topológica de densidades eletrônicas. Em tais casos são necessários, no mínimo, conjuntos de ba-

ses que permitam cálculos relativísticos escalares a custos realistas, sendo adaptados às formulações populares de operadores Hamiltonianos relativísticos escalares, tais como a aproximação DKH [43–45].

Recentemente Wysockiński e Michalska [54, 55] examinaram a eficácia de diferentes métodos DFT e conjuntos de bases, ao nível da teoria ECP, em cálculos de estruturas moleculares e espectro infravermelho de dois medicamentos anticancerígenos de platina(II): a cisplatina e a carboplatina. Eles demonstraram que o modelo modificado de densidade funcional de Perdew-Wang (mPW1PW) [56], introduzido por Adamo e Barone [57], é claramente superior a outros métodos DFT (incluindo B3LYP) na previsão simultânea de geometrias moleculares e de frequências vibracionais de complexos de platina(II). O funcional mPW1PW tem sido especialmente ajustado para interações de van der Waals [57], mas também produz resultados muito bons para ligações covalentes ou de coordenação Pt-ligante [54].

Deve-se mencionar aqui que até agora a maioria dos cálculos de estudos conformacional e vibracional de medicamentos anticancerígenos de platina (II) foram feitos usando a abordagem ECP juntamente com o conjunto de bases de valência LANL2DZ para o átomo de platina (cf. Refs. [54, 55, 58–60] e referências citadas).

Polarizabilidade é uma medida da deformabilidade da densidade eletrônica ao redor de um sistema atômico ou molecular. Ela é um elemento chave na descrição de estrutura eletrônica e tem um papel importante em interações não covalentes. Tem sido usada para caracterizar materiais eletrônicos [61], compostos de chumbo na descoberta de medicamentos [62] e para desenvolver parâmetros de campos de força em simulações de dinâmica molecular [63]. Além disso, polarizabilidade é um dos parâmetros usados em estudos de relação de atividade estrutural quantitativa (*Quantitative Structural Activity Relation* – QSAR). Recentemente, Verma, Kurup e Hansch relataram uma aplicação bem sucedida da polarizabilidade em estudos QSAR de 51 interações químico-biológicas [64]. A determinação experimental de polarizabilidade e hiperpolarizabilidade elétricas é uma tarefa árdua [65, 66], mas a determinação teórica dessas grandezas é atualmente um campo de pesquisa notadamente ativo [40, 41, 67–77].

Vários cálculos de referência de propriedades elétricas de sistemas atômicos e de moléculas pequenas têm sido realizados usando métodos altamente precisos, tal como

CCSD(T) e conjuntos de bases grandes e foram comparados com dados experimentais (ver revisões [78, 79] e as referências lá citadas). Todavia, sistemas contendo elementos do quarto período e além exigem um elevado custo computacional associado ao tratamento de um grande número de elétrons, o que frequentemente inviabiliza tais cálculos. Em virtude de seu extenso uso em catálise heterogênea e medicamentos para o tratamento de câncer, um dos metais de transição mais interessantes é a platina. Infelizmente, o tratamento teórico de sistemas contendo átomos Pt é, sem dúvida, complicado. As dificuldades surgem, principalmente, devido ao número enorme de estados eletrônicos originados dos orbitais  $5d$  não preenchidos, e esse problema aumenta com o número de átomos Pt presentes no sistema de interesse.

Para produzir a flexibilidade necessária, deve-se adicionar aos conjuntos de bases funções capazes de descrever a distribuição eletrônica sob a influência de campos externos, resultando no uso de conjuntos de bases difusos, tais como os conjuntos de bases de Sadlej [20, 80–82]. Estes conjuntos são um exemplo excelente de uma base construída cuidadosamente para cálculos de polarizabilidades. Eles são tipicamente de tamanho pequeno a médio e são projetados para reproduzir quantitativamente valores experimentais de propriedades elétricas com resultados excelentes. Entretanto, apesar da cuidadosa otimização e desempenho excelente, a base para todos elétrons de Sadlej, pelo menos na prática, é muito grande quando usada para modelar mais que uns poucos átomos pesados (por exemplo, a base do ouro [81] é  $(21s17p11d9f4g)/[13s11p7d4f2g]$ , apesar das funções  $g$  serem opcionais em cálculos moleculares) e os cálculos são limitados a moléculas pequenas na maioria dos casos. É bom lembrar que conjuntos de bases otimizados cuidadosamente grandes e muito grandes, para serem usados em cálculos de propriedades elétricas, também foram gerados por Maroulis e colaboradores [73, 83]. Infelizmente, para manusear sistemas contendo muitos elétrons, como a cisplatina e/ou carboplatina, faz-se necessário usar conjuntos de bases mais compactos para reduzir o custo computacional a níveis aceitáveis. Por outro lado, a polarizabilidade de várias moléculas tem sido estudada em diversos níveis de teoria usando um conjunto de bases ECP relativístico aumentado [67]. Deve-se mencionar aqui que, aos níveis de teoria *ab initio* e DFT/ECP, um estudo sistemático de geometria molecular, distribuição de carga e polarização em nitretos de platina foi realizado por Xenides e Maroulis [84].

O principal propósito do Capítulo 4 é estender os conjuntos de bases para todos elétrons QZP [34] e QZP-DKH [47] para os elementos do quarto período, pois eles podem sistematicamente serem usados para reduzir o erro de truncamento de conjuntos de bases. Neste trabalho, calculamos especialmente constantes espectroscópicas, usando o nível mais alto de teoria do método *ab initio* aplicável rotineiramente em moléculas pequenas com conjuntos de bases estendidos. Ao nível de teoria CCSD(T), estuda-se a convergência de algumas propriedades atômicas e moleculares em função do tamanho do conjunto de bases usado [85]. Após as correções devido à correlação caroço-valência (*Core-Valence*, CV), efeito spin-órbita e energia vibracional de ponto zero (*Zero-Point Vibrational Energy*, ZPVE) os valores de comprimento de ligação de equilíbrio ( $r_e$ ), frequência vibracional harmônica ( $\omega_e$ ) e energia de atomização ( $D_0$ ) QZP-DKH [85] de algumas moléculas foram comparados com dados experimentais e teóricos relatados previamente na literatura.

O nosso objetivo principal no Capítulo 5 foi gerar conjuntos de bases para todos elétrons DZP e DZP-DKH compactos e eficientes para a platina [86]. Até onde sabemos, é a primeira vez que um conjunto de bases segmentado com tal qualidade é gerado para esse elemento. O objetivo secundário é investigar estruturas eletrônicas e cargas atômicas na cisplatina e carboplatina usando o funcional mPW1PW em conjunção com os conjuntos DZP e DZP-DKH. Nossos resultados foram comparados com dados teóricos e experimentais previamente publicados na literatura. Efeitos relativísticos escalares também foram estimados [86].

No Capítulo 6, construímos um GBS aumentado de qualidade dupla zeta de valência para a platina a partir do conjunto DZP [86]. Para avaliarmos a qualidade desse conjunto calculamos [87] o momento de dipolo elétrico e polarizabilidade de dipolo estáticos dos compostos PtH, PtH<sub>2</sub>, cisplatina e carboplatina. Então, os resultados foram comparados com valores teóricos existentes na literatura.

Nos Capítulos 2 e 3 apresentamos, de modo cursivo, os principais métodos teóricos e os conceitos básicos sobre conjuntos de funções Gaussianas, respectivamente. Nos Capítulos 4, 5 e 6 apresentamos os diversos conjuntos de bases gerados neste trabalho, juntamente com aplicações relevantes e discussões pertinentes. No Capítulo 7, as nossas conclusões são, finalmente, apresentadas.

# Capítulo 2

## Métodos Teóricos

Neste Capítulo, apresentamos uma visão geral dos principais métodos teóricos usados neste trabalho. No que se refere a cálculos atômico-moleculares, o método HF-Roothaan (HFR), que usa uma aproximação de campo central para simplificar a equação de Schrödinger, é fundamental, pois seus resultados servem de ponto de partida para métodos mais sofisticados. O tratamento perturbativo para um sistema de muitos corpos (*Many Body Perturbation Theory*, MBPT), que usa os estados HF como estados não perturbados e considera a correlação eletrônica, é chamado de Møller-Plesset (*n-th Order Møller-Plesset Perturbation Theory*, MP<sub>n</sub>). A DFT, uma alternativa aos métodos *ab initio* para tratar a correlação eletrônica, utiliza o conceito de densidade de probabilidade eletrônica. Em geral, esse método demanda menos tempo computacional que os métodos *ab initio* correlacionados. O método CC usa a função de onda não perturbada HF e um operador chamado *cluster*, para descrever a função de onda molecular não relativística no estado fundamental.

O uso do Hamiltoniano relativístico de Dirac é o melhor método para considerar efeitos relativísticos escalares em cálculos atômicos e moleculares. No entanto, sua utilização exige mais recursos computacionais que o Hamiltoniano de Schrödinger, o que gera limites no tamanho do conjunto de bases e no tratamento da correlação. Ao longo dos anos, vários métodos foram desenvolvidos para incorporar de maneira aproximada os efeitos relativísticos no Hamiltoniano. Embora o método de potencial efetivo de caroço relativístico seja o mais usado, provavelmente, o método de menor relação (custo computacional)/(precisão) é a aproximação DKH, a qual é conhecida por considerar a maior parte dos efeitos relativísticos escalares.

## 2.1 O Método Hartree-Fock-Roothaan

Embora a teoria de Hartree atômica tenha dado alguma atenção ao spin e ao princípio de Pauli não colocando mais que dois elétrons em cada orbital espacial, qualquer aproximação para a função de onda verdadeira deve incluir explicitamente o spin e deveria ser antissimétrica relativa a troca de dois elétrons quaisquer. Então, em vez de orbitais espaciais, devemos usar spin-orbitais e considerar uma combinação linear antissimétrica de produtos de spin-orbitais. O cálculo SCF que utiliza spin-orbitais antissimetrizados é chamado cálculo HF.

### 2.1.1 O Método Hartree-Fock Molecular

O operador Hamiltoniano eletrônico para uma molécula com  $N_e$  elétrons e  $N_n$  núcleos, na abordagem usual da aproximação de Born-Oppenheimer, tem a forma

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.1)$$

onde na última soma o fator  $1/2$  evita a contagem dupla de termos ( $r_{ij} = r_{ji}$ ) e a restrição  $j \neq i$  deixa de fora os termos infinitos de autoenergia ( $r_{ii} = 0$ ).

O estado fundamental molecular normalizado é o determinante de Slater

$$\Phi_0(\{\mathbf{x}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \sum_{i=1}^{N_e!} s(P_i) P_i [u_1(\mathbf{x}_1) \cdots u_{N_e}(\mathbf{x}_{N_e})], \quad (2.2)$$

onde  $u_i$  são os  $N_e$  spin-orbitais moleculares,  $P_i$  é a  $i$ -ésima permutação dos  $N_e$  elétrons,  $s(P_i) = \pm 1$  é a assinatura [88] da permutação  $P_i$  e as  $N_e$  coordenadas  $\mathbf{x}_i$  incluem o spin. Note que as permutações afetam apenas as coordenadas. Normalmente, supõe-se válida a condição de ortonormalização dos spin-orbitais de um elétron

$$\langle u_i | u_j \rangle = \int u_i^*(\mathbf{x}) u_j(\mathbf{x}) d^4 \mathbf{x} = \delta_{ij}, \quad (2.3)$$

onde a integração subentende também a soma nas coordenadas de spin.

É conveniente escrever o Hamiltoniano da Eq. (2.1) separando a parte de um elétron

do termo contendo as correlações, ou seja,

$$H = H_e + H_{ee} , \quad (2.4)$$

onde

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \right) , \quad (2.5)$$

e

$$H_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} . \quad (2.6)$$

Agora, com essas definições e usando as Eqs. (2.2) e (2.3), é fácil mostrar que

$$\langle \Phi_0 | H_e | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} h^{(1)}(u_i) , \quad (2.7)$$

onde  $h^{(1)}(u_i)$  é o funcional integral de um elétron

$$h^{(1)}(u_i) = \int u_i^*(\mathbf{x}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|} \right) u_i(\mathbf{x}) d^4 \mathbf{x} . \quad (2.8)$$

Analogamente, pode-se mostrar que

$$\langle \Phi_0 | H_{ee} | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} h^{(2)}(u_i, u_j) , \quad (2.9)$$

onde  $h^{(2)}(u_i, u_j)$  é funcional integral de dois elétrons

$$h^{(2)}(u_i, u_j) = j^{(2)}(u_i, u_j) - k^{(2)}(u_i, u_j) . \quad (2.10)$$

O primeiro termo do lado direito da Eq. (2.10) é o funcional de Coulomb

$$j^{(2)}(u_i, u_j) = \frac{1}{2} \iint u_i^*(\mathbf{x}) u_j^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} u_i(\mathbf{x}) u_j(\mathbf{x}') d^4 \mathbf{x} d^4 \mathbf{x}' . \quad (2.11)$$

e o segundo é o funcional de troca

$$k^{(2)}(u_i, u_j) = \frac{1}{2} \iint u_i^*(\mathbf{x}) u_j^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} u_j(\mathbf{x}) u_i(\mathbf{x}') d^4 \mathbf{x} d^4 \mathbf{x}' . \quad (2.12)$$

Assim, a energia eletrônica molecular é o funcional

$$E_{HF}(\{u_i\}) = \sum_{i=1}^{N_e} h^{(1)}(u_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} h^{(2)}(u_i, u_j) . \quad (2.13)$$

A energia na forma de funcional nos permite usar o princípio variacional e um método iterativo autoconsistente para encontrar os spin-orbitais moleculares  $u_i$  e as energias próprias  $\varepsilon_i$  correspondentes.

### 2.1.2 A Equação de Hartree-Fock

Desde que o princípio variacional *per se* não garante que as funções  $u_i$  que o satisfazem sejam ortonormais, impomos a condição de que a relação Eq. (2.3) seja sempre válida. Introduzindo os multiplicadores de Lagrange  $\varepsilon_{ij}$ , pode-se mostrar que a condição para que o funcional da energia seja um extremo, sujeito às equações de vínculo Eq. (2.3), é

$$F(\mathbf{x})u_i(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^{N_e} \varepsilon_{ij}u_j(\mathbf{x}) , \quad (2.14)$$

onde o operador de Fock  $F(\mathbf{x})$  é dado pela soma

$$F(\mathbf{x}) = H(\mathbf{x}) + \sum_{j=1}^{N_e} [J_j(\mathbf{x}) - K_j(\mathbf{x})] \quad (2.15)$$

e a ação dos operadores sobre um vetor  $f(\mathbf{x})$  qualquer é

$$H(\mathbf{x})f(\mathbf{x}) = \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|} \right) f(\mathbf{x}) \quad (\text{partícula única}), \quad (2.16a)$$

$$J_j(\mathbf{x})f(\mathbf{x}) = \left( \frac{1}{2} \int u_j^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} u_j(\mathbf{x}') d^4\mathbf{x}' \right) f(\mathbf{x}) \quad (\text{Coulomb}), \quad (2.16b)$$

$$K_j(\mathbf{x})f(\mathbf{x}) = \left( \frac{1}{2} \int u_j^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f(\mathbf{x}') d^4\mathbf{x}' \right) u_j(\mathbf{x}) \quad (\text{troca}), \quad (2.16c)$$

Observando a Eq. (2.14) vemos que cada  $u_i$  está acoplado a todos os outros  $u_j$ . Essa situação pode ser simplificada impondo a condição adicional

$$\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \langle u_i | u_j \rangle \in \mathbb{R} , \quad (2.17)$$



o que faz com que os multiplicadores de Lagrange tenham a seguinte propriedade

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^* . \quad (2.18)$$

Este resultado significa que a matriz  $\varepsilon$  dos multiplicadores de Lagrange é hermitiana e a existência de uma matriz unitária  $\mathbf{U}$  que a diagonaliza está, portanto, garantida. Agora, usando a matriz unitária  $\mathbf{U}$ , definimos os novos spin-orbitais  $\phi_i$  como

$$\phi_i(\mathbf{x}) = \sum_{k=1}^{N_e} U_{ik}^* u_k(\mathbf{x}) \quad \text{e} \quad u_i(\mathbf{x}) = \sum_{k=1}^{N_e} U_{ik} \phi_k(\mathbf{x}) . \quad (2.19)$$

Substituindo a segunda expansão acima nas Eqs. (2.14) e (2.16), pode-se mostrar que

1. Sob as transformações Eq. (2.19) a forma dos operadores Eqs. (2.16) é invariante, ocorrendo apenas a substituição  $u_i \rightarrow \phi_i$ .
2. O estado fundamental original  $\Phi_0(\{u_i\})$  difere do estado  $\Phi_0(\{\phi_i\})$  apenas por um fator de fase global.

Assim, a Eq. (2.14) pode ser escrita na forma

$$F(\mathbf{x})\phi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{x}) , \quad (2.20)$$

que é chamada de equação canônica HF. Essa equação deve ser resolvida iterativamente, começando com um conjunto inicial  $\{\phi_i^0\}$  de spin-orbitais.

Para entender o significado dos valores próprios  $\varepsilon_i$  da matriz  $\varepsilon$ , multiplicamos os dois lados da Eq. (2.20) por  $\phi_i^*(\mathbf{x})$  e integramos, de modo que

$$\varepsilon_i = \int \phi_i^*(\mathbf{x}) F(\mathbf{x}) \phi_i(\mathbf{x}) d^4 \mathbf{x} .$$

Usando as definições Eqs. (2.15) e (2.16), e os funcionais Eqs. (2.8) e (2.10)–(2.12), obtemos o resultado

$$\varepsilon_i = h^{(1)}(\phi_i) + \sum_{j=1}^{N_e} h^{(2)}(\phi_i, \phi_j) . \quad (2.21)$$

Comparando esse resultado com a Eq. (2.13), vemos que a energia eletrônica molecular pode ser escrita como

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} h^{(2)}(\phi_i, \phi_j), \quad (2.22)$$

### 2.1.3 O Método Hartree-Fock Restrito

A restrição que dá nome ao método refere-se à limitação de ocupação dos spin-orbitais moleculares. Aqui vamos considerar que a molécula não possui subcamadas abertas. Com isso os spin-orbitais podem ser ordenados levando-se em conta que a cada orbital espacial molecular (*Molecular Orbital* – MO) correspondem dois spin-orbitais, ou seja,

$$\phi_i(\mathbf{r}) \longrightarrow (\psi_i(\mathbf{r})\alpha, \psi_i(\mathbf{r})\beta),$$

o que nos permite separar as somas de  $N_e$  termos em duas somas, cada uma com  $N_e/2$  termos:

$$\sum_{i=1}^{N_e} (\text{operador})\phi_i(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_e/2} (\text{operador})\psi_i(\mathbf{r})\alpha + \sum_{i=1}^{N_e/2} (\text{operador})\psi_i(\mathbf{r})\beta.$$

Com essa separação e lembrando que o Hamiltoniano não depende das coordenadas de spin, os operadores das Eqs. (2.16) ficam

$$H^R(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|} \right) f(\mathbf{r}) \quad (\text{partícula única}), \quad (2.23a)$$

$$J_j^R(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = \left( \frac{1}{2} \int \psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{x}') d^3\mathbf{r}' \right) f(\mathbf{r}) \quad (\text{Coulomb}), \quad (2.23b)$$

$$K_j^R(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = \left( \frac{1}{2} \int \psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \right) \psi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{troca}), \quad (2.23c)$$

o operador de Fock restrito fica

$$F^R(\mathbf{r}) = H^R(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^{N_e/2} [2J_j^R(\mathbf{r}) - K_j^R(\mathbf{r})] \quad (2.24)$$

e os funcionais Eqs. (2.8) e (2.10)–(2.12) ficam

$$h_R^{(1)}(\psi_i) = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|} \right) \psi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (2.25a)$$

$$h_R^{(2)}(\psi_i, \psi_j) = 2j_R^{(2)}(\psi_i, \psi_j) - k_R^{(2)}(\psi_i, \psi_j), \quad (2.25b)$$

$$j_R^{(2)}(\psi_i, \psi_j) = \frac{1}{2} \iint \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}', \quad (2.25c)$$

$$k_R^{(2)}(\psi_i, \psi_j) = \frac{1}{2} \iint \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'. \quad (2.25d)$$

Agora, com apenas  $N_e/2$  MO  $\psi_i$ , a equação restrita de HF é

$$F^R(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

e as energias Eqs. (2.21) e (2.22) são dadas, respectivamente, por

$$\varepsilon_i = h_R^{(1)}(\psi_i) + \sum_{j=1}^{N_e/2} h_R^{(2)}(\psi_i, \psi_j), \quad (2.27)$$

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{N_e/2} h_R^{(1)}(\psi_i) + \sum_{i=1}^{N_e/2} \sum_{j=1}^{N_e/2} h_R^{(2)}(\psi_i, \psi_j). \quad (2.28)$$

### 2.1.4 A Equação de Hartree-Fock-Roothaan

Considerando o caso restrito, a estratégia de Roothaan consiste em expandir os orbitais espaciais  $\psi_i$  como combinações lineares de um conjunto  $\{g_\nu\}$  de  $N_b$  funções de base previamente conhecidas:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu}^{N_b} c_{\nu i} g_\nu(\mathbf{r}), \quad (2.29)$$

onde os coeficientes  $c_{\nu i}$  são desconhecidos, ou seja, trocamos as funções desconhecidas  $\psi_i$  pelos coeficientes  $c_{\nu i}$ . Para representar exatamente os MO, as funções de base  $g_\nu$  deveriam formar um conjunto infinito. Na prática, usa-se um número finito  $N_b$  de funções de base. Se  $N_b$  é suficientemente grande e as funções  $g_\nu$  são escolhidas adequadamente, os MO podem ser representados com muita precisão. Para evitar confusão, usamos letras latinas para indexar os MO e letras gregas para indexar as funções de base.

Substituindo a expansão Eq. (2.29) na Eq. (2.26), multiplicando os dois lados por  $g_\mu^*$

e integrando, obtemos

$$\sum_{\nu=1}^{N_b} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \sum_{\nu=1}^{N_b} S_{\mu\nu} c_{\nu i} \varepsilon_i, \quad (2.30)$$

onde

$$F_{\mu\nu} = \int g_{\mu}^*(\mathbf{r}) F^R(\mathbf{r}) g_{\nu}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad \text{e} \quad S_{\mu\nu} = \int g_{\mu}^*(\mathbf{r}) g_{\nu}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (2.31)$$

Usando o fato de que

$$c_{\nu i} \varepsilon_i = \sum_{j=1}^{N_e/2} c_{\nu j} \varepsilon_{ji} \quad (\varepsilon_{ji} = \varepsilon_i \delta_{ji}),$$

podemos escrever a Eq. (2.30) na forma matricial

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.32)$$

Note que as matrizes  $\mathbf{F}$  e  $\mathbf{S}$  são quadradas de dimensão  $N_b \times N_b$ , enquanto  $\mathbf{C}$  tem dimensão  $N_b \times (N_e/2)$  e a matriz  $\boldsymbol{\varepsilon}$  é quadrada de dimensão  $(N_e/2) \times (N_e/2)$ .

Podemos encontrar os elementos de matriz  $F_{\mu\nu}$  levando a expansão da Eq. (2.29) nos operadores Eq. (2.23), multiplicando os dois lados por  $g_{\mu}^*(\mathbf{r})$  e integrando. Com isso, usando a definição Eq. (2.24), obtemos o resultado

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{(1)} + H_{\mu\nu}^{(2)}, \quad (2.33)$$

onde

$$H_{\mu\nu}^{(1)} = \int g_{\mu}^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}|} \right) g_{\nu}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (2.34a)$$

$$H_{\mu\nu}^{(2)} = 2J_{\mu\nu}^{(2)} - K_{\mu\nu}^{(2)}, \quad (2.34b)$$

$$J_{\mu\nu}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\rho} P_{\rho\lambda} \iint g_{\mu}^*(\mathbf{r}) g_{\lambda}^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} g_{\nu}(\mathbf{r}) g_{\rho}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}', \quad (2.34c)$$

$$K_{\mu\nu}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\rho} P_{\rho\lambda} \iint g_{\mu}^*(\mathbf{r}) g_{\lambda}^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} g_{\rho}(\mathbf{r}) g_{\nu}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}', \quad (2.34d)$$

$$P_{\rho\lambda} = \sum_{i=1}^{N_e/2} c_{\rho i}^* c_{\lambda i}. \quad (2.34e)$$

É importante notar que, desde que a matriz  $\mathbf{F}$  depende de  $\mathbf{C}$  através da matriz  $\mathbf{P}$ , a Eq. (2.32) deve ser resolvida iterativamente. Finalmente, pode ser facilmente mostrado que a

energia é dada por

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \text{Tr}[\mathbf{P}(\mathbf{H} + \mathbf{F})] . \quad (2.35)$$

Pelo princípio variacional, a energia limite HF, Eq. (2.35), ainda está acima da energia exata não relativística [ $E_{ex}^{NR}$ ], dada por

$$E_{ex}^{NR} = E_{HF} + E_{corr} , \quad (2.36)$$

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. Abordagens mais detalhadas deste assunto podem ser encontradas nas referências [89–93].

## 2.2 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

Com o propósito de melhorar a precisão dos resultados HF, físicos e químicos desenvolveram métodos perturbativos para tratar sistemas de muitas partículas em interação, como por exemplo, elétrons em átomos ou moléculas. Dentre tais métodos, tem-se a teoria de perturbação de muitos corpos. Møller e Plesset [94] propuseram um tratamento perturbativo para átomos e moléculas onde a função de onda não perturbada é a função HF. Essa forma de teoria de perturbação ficou conhecida como método MPn (onde n é a ordem da perturbação). As aplicações do método MPn em moléculas iniciaram-se com os trabalhos de Bartlett [95] e Hehre e colaboradores [96].

Nesta seção, o tratamento se restringirá a moléculas de camada fechada no estado fundamental e no desenvolvimento usaremos spin-orbitais ao invés de orbitais espaciais. A teoria de perturbação MPn considera o operador não perturbado como sendo

$$H^0(\{\mathbf{x}_i\}) = \sum_{i=1}^{N_e} F(\mathbf{x}_i) , \quad (2.37)$$

onde  $F$  é definido pelas Eqs. (2.15), (2.16) e (2.19) nas quais os spin-orbitais  $\phi_i$  satisfazem a Eq. (2.20). O estado fundamental Eq. (2.2) é um autoestado de  $H^0$  pois

$$H^0\Phi_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i \Phi_0 . \quad (2.38)$$

Os autoestados monoelétrônicos  $\phi_i$  que tomam parte no determinante de Slater Eq. (2.2) são os  $N_e$  spin-orbitais de mais baixa energia. No estado fundamental apenas esses spin-orbitais estão ocupados, embora o número de spin-orbitais moleculares seja infinito. Os spin-orbitais não ocupados no estado fundamental, chamados de virtuais, podem ser usados para construir estados moleculares (determinantes de Slater) excitados. Um estado com excitação simples é construído substituindo-se um dos  $N_e$  spin-orbitais por um spin-orbital virtual no determinante de Slater. Em tal caso escrevemos  $\Phi_i^a$  para representar o determinante Eq. (2.2) no qual o spin-orbital  $\phi_i$  ( $1 \leq i \leq N_e$ ) foi substituído pelo spin-orbital virtual  $\phi_a$  ( $a > N_e$ ). Para estados excitados múltiplos a notação é óbvia, isto é, o estado excitado  $\Phi_{ijkl}^{abcd}$ , por exemplo, é de quádrupla excitação onde os spin-orbitais  $i, j, k$  e  $l$  na Eq. (2.2) foram substituídos pelos spin-orbitais virtuais  $a, b, c$  e  $d$ . Os determinantes excitados são autoestados de  $H^0$  e as autoenergias correspondentes, naturalmente, são dadas pela energia do estado fundamental com as energias dos spin-orbitais substituídos subtraídas e com as energias dos spin-orbitais virtuais adicionadas como, por exemplo,

$$H^0 \Phi_{jk}^{ab} = \left[ \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - (\varepsilon_j + \varepsilon_k) + (\varepsilon_a + \varepsilon_b) \right] \Phi_{jk}^{ab}. \quad (2.39)$$

No que segue, denotamos um estado excitado qualquer como  $\Phi_s$  e a autoenergia correspondente por  $E_s^{(0)}$ . Portanto, o conjunto de estados não perturbados é formado pelo estado fundamental  $\Phi_0$  e pelos estados excitados  $\Phi_s$ .

Conforme a MBPT [97–100], o operador perturbação  $H'$  é dado pela diferença entre o Hamiltoniano “exato” Eq. (2.1) e  $H^0$ . Pode-se facilmente mostrar que

$$H'(\{\mathbf{x}_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} [J_j(\mathbf{x}_i) - K_j(\mathbf{x}_i)]. \quad (2.40)$$

Da MBPT, a correção de primeira ordem  $\Delta E_0^{(1)}$  para a energia eletrônica do estado fundamental, com uma função de onda não perturbada  $\Phi_0$ , é dada por

$$\Delta E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle ,$$

de modo que a energia corrigida em primeira ordem é

$$E_0^{(1)} = E_0^{(0)} + \Delta E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | H^0 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = E_{HF} , \quad (2.41)$$

onde  $H$  e  $E_{HF}$  são definidos, respectivamente, pelas Eqs. (2.1) e (2.22). Assim, para melhorar o resultado HF devemos encontrar a correção de segunda ordem  $\Delta E_0^{(2)}$  para a energia. Essa correção é dada por

$$\Delta E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \Phi_s | H' | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} . \quad (2.42)$$

Os elementos de matriz  $\langle \Phi_s | H' | \Phi_0 \rangle$  obedecem as regras de Slater-Condon [90, 92], segundo as quais os elementos diferentes de zero são apenas aqueles em que  $\Phi_s$  difere de  $\Phi_0$  por dois spin-orbitais. Assim, a Eq. (2.42) pode ser escrita como

$$\Delta E_0^{(2)} = \sum_{a < b}^{\infty} \sum_{i < j}^{N_e} \frac{|\langle ab | ij \rangle - \langle ab | ji \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} , \quad (2.43)$$

onde  $\langle ab | cd \rangle$  é a integral de dois elétrons

$$\langle ab | cd \rangle = \frac{1}{2} \iint \phi_a^*(\mathbf{x}) \phi_b^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_c(\mathbf{x}) \phi_d(\mathbf{x}') d^4 \mathbf{x} d^4 \mathbf{x}' \quad (2.44)$$

e o denominador é obtido usando as Eqs. (2.38) e (2.39). A energia corrigida em segunda ordem, portanto, é

$$E_0^{(2)} = E_{HF} + \Delta E_0^{(2)} . \quad (2.45)$$

Para fazer um cálculo de correlação eletrônica MP2, primeiro escolhemos um conjunto de funções de base e realizamos um cálculo SCF para obtermos  $\Phi_0$ ,  $\Phi_{ij}^{ab}$  e  $E_{HF}$ . Calculamos, então, a correção  $\Delta E_0^{(2)}$  em termos de integrais sobre as funções de base. Esse conjunto de bases deve ser completo para expandir os spin-orbitais. O cálculo SCF produzirá a energia HF exata e produzirá um número infinito de orbitais virtuais. A primeira soma dupla na Eq. (2.43) conterà um número infinito de termos. Na prática, certamente, sempre usamos um conjunto de bases incompleto, o qual produz um número finito de orbitais virtuais, e as somas na Eq. (2.43) contêm somente um número finito de termos. Portanto, existe um erro de truncamento do conjunto de bases além do truncamento da

energia de perturbação MP2. Em relação à eficiência computacional, truncamento de cálculos MP de qualquer ordem será de tamanho consistente [90]. Entretanto, cálculos MP não são variacionais e podem produzir uma energia abaixo da energia verdadeira. Atualmente, é visto como mais importante um cálculo possuir consistência de tamanho do que possuir caráter variacional.

## 2.3 O Método *Coupled-Cluster*

O método CC é um método alternativo aos métodos perturbativos para tratar sistemas de muitas partículas interagindo. Ele foi originalmente formulado por Coester [101] e Kümmel [102] e desenvolvido por Čížek [103, 104] e outros. A ideia básica desse método é separar os elétrons em vários aglomerados (*clusters*), cada um com poucos elétrons, calcular a correlação entre elétrons de um mesmo aglomerado e depois levar em conta as interações entre os aglomerados.

A equação fundamental desse método é escrever o estado de mais baixa energia molecular CC como

$$\Phi = e^T \Phi_0, \quad (2.46)$$

onde  $T$  é o operador de aglomerado, definido por

$$T = \sum_k^{N_e} T_k. \quad (2.47)$$

Os operadores  $T_k$  ( $1 \leq k \leq N_e$ ), que geram combinações lineares de determinantes de Slater com  $k$  excitações (substituições), são definidos por

$$T_1 \Phi_0 = \sum_a^\infty \sum_i^{N_e} t_i^a \Phi_i^a \quad ; \quad T_2 \Phi_0 = \sum_{a < b}^\infty \sum_{i < j}^{N_e} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad ; \quad \text{etc.} \quad (2.48)$$

onde os coeficientes numéricos  $t$  (amplitudes) são determinados exigindo que o estado da Eq. (2.46) satisfaça a equação de Schrödinger. Uma vez encontradas as amplitudes, o estado  $\Phi$  está determinado. Na prática, porém, usamos um conjunto finito de funções de base para expressar os spin-orbitais da função de onda SCF. Portanto, somente um número finito de orbitais virtuais estará disponível para a formação dos determinantes excitados. Além disso, não é computacionalmente viável incluir todos os operadores  $T_k$ . Ao invés



disso, apenas uns poucos são incluídos. É possível mostrar [105] que a contribuição mais importante é feita pelo operador  $T_2$ .

### 2.3.1 A Aproximação *Coupled-Cluster* com Excitações Duplas

A aproximação CCD (*Coupled-Cluster with Double Excitations*), proposta por Čížek [103, 104] e implementada por Bartlett e Purvis [106,107] e Pople e colaboradores [108], consiste em considerar  $T = T_2$ , de modo que

$$\Phi_{CCD} = e^{T_2} \Phi_0 . \quad (2.49)$$

Desde que a ação de  $(T_2)^n$  sobre  $\Phi_0$  produz combinações de estados com  $2n$  excitações, o estado  $\Phi_{CCD}$  conterá determinantes com substituições duplas, quádruplas, sextuplas e assim por diante. A equação de Schrödinger, nesse caso, é

$$H(e^{T_2} \Phi_0) = E \Phi_0 .$$

Usando a ortogonalidade dos determinantes de Slater, as regras de Slater-Condon e a definição Eq. (2.48) para  $T_2$ , pode-se mostrar que as amplitudes  $t_{ij}^{ab}$  são soluções de equações do tipo [109]

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

onde os  $x_m$  são as  $m$  amplitudes  $t_{ij}^{ab}$ , as constantes  $a_{rs}$ ,  $b_{rst}$  e  $c_r$  estão associadas a integrais do tipo Eq. (2.44). A solução dessas equações constitui a maior dificuldade do método CC, porque todas as amplitudes aparecem em todas as equações. Assim, elas devem ser resolvidas de forma autoconsistente. O método mais usado para a solução dessas equações é o de Newton-Raphson multidimensional, usado pela primeira vez em CC por Paldus e colaboradores [110]. Uma vez conhecidos os  $x$ 's (isto é, os  $t_{ij}^{ab}$ ), a função de onda é obtida da Eq. (2.49) e a energia é dada por

$$E_{CCD} = E_{HF} + \langle \Phi_0 | H | T_2 \Phi_0 \rangle .$$

### 2.3.2 A Aproximação *Coupled-Cluster* com Excitações Simples, Dupla e Tripla

O próximo passo para melhorar o método CCD é incluir o operador  $T_1$ , de modo que  $T = T_1 + T_2$ . Isto resulta no método CC com excitações simples e duplas (*Coupled-Cluster with Single and Double Excitations*, CCSD). Com  $T = T_1 + T_2 + T_3$  obtemos o método CC com excitações simples, duplas e triplas (*Coupled-Cluster 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 triplas excitações é resolvido utilizando teoria de perturbação.

## 2.4 Teoria do Funcional da Densidade

Todos os métodos *ab initio* descritos anteriormente partem da aproximação HF, onde as equações HF são resolvidas para obter os spin-orbitais, que por sua vez são usados para construir funções de estado. Apesar de serem amplamente usados em Química Quântica, eles têm suas limitações, em particular a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjuntos de base grandes para moléculas contendo muitos átomos.

Uma alternativa aos métodos *ab initio* é a DFT. Deve-se ressaltar que sua popularidade tem crescido na última década. Em contraste com os métodos que usam funções de estado, a DFT começa com o conceito de densidade de probabilidade eletrônica. A DFT também considera a correlação eletrônica e tem crescente popularidade em razão de demandar menos tempo computacional que, por exemplo, os métodos MPn e CC. Pode-se usá-la em cálculos de moléculas de 100 ou mais átomos a um custo significativamente menor que os correspondentes obtidos com métodos *ab initio* correlacionados.

### 2.4.1 Princípios Básicos

A idéia básica da DFT é que a energia  $E_0$  do estado fundamental de um sistema eletrônico é um funcional da densidade da probabilidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  [111,112]. Para um sistema

com  $N_e$  elétrons no estado fundamental,  $\rho(\mathbf{r})$  denota a densidade eletrônica total em um ponto  $\mathbf{r}$  do espaço. Assim, para expressar o fato que cada função  $\rho(\mathbf{r})$  determina um valor numérico único de energia, escrevemos  $E_0(\rho)$ .

O conceito de um funcional da densidade para a energia era a base de alguns modelos aproximados tal como o método de Thomas-Fermi [113, 114] e o método  $X\alpha$  [115]. Contudo, apenas em 1964 deu-se uma prova formal que a energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela densidade eletrônica [116]. Infelizmente, o teorema de Hohenberg-Kohn não diz a forma da dependência do funcional de energia com a densidade eletrônica mas apenas confirma que tal funcional existe. O passo seguinte para o desenvolvimento da DFT veio com a determinação de um conjunto de equações de um elétron a partir das quais, em teoria, a densidade eletrônica  $\rho$  pode ser determinada.

Kohn e Sham [117] mostraram que a energia eletrônica do estado fundamental exata,  $E_0$ , de um sistema com  $N_e$  elétrons pode ser escrita como

$$E_0(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \int \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|} \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}(\rho) , \quad (2.50)$$

onde os  $N_e$  orbitais espaciais de um elétron  $\psi_i$  são os orbitais de Kohn-Sham (KS), definidos mais abaixo. A densidade de carga exata  $\rho$  do estado fundamental é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 , \quad (2.51)$$

que é conhecida uma vez que os orbitais KS tenham sido determinados. O primeiro termo na Eq. (2.50) é a energia cinética dos elétrons, o segundo é a interação elétron-núcleo e o terceiro é a interação Coulombiana entre a distribuição de carga nos pontos  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r}'$ . O último termo é o funcional de troca-correlação contendo todas as interações elétron-elétron não clássicas. Esse termo é o único que não se sabe como obtê-lo exatamente. Embora o teorema de Hohenberg-Kohn afirme que  $E_0$  e, portanto,  $E_{xc}$  devem ser funcionais da densidade eletrônica, não se conhece a forma analítica exata desse último e, então, necessitamos usar formas aproximadas para  $E_{xc}$ .

Podemos determinar os orbitais KS resolvendo as equações de KS, obtidas através da aplicação do princípio variacional na energia eletrônica  $E_0(\rho)$  da Eq. (2.50). Essas equações são da forma

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.52)$$

onde  $\varepsilon_i$  são as energias orbitais KS e o potencial de troca-correlação é definido pela derivada funcional [118]

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.53)$$

Supondo que a forma funcional de  $E_{xc}$  é conhecida, podemos obter  $v_{xc}$  da Eq. (2.53), levá-lo na Eq. (2.52) e obter os orbitais e as energias correspondentes. Na prática o problema é resolvido de modo autoconsistente. Inicialmente, usando uma densidade  $\rho^{(0)}$  aproximada, calculamos  $v_{xc}(\mathbf{r})$  e da Eq. (2.52) obtemos os orbitais KS. Então, usamos esses orbitais na Eq. (2.51) para calcular uma densidade melhorada  $\rho^{(1)}$  e repetimos o processo até que  $\rho$  e  $E_{xc}$  obedeçam algum critério de convergência. Finalmente, a energia eletrônica pode ser calculada usando a Eq. (2.50).

Os orbitais KS em cada iteração podem ser calculados numericamente ou podem ser expressos em termos de um conjunto de funções de base. No último caso, resolvemos as equações de KS para encontrar os coeficientes da expansão dos orbitais KS no conjunto de funções de base. Como no método HFR, podemos usar uma variedade de funções de base e a experiência obtida em cálculos HFR pode ser útil na escolha de conjuntos de bases DFT. O tempo computacional requerido para um cálculo DFT é proporcional à terceira potência do número de funções de base.

## 2.4.2 Aproximações para o Funcional de Troca-Correlação

Vários esquemas diferentes foram desenvolvidos para obter formas aproximadas para o funcional energia de troca-correlação. A principal fonte de erro na DFT normalmente surge a partir da natureza aproximada de  $E_{xc}$ . Na aproximação de densidade local (*Local Density Approximation*, LDA), este é

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}, \quad (2.54)$$

onde  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  é a energia de troca-correlação por elétron num gás de elétrons homogêneo de densidade constante. Em um gás de elétrons homogêneo hipotético, um número infinito de elétrons viaja através de um espaço de volume infinito no qual existe uma distribuição de cargas positivas uniforme e contínua para manter a neutralidade elétrica. Obviamente esta expressão para a energia de troca-correlação é uma aproximação porque nem carga positiva nem carga negativa são uniformemente distribuídas em moléculas. Para considerar a não homogeneidade da densidade eletrônica, uma correção não local envolvendo o gradiente de  $\rho$  é muitas vezes adicionada à Eq. (2.54).

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

A LDA e LSDA baseiam-se no modelo de gás de elétron uniforme, que é apropriado para um sistema no qual  $\rho$  varia pouco com a posição. O integrando na expressão para  $E_{xc}^{LDA}$  na Eq. (2.54) é uma função somente de  $\rho$  e o integrando de  $E_{xc}^{LSDA}$  é um funcional 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. Para isso, esses funcionais incluem os gradientes de  $\rho^\alpha$  e  $\rho^\beta$  no integrando. O funcional  $E_{xc}^{GGA}$  da aproximação de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) tem a forma

$$E_{xc}^{GGA}(\rho^\alpha, \rho^\beta) = \int F(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r}, \quad (2.55)$$

onde  $F$  é uma função das densidades de spin e de seus gradientes. Usualmente esse funcional separa as partes de troca e de correlação,

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}, \quad (2.56)$$

as quais são modeladas separadamente.

Alguns funcionais de troca de gradiente generalizado comumente usados são os de Perdew e Wang [119], denotado por PW86, e o de Becke [120], denotado por B. A forma

explícita para o funcional de troca B ( $E_x^B$ ) é

$$E_x^B = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b \chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} d^3\mathbf{r}, \quad (2.57)$$

onde

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

$b$  é um parâmetro empírico cujo valor de 0,0042 a.u. (*Atomic Unit*) foi determinado de modo a ajustar as energias de troca HF conhecidas (que são próximas as energias de troca de KS) de vários átomos e

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

Funcionais de correlação de gradiente generalizado  $E_c^{LSDA}$  comumente usados incluem o de Lee-Yang-Parr (LYP) [121] e o de Perdew (P86) [122]. Os funcionais de troca B e de correlação P86 formam o funcional não híbrido BP86 largamente utilizado.

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

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{\text{exato}} + a_x E_x^B + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP}, \quad (2.58)$$

onde  $E_x^{\text{exato}}$  (às vezes denotado por  $E_x^{\text{HF}}$ ) é a definição da energia HF de troca, dada por

$$E_x^{\text{exato}} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \langle \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') | \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) | \psi_j(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \rangle. \quad (2.59)$$

$E_c^{VWN}$  representa o funcional energia de correlação de Vosko, Wilk e Nusair [123], e os parâmetros  $a_0 = 0,20$ ,  $a_x = 0,72$  e  $a_c = 0,81$  foram ajustados de modo a produzirem bons resultados para as energias de atomização molecular.

## 2.5 A Transformação de Douglas-Kroll

Segundo Pyykkö [51, 124] 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 DHF (*Dirac-Hartree-Fock*) é dado pelo método Douglas-Kroll (DK) [43]. Primeiro apresentado por Douglas e Kroll em 1974, esse método começa com uma transformação Foldy-Wouthoysen de primeira ordem realizada no espaço dos momentos. O Hamiltoniano no espaço dos momentos é [125]

$$h_D = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta m_e + v_x , \quad (2.60)$$

onde  $m_e$  é a massa de repouso do elétron,  $\mathbf{p}$  é o operador momento,  $\boldsymbol{\alpha}$  e  $\beta$  são as matrizes  $4 \times 4$  de Dirac e  $v_x$  é um potencial externo.

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

$$E_{\mathbf{p}}^+ = (\mathbf{p} \cdot \mathbf{p} + m_e^2) . \quad (2.61)$$

e tem a forma [126]

$$U = \left( \frac{E_{\mathbf{p}}^+ + m_e}{2E_{\mathbf{p}}^+} \right)^{1/2} \left[ 1 + \beta \left( \frac{\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}}{E_{\mathbf{p}}^+ + m_e} \right) \right] . \quad (2.62)$$

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

$$h'_D = U h_D U^\dagger = \beta E_{\mathbf{p}}^+ + \varepsilon + O , \quad (2.63)$$

onde  $\varepsilon$  e  $O$  são dados, respectivamente, por

$$\varepsilon = A_{\mathbf{p}}(v_x + R_{\mathbf{p}}V_xR_{\mathbf{p}})A_{\mathbf{p}} \quad , \quad O = \beta A_{\mathbf{p}}[R_{\mathbf{p}}, V_x]$$

com

$$A_{\mathbf{p}} = \left( \frac{E_{\mathbf{p}}^+ + m_e}{2E_{\mathbf{p}}^+} \right)^{1/2}, \quad R_{\mathbf{p}} = \frac{\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}}{E_{\mathbf{p}}^+ + m_e}.$$

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

$$U' = (1 + W_1^2)^{1/2} + W_1, \quad (2.64)$$

onde  $W_1$  é um operador anti-Hermitiano e é selecionado de modo que, no Hamiltoniano transformado

$$U' h_D' U'^{\dagger} = \beta E_{\mathbf{p}}^+ - [\beta E_{\mathbf{p}}^+, W_1] + \varepsilon + O + \frac{1}{2} [\beta E_{\mathbf{p}}^+, W_1^2]_+ - W_1 \beta E_{\mathbf{p}}^+ W_1 + [W_1, O] + [W_1, \varepsilon] + \dots,$$

o termo  $O$  é exatamente cancelado pelo termo  $[\beta E_{\mathbf{p}}^+, W_1]$ . Esta condição é totalmente satisfeita se  $W_1$  obedece a equação

$$[W_1, E_{\mathbf{p}}^+]_+ = \beta O$$

porque o operador  $O$  é linear em  $v_x$ , um operador integral.  $W_1$  deve ser expresso em termos do seu kernel

$$W_1(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \beta \frac{O}{E_{\mathbf{p}}^+ + E_{\mathbf{p}'}^+}.$$

Usando a forma funcional de  $O$ , uma expressão explícita para o operador anti-Hermitiano  $W_1(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$  pode ser obtida

$$W_1(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = A_{\mathbf{p}} A_{\mathbf{p}'} (R_{\mathbf{p}} - R_{\mathbf{p}'}) \frac{v_x(\mathbf{p}, \mathbf{p}')}{E_{\mathbf{p}}^+ + E_{\mathbf{p}'}^+}.$$

Essa transformação remove todos os acoplamentos das metades superior e inferior da função de onda transformada para primeira ordem em  $v_x$ . Douglas e Kroll sugeriram que uma separação adicional para ordens arbitrárias no potencial externo são possíveis com a aplicação repetida da transformação de enésima ordem

$$U_n = (1 + W_n^2)^{1/2} + W_n,$$

onde  $W_n$  é, novamente, um operador anti-Hermitiano linear no potencial externo. A se-



paração 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 energias mais baixas e, então, tratamento de ordem superior não afetariam substancialmente a descrição da estrutura eletrônica de valência. O bloco grande do Hamiltoniano de uma partícula que foi desacoplado para segunda ordem em  $v_x$  é dada por [126]

$$h_D'' = E_{\mathbf{p}}^+ + \varepsilon_1 + \frac{1}{2}([E_{\mathbf{p}}^+, W_1^2]_+ + W_1 E_{\mathbf{p}}^+ W_1) .$$

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

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} h_D'' + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}$$

que é conhecido como Hamiltoniano DK e extensivamente discutido e testado por Hess e colaboradores e por Kellö e colaboradores [44, 127, 128]. Funções de onda moleculares podem ser obtidas a partir do Hamiltoniano DK da mesma forma que são obtidas no caso não relativístico. Investigações de sistemas contendo átomos pesados por meio de métodos de estruturas eletrônicas DK têm dado resultados encorajadores quando comparados com resultados totalmente relativísticos [129].

# Capítulo 3

## Conjuntos de Funções de Base

### 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 deste 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.

Nesta seção, são apresentadas as funções de bases e bases mais encontradas na literatura. São discutidas as funções tipo Slater (*Slater-Type Orbital*, STO) e tipo Gaussianas (*Gaussian-Type Orbital*, GTO) bem como suas vantagens e desvantagens. É feita uma discussão a respeito do número de funções utilizadas para a representação dos orbitais atômicos. As funções de polarização e difusa, presentes em alguns conjuntos de bases, são discutidas devido a sua importância na descrição dos elétrons que participam efetivamente da ligação química. Inspirado nos métodos coordenada geradora (*Generator Coordinate*, GC) e HF, o método CGHF melhorado (*Improved GCHF*, IGCHF) é apresentado, pois tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases de STO e GTO para vários sistemas atômicos e moleculares.

## 3.2 Orbitais Hidrogenóides

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

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

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

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

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

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

## 3.3 Funções Tipo Slater

Apesar dos orbitais hidrogenóides constituírem uma excelente aproximação de um orbital em um sistema multieletrônico, a função radial (3.2) é complexa e cresce rapidamente com  $n$ . Slater em 1930 propôs uma forma analítica mais simples para a parte radial desses orbitais

$$R_n(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r} , \quad (3.3)$$

onde  $N$  é um constante de normalização. O parâmetro  $\zeta$  é o expoente orbital que é dado por

$$\zeta = \frac{Z - S}{n}, \quad (3.4)$$

onde  $Z$  é carga nuclear e  $S$  é uma constante de blindagem. Os expoentes  $\zeta$  são números positivos e determinam as características dos orbitais. Para  $\zeta > 1$ , tem-se uma representação aproximada dos orbitais contraídos, que são os orbitais cuja distribuição da densidade de probabilidade se encontra próxima ao núcleo. Para  $0 < \zeta < 1$ , tem-se uma representação dos orbitais difusos, onde a densidade de probabilidade é significativa para regiões afastadas do núcleo.

Ao fazer o produto da parte radial proposta por Slater com os harmônicos esféricos, obtém-se as STO

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \frac{(2\zeta)^{n+l/2}}{(2n!)^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (3.5)$$

As STO diferem dos orbitais hidrogenóides quanto ao número de nós, apresentam uma parte discreta  $(n, l, m)$  e uma parte contínua  $(r, \theta, \varphi)$ . A parte contínua não constitui um conjunto completo, já a parte discreta forma um conjunto completo. Estas funções não são mutuamente ortogonais, exceto quando duas STO possuem valores diferentes de  $l$ , devido aos harmônicos esféricos.

Cálculo atômico não relativístico que considera o núcleo puntiforme tem como solução uma função de onda total com a forma de um “bico” (*cusp*) na região do núcleo, uma vez que a energia potencial na origem vai para infinito e decai assintoticamente para zero de forma rápida. Como as STO também formam um “bico” na origem e decaem para zero com o aumento de  $r$ , verifica-se que STO são apropriadas para calcular propriedades físicas e químicas de átomos e, portanto, são frequentemente usadas em cálculos atômicos SCF. Porém, em cálculos moleculares SCF, integrais multicêntricas envolvendo STO são de difíceis soluções e em tais casos utilizam-se GTO.

### 3.4 Funções Tipo Gaussianas

As GTO são definidas como

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r^2} Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (3.6)$$

onde  $N$  é uma constante de normalização e  $\zeta$  é um parâmetro que pode ser determinado variacionalmente. As GTO apresentam certa deficiência na descrição de regiões próximas e afastadas do núcleo, portanto, faz-se necessário aumentar o número de GTO em relação ao número de STO para representar a função de um elétron precisamente. Apesar de serem necessárias mais GTO para alcançar a mesma precisão que STO em cálculos atômicos e moleculares, a maior rapidez dos cálculos de integrais multicêntricas envolvendo GTO compensa. Sabe-se que o produto de duas GTO de centros diferentes é equivalente a uma GTO centrada em um único ponto.

Como no processo SCF, o número de coeficientes da expansão contribui significativamente no tempo computacional, em geral utilizam GTO contraídas em cálculos moleculares, a saber

$$\chi_r = \sum_u d_{ur} g_u, \quad (3.7)$$

onde as Gaussianas centradas no mesmo átomo,  $g_u$ , tem as mesmas coordenadas, mas diferentes  $\zeta$ . Os coeficientes  $d_{ur}$  são determinados durante os cálculos. Em (3.7),  $\chi_r$  é chamada de GTO contraída (*Contracted GTO*, CGTO) e as  $g_u$  são as Gaussianas primitivas. Usando CGTO em vez de primitivas, reduz-se o número de coeficientes variacionais a serem determinados. Isto representa uma grande economia de tempo computacional com um pequeno prejuízo na precisão se os coeficientes de contração  $d_{ur}$  são escolhidos criteriosamente. Pode-se ainda escolher CGTO de modo a se assemelharem a qualquer função desejada, geralmente a STO, ou seja, em um conjunto de CGTO, os coeficientes de contração são ajustados de modo a representarem uma STO. Também, pode-se construir CGTO, a partir de conjuntos estendidos de GTO gerados em cálculos atômicos SCF e, então, usá-las em cálculos moleculares.

### 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 o Ne tem-se 5 funções para representar os orbitais  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ . 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 se 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, bases maiores foram propostas.

## 3.6 Conjuntos de Bases Dupla Zeta e Estendido

Como o conjunto de bases mínimo tem flexibilidade variacional limitada, uma alternativa é aumentar o número de funções de base. Pode-se representar cada orbital atômico ou molecular como uma combinação linear de duas funções de base e, assim, melhorar os resultados de algumas propriedades físicas e químicas de átomos e moléculas.

Para se obter resultados mais precisos para as energias atômicas, deve-se aumentar o tamanho do conjunto de bases, e qualquer conjunto de bases maior que o de qualidade dupla zeta é denominado base estendida. Essas bases podem descrever precisamente os orbitais, pois impõem menos restrições à localização dos elétrons no espaço, de modo que a precisão dos resultados obtidos pode compensar o aumento do tempo computacional. Como exemplo de uso de bases estendidas, destaca-se o famoso trabalho de Clementi e Roetti [130].

## 3.7 Bases de Valência

Bases de valência são aquelas formadas somente pelos orbitais da camada de valência de cada átomo que participa da formação da molécula. As bases de valência podem ser empregadas de forma conveniente em cálculos moleculares, uma vez que as camadas mais internas dos átomos são pouco afetadas na formação de moléculas. Os orbitais de valência são os maiores responsáveis pelas mudanças ocorridas nas funções moleculares em relação às funções atômicas.

## 3.8 Bases de Valência Separada

Como mencionado anteriormente os orbitais atômicos da camada interna contribuem pouco para as propriedades físicas e químicas associadas às ligações químicas. Portanto, em geral, descrevem-se esses orbitais por uma única função que é uma combinação linear de Gaussianas primitivas.

Para uma melhor descrição dos orbitais de valência, divide-se a região de cada orbital de valência em duas partes; a parte interna é descrita por uma Gaussiana contraída, enquanto a parte externa é descrita por uma ou mais Gaussianas primitivas. Os conjuntos de bases de valência separada mais conhecidos são: 4-31G, 6-21G, 6-31G e 6-311G. Por exemplo, a base 4-31G consiste de 2 funções para H e He, 9 funções para o Li até o Ne, 13 funções para o Na até o Ar,  $\dots$ , etc. A base 4-31G é formada por uma função contraída a partir de quatro primitivas que descreve os orbitais da camada interna, de uma função contraída a partir de três primitivas que descreve a parte interna dos orbitais de valência e de uma função primitiva que descreve a parte externa dos orbitais de valência. A interpretação dos demais conjuntos é análoga. Para a base 6-311G uma GTO primitiva foi acrescentada ao conjunto 6-31G para melhorar a descrição da parte externa dos orbitais de valência. Os expoentes orbitais e os coeficientes de contração destes conjuntos de bases são determinados a partir de cálculos SCF que minimizam a energia HF total do estado fundamental de um átomo.

## 3.9 Funções de Polarização

A adição de funções de polarização a um conjunto de bases atômico permite uma melhor descrição dos elétrons nos orbitais, uma vez que através dessas funções consegue-se uma descrição das deformações sofridas pelos orbitais atômicos que participam de uma ligação química.

O orbital atômico (ou molecular) é a região do espaço em que está concentrada a maior densidade de probabilidade de encontrar elétron, porém existe certa probabilidade eletrônica em cada ponto do espaço, sendo que para regiões afastadas do núcleo a densidade de probabilidade de encontrar o elétron é pequena. Mesmo para átomos no estado fundamental, orbitais desocupados possuem densidade de probabilidade eletrônica dife-

rente de zero.

Com o objetivo de aumentar a precisão dos resultados obtidos em cálculos moleculares, devem-se adicionar funções que representem alguns desses orbitais (orbitais de estados excitados), chamadas funções de polarização. Quando se pretende realizar cálculos moleculares, recomenda-se adicionar funções de polarização às bases atômicas previamente otimizadas. Com essas funções adicionadas à base, podem-se obter bons resultados de propriedades física e química, a saber: energia de dissociação, momentos dipolares, etc.

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

### 3.10 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 tem característica difusa, ou seja, possuem regiões de densidades eletrônicas significativas afastadas do núcleo.

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

Nosso conjunto de bases ADZP para Pt [87], que inclui funções difusas, foi utilizado para calcular propriedades elétricas de algumas moléculas.



### 3.11 Conjuntos de Bases Igualmente e Bem Temperados

Em 1967, Cade e Huo [131] mostraram que é preferível melhorar uma base pela adição de funções extras que pela otimização de expoentes. O conceito de base igualmente temperada foi proposto por Ruedenberg e colaboradores [132], o qual consiste de uma função exponencial pura multiplicada por uma função harmônica esférica sólida. Portanto, uma função de base igualmente temperada é definida como

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

onde  $N_l(\zeta_k)$  é uma constante de normalização,  $p = 1$  para um STO e  $p = 2$  para um GTO. O nome “igualmente temperada” provém da fórmula utilizada na determinação dos expoentes

$$\zeta_k = \alpha\beta^{k-1} \quad , \quad k = 1, 2, 3, \dots, K \quad , \quad (3.8)$$

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

A Eq. (3.8) foi originalmente proposta por Reeves [133] e extensivamente utilizada por Ruedenberg e colaboradores [132] e Raffenetti e Ruedenberg [134] em cálculos atômicos e moleculares. As principais vantagens da utilização de bases igualmente temperadas são [135]:

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

Posteriormente, propôs-se a construção de conjunto de bases universal igualmente temperado com o objetivo de transferir integrais de um cálculo molecular para outro. Este tipo de conjunto foi introduzido por Silver e colaboradores [136], que geraram bases para todos os átomos de H até Sr.

As bases bem temperadas surgiram quando Huzinaga e Klobukowski [137], com o propósito de obter uma melhor precisão com um conjunto de bases menor que um conjunto igualmente temperado, propuseram uma generalização da Eq. (3.8),

$$\zeta_k = \alpha\beta^{k-1} \left[ 1 + \gamma \left( \frac{\alpha}{k} \right)^\delta \right], \quad k = 1, 2, 3, \dots, K, \quad (3.9)$$

onde  $\delta > 0$  e  $\beta \neq 1$ . Os parâmetros  $\gamma$  e  $\delta$  controlam os desvios dos  $\zeta_k$  da série geométrica, principalmente para os últimos termos da série. Na fórmula acima  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  são quatro parâmetros a serem otimizados através de um cálculo SCF para cada átomo individualmente, isto é, para cada átomo um único conjunto de expoentes é compartilhado pelas simetrias  $s$ ,  $p$ ,  $d$  e  $f$ . Bases geradas com a fórmula da Eq. (3.9) passaram a se chamar bem temperadas.

Huzinaga e colaboradores [137] utilizaram a Eq. (3.9) em vários sistemas atômicos e esses cálculos indicaram que bases bem temperadas evitam problemas de dependência linear e rapidamente convergem para o mínimo de energia. Partridge [138,139] desenvolveu conjunto de bases GTO totalmente otimizadas para átomos do segundo e terceiro períodos da Tabela Periódica e para alguns íons.

## 3.12 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado

Mohallem e colaboradores [140] desenvolveram o método GCHF, que tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases GTO e STO para vários sistemas atômicos e moléculas [140–146].

Uma modificação no método GCHF, introduzida por Jorge e de Castro [147], resultou em melhoramento da energia HF atômica sem adição de novas funções de base. Nessa aproximação, o novo espaço da coordenadora geradora,  $\Omega_k$ , é discretizado para cada

simetria  $s$ ,  $p$ ,  $d$  e  $f$  em três sequências aritméticas independentes,

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{\min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, 2, \dots, I \\ \Omega'_{\min} + (k-1)\Delta\Omega', & k = I+1, I+2, \dots, L \\ \Omega''_{\min} + (k-1)\Delta\Omega'', & k = L+1, L+2, \dots, K \end{cases} \quad (3.10)$$

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. (3.10) é três vezes maior que aquele do método GCHF original. Jorge e de Castro [147] denominaram os conjuntos de bases gerados pelo método IGCHF de triplamente otimizados.

Devemos observar que o uso da Eq. (3.10) faz com que uma malha de pontos de discretização  $\{\Omega_k\}$  não seja mais igualmente espaçada, visto que agora usam-se três sequências aritméticas independentes para gerar os expoentes das funções de base de cada simetria.

# Capítulo 4

## Conjuntos de Bases Gaussianas de Qualidade Quádrupla Zeta de Valência para os Átomos K–Kr: Aplicação em Cálculos CCSD(T) de Propriedades Atômica e Molecular

### 4.1 Introdução

Conjuntos de bases para todos elétrons QZP e QZP-DKH para todos elementos do quarto período foram gerados [85]. Usando o procedimento CCSD(T)/QZP-DKH, cálculos de propriedades espectroscópicas de vários compostos foram realizados. Após correções devido CV, spin-órbita e ZPVE, nossos valores foram comparados com dados teóricos e experimentais relatados na literatura.

### 4.2 Construção dos Conjuntos de Bases

#### 4.2.1 Conjunto de Bases Quádrupla Zeta de Valência para K–Kr

O conjunto de bases QZ para os elementos K–Kr foi obtido de modo similar àquele empregado previamente para construir o conjunto QZ para H–Ar [34].

Antes de descrever o procedimento usado para obter os parâmetros do conjunto de bases, é necessário discutir os orbitais atômicos de valência do quarto período da Tabela Periódica. As camadas internas para K–Kr são  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ , e  $3p$ . Para o potássio e o cálcio, apenas o orbital  $4s$  está ocupado no estado fundamental atômico. Contudo, como já é sabido para os elementos lítio, berílio, sódio e magnésio, os orbitais  $p$  desempenham

um papel importante nas propriedades químicas desses elementos. Assim, escolhemos classificar o orbital  $p$  como sendo de valência. Para os metais de transição do escândio ao zinco e os átomos do grupo principal do quarto período, do gálio ao criptônio, por outro lado, os orbitais  $3d$  estão ocupados no estado fundamental atômico e, claramente, devem ser tratados como orbitais de valência. Eles foram incorporados no conjunto de bases. Isto está de acordo com o conjunto de bases 6-31G para Sc–Kr construído por Rassolov e colaboradores [148, 149], onde o espaço de valência escolhido também foi  $4s$ ,  $4p$  e  $3d$ . Além disso, Ahlrichs e colaboradores, na geração dos conjuntos não relativísticos tripla e quádrupla zeta de valência [11] para os elementos do Ga ao Kr, aumentaram a flexibilidade dos orbitais atômicos  $3d$  com o propósito de descrever vários estados de oxidação. Finalmente, para Sc–Zn, enquanto alguma valência pode ser descrita usando apenas funções  $4s$  e  $3d$ , aparentemente funções  $4p$  também são necessárias, particularmente para números de coordenação altos. Portanto, mantemos as funções  $4p$  para todos os átomos no intervalo Sc–Zn.

As energias HF totais de estados selecionados foram minimizadas usando duas subrotinas desenvolvidas por nosso grupo de pesquisa e incluídas no programa ATOM-SCF [150]. Uma contém o método de IGCHF [147, 151] e a outra otimiza cada expoente das simetrias  $s$ ,  $p$  e  $d$ . Esse programa usa o procedimento SCF restrito de camada aberta (*Restricted Open-Shell Self-Consistent Field*, RO-SCF). Para os átomos do quarto período, K–Kr, todos os expoentes dos orbitais internos e de valência foram otimizados para produzir a energia ROHF mais baixa para o estado fundamental, ou seja, K ( $^2S$ ), Ca ( $^1S$ ), Sc ( $^2D$ ), Ti ( $^3F$ ), V ( $^4F$ ), Cr ( $^7S$ ), Mn ( $^6S$ ), Fe ( $^5D$ ), Co ( $^4F$ ), Ni ( $^3F$ ), Cu ( $^2S$ ), Zn ( $^1S$ ), Ga ( $^2P$ ), Ge ( $^3P$ ), As ( $^4S$ ), Se ( $^3P$ ), Br ( $^2P$ ) e Kr ( $^1S$ ).

Então, para cada elemento, testes foram realizados usando o programa ATOM-SCF para encontrar o esquema de contração segmentado que conduza à menor perda da energia HF total quando comparada com o resultado do conjunto não contraído correspondente. Para os conjuntos QZ gerados neste trabalho, os esquemas de contração segmentados são [85]:

$$(a) \text{ K e Ca : } (17s12p) \rightarrow [10s5p],$$

$$(b) \text{ Sc–Zn : } (17s12p7d) \rightarrow [10s5p4d],$$

$$(c) \text{ Ga–Kr : } (17s14p7d) \rightarrow [10s7p4d].$$

Dos esquemas de contração acima, fica claro que as funções de base correspondentes ao orbital atômico  $4p$  para K–Zn não podem ser determinadas desse modo, pois esses orbitais estão desocupados em todos os estados atômicos considerados. Por isso, os expoentes dessas funções foram otimizados juntamente com os expoentes das funções de polarização.

### 4.2.2 Funções de Polarização para K–Kr

O conjunto QZP é obtido da representação QZ acima pela adição de funções com momento angular mais alto que aqueles requeridos para descrever o átomo no estado fundamental. Então, foram adicionadas as funções  $3d$ ,  $2f$  e  $1g$  para o potássio e o cálcio e  $3f$ ,  $2g$  e  $1h$  para os elementos Sc–Kr. Os expoentes radiais associados às funções de polarização de cada átomo foram determinados usando o critério de energia ROMP2 mínima. Nossos cálculos foram realizados usando a aproximação de caroço congelado para a correlação eletrônica (as camadas internas para os elementos K–Kr são  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$  e  $3p$ ) e o programa Gaussian 09 [152].

Um tratamento especial foi necessário para o potássio, pois na aproximação de caroço congelado não há correlação eletrônica no estado fundamental. Os expoentes  $3d$ ,  $2f$  e  $1g$  foram determinados pela otimização da energia ROMP2 da molécula  $K_2$  ( $r_e = 3,9051 \text{ \AA}$ ).

Finalmente, dois expoentes GTO para descrever o orbital de valência  $4p$  (para K–Zn) foram otimizados simultaneamente com as funções de polarização ao nível ROMP2, de modo a gerar conjuntos de bases apropriados para uso em cálculos correlacionados. Os valores dos expoentes das funções de valência mais externas são os expoentes  $4p$  obtidos a partir desse processo.

Deve-se mencionar aqui que o conjunto QZP [85],  $[10s7p3d2f1g]$  para o K e o Ca e  $[10s7p4d3f2g1h]$  para Sc–Kr, devem ser usados juntamente com as representações QZP correspondentes para os elementos dos períodos anteriores (H–Ar).

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

Para reotimizar os coeficientes de contração do conjunto de bases QZP, desenvolvemos uma subrotina para otimizar coeficientes de contração e que foi acoplada ao código Gaussian 09 [152]. Nesses cálculos usamos o Hamiltoniano DKH relativístico de segunda ordem (*Second Order Douglas-Kroll-Hess Approximation*, DKH2) [127] tal como implementado

no programa Gaussian 09.

A função de onda obtida usando o Hamiltoniano DKH, ou qualquer outro relativístico, terá um comportamento radial diferente da função de onda obtida com o Hamiltoniano de Schrödinger [44]. Essa diferença pode ter um efeito profundo nos resultados calculados quando conjuntos de bases contraídos não relativísticos são usados [46]. Como conjuntos contraídos não têm flexibilidade suficiente na região do caroço para acomodar mudanças radiais consideráveis na função de onda, cálculos DKH usando conjuntos contraídos não relativísticos produzirão resultados pobres (ver Ref. [46]).

Com isso em mente, desenvolvemos o conjunto de bases QZP-DKH contraído para K–Kr, que incorpora mudanças radiais na função de onda devido à contração e expansão relativísticas dos orbitais do caroço e de valência, respectivamente. Os expoentes são os mesmos do conjunto QZP não relativísticos. Usamos o mesmo esquema de contração do conjunto de bases original, isto é, apenas os coeficientes de contração foram reotimizados usando o critério de energia do estado fundamental DKH2 mínima (a estabilidade variacional deste Hamiltoniano para todos os elementos conhecidos foi demonstrada por Brummelhuis e colaboradores [153]). Doravante, esse conjunto será denominado QZP-DKH.

### 4.3 Resultados e Discussão

Todos os cálculos moleculares foram realizados com o programa Gaussian 09. Como os efeitos relativísticos são cruciais para a obtenção de resultados precisos para os elementos do quarto período, foi usada somente a família XZP-DKH de conjuntos de bases correlacionados para todos elétrons em combinação com a função de onda CCSD(T). Os conjuntos XZP-DKH contêm os coeficientes de contração modificados e foram projetados para serem usados com o Hamiltoniano DKH.

Nos cálculos CCSD(T) não foi incluída a correção de energia de correlação total, mas apenas a parte referente aos orbitais atômicos de valência. Essa aproximação de caroço congelado para a correlação eletrônica reduz significativamente o tempo computacional (principalmente para moléculas contendo elementos do terceiro período em diante) quando métodos de alta precisão [CCSD(T)] juntamente com bases extensas (QZP) são usados. O efeito spin-órbita não foi incluído por estar além do escopo deste trabalho.

Para qualquer composto estudado, cada modelo [CCSD(T)/conjunto de bases] foi usado para determinar a geometria de equilíbrio e, então, a energia de dissociação e a frequência vibracional harmônica foram calculadas.

### 4.3.1 Energia de Ionização Atômica

Na Tabela 4.1, as energias de ionização CCSD(T) relativísticas [85] juntamente com dados experimentais para alguns átomos do quarto período são mostradas. As energias de ionização QZP-DKH são subestimadas quando comparadas com dados experimentais relatados na literatura [18, 19, 154]. Para a maioria dos elementos, o efeito spin-órbita foi removido dos resultados experimentais usando as separações de estrutura fina experimentais mas, em alguns casos, dados experimentais *J-averaged* foram usados. No todo, os desvios absolutos médios (*Mean Absolute Deviation* – MAD) CCSD(T)/DZP-DKH, TZP-DKH e QZP-DKH em relação às energias de ionização experimentais são (em eV) 0,633, 0,457, e 0,1686, respectivamente.

**Tabela 4.1:** Energia de ionização (em eV) usando CCSD(T) em combinação com os conjuntos de bases XZP-DKH.

	DZP-DKH <sup>a</sup>	TZP-DKH <sup>a</sup>	QZP-DKH <sup>b</sup>	Expt. <sup>c</sup>
Ca ( <sup>1</sup> S) → Ca <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> S)	5,883	5,903	5,8959	6,1132
Sc ( <sup>2</sup> D) → Sc <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> D)	6,290	6,203	6,3889	6,5619
Ti ( <sup>3</sup> F) → Ti <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> F)	6,530	6,598	6,6547	6,8285
Mn ( <sup>6</sup> S) → Mn <sup>+</sup> ( <sup>7</sup> S)	7,020	6,964	7,3533	7,4339
Fe ( <sup>5</sup> D) → Fe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> D)	9,686	7,085	7,7908	7,9040
Cu ( <sup>2</sup> S) → Cu <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> S)	6,957	7,342	7,5547	7,7262
Zn ( <sup>1</sup> S) → Zn <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> S)	8,866	9,013	9,2494	9,3940
Ge ( <sup>3</sup> P) → Ge <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P)	7,276	7,444	7,7628	7,9255
As ( <sup>4</sup> S) → As <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P)	9,372	9,505	9,8207	10,0074
Kr ( <sup>1</sup> S) → Kr <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P)	13,468	13,491	13,9595	14,2216
MAD <sup>d</sup>	0,633	0,457	0,1686	–

<sup>a</sup>Investigação presente, conjunto de bases gerado na Ref. [47].

<sup>b</sup>Investigação presente, conjunto de bases gerado neste trabalho.

<sup>c</sup>Refs. [18, 19, 154]. Para a maioria dos átomos, o efeito spin-órbita foi removido usando a separação de estrutura fina experimental mas, em alguns casos, foram usados dados experimentais *J-averaged*.

<sup>d</sup>Desvio absoluto médio em relação aos valores experimentais.



Como esperado, existe uma redução sistemática dos MAD com o aumento do tamanho do conjunto de bases, mas indo de TZP-DKH para QZP-DKH a redução ainda é grande, indicando que faz-se necessário o uso de pelo menos um conjunto de qualidade quádrupla zeta para obter energias de ionização atômicas precisas. Conjuntos de qualidade mais alta certamente melhorariam a concordância entre teoria e experimento. Mesmo sabendo que a correlação do caroço externo ( $3s3p$  para os elementos K–Kr) é menor que o erro de truncamento do conjunto de bases, ela não pode ser desprezada em cálculos de energia de ionização atômica (cf. Refs. [19, 29, 30]). Um estudo sistemático para incluir a correção CV para a correlação eletrônica aos conjuntos XZP e XZP-DKH ( $X = D, T$  e  $Q$ ) para os elementos do Li ao Xe está em andamento no nosso grupo de pesquisa.

### 4.3.2 Constantes Espectroscópicas

As convergências das constantes espectroscópicas CCSD(T) para os estados fundamentais eletrônicos de algumas moléculas contendo pelo menos um elemento do quarto período com respeito à sequência hierárquica de conjuntos de bases XZP-DKH ( $X = D, T$  e  $Q$ ) estão demonstradas na Tabela 4.2 [85].  $D_0$  é a diferença entre a soma das energias dos átomos separados e a energia molecular, e difere da energia de dissociação de equilíbrio apenas pela ZPVE.

Um exame da Tabela 4.2 mostra algumas tendências gerais. O presente estudo indica claramente que os valores calculados de  $r_e$ ,  $\omega_e$  e  $D_0$  podem exibir uma significativa dependência do conjunto de bases, sendo que as maiores diferenças entre resultados obtidos com conjuntos adjacentes ocorrem para DZP-DKH e TZP-DKH. Isso não é surpresa pois, como relatado previamente na literatura, qualquer conjunto de bases de qualidade DZ não funciona bem com o método CCSD(T). Com exceção de uns poucos casos, pode-se verificar que os resultados CCSD(T) aumentam ou diminuem monotonicamente com o aumento do tamanho do conjunto de bases. Isso indica que para uma dada propriedade os resultados estão convergindo para um valor limite. Além disso, como em geral as diferenças entre resultados de constantes espectroscópicas TZP-DKH e QZP-DKH não são muito pequenas, consideramos que a convergência ainda não foi atingida mesmo ao nível QZP-DKH e que faz-se necessário usar conjuntos maiores (5Z, 6Z, etc.) para estimar limites de CBS confiáveis.

**Tabela 4.2:** Parâmetros geométricos ( $r_e$  em Å e  $\theta_e$  em graus), frequência vibracional harmônica ( $\omega_e$  em  $\text{cm}^{-1}$ ) e energia de dissociação ( $D_0$  em kJ/mol) para os estados fundamentais de algumas moléculas.

		DZP-DKH <sup>a</sup>	TZP-DKH <sup>a</sup>	QZP-DKH <sup>b</sup>
KF ( $^1\Sigma^+$ )	$r_e$	2,3129	2,2706	2,2680
	$\omega_e$	412,63	422,53	415,34
	$D_0$	396,7	443,3	465,5
KBr ( $^1\Sigma^+$ )	$r_e$	2,9796	2,9907	2,9615
	$\omega_e$	217	210	235
	$D_0$	310,8	322,5	360,0
ZnH ( $^2\Sigma^+$ )	$r_e$	1,5949	1,5709	1,5813
	$\omega_e$	1620,4	1542,0	1634,6
	$D_0$	76,6	85,4	84,0
GaCl ( $^1\Sigma^+$ )	$r_e$	2,2063	2,2406	2,2061
	$\omega_e$	365,49	331,73	366,28
	$D_0$	438	456	469
AsH <sub>2</sub> ( $^2B_1$ )	$r_e$	1,511	1,499	1,475
	$\theta_e$	91,3	90,3	90,6
	$D_0$	512,3	564,7	569,4
BrF ( $^1\Sigma^+$ )	$r_e$	1,8359	1,7660	1,7616
	$\omega_e$	560	640,24	667,37
	$D_0$	171,3	221,7	263,2

<sup>a</sup>Investigação presente, conjuntos de bases gerados na Ref. [47].

<sup>b</sup>Investigação presente, conjuntos de bases gerados na Ref. [47] e neste trabalho (elementos do quarto período).

Uma seleção de valores de  $r_e$ ,  $\omega_e$  e  $D_0$  teóricos e experimentais [18,30,155,156] para os compostos TiH, MnH, CuH, Cu<sub>2</sub>, BrO, Ga<sub>2</sub>, Ge<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>, Se<sub>2</sub> e Br<sub>2</sub> é mostrada na Tabela 4.3 [85]. Dentre os numerosos trabalhos teóricos sobre propriedades espectroscópicas dessas moléculas, poucos apresentam cálculos de alto nível. Antes de comparar os resultados CCSD(T)/QZP-DKH com valores experimentais é necessário fazer algumas correções: *i*) Os valores experimentais foram ajustados pela separação spin-órbita conhecida nos átomos [154], uma vez que os resultados *ab initio* exibidos na Tabela 4.3 não incluem o acoplamento spin-órbita. *ii*) Nossos resultados baseam-se na teoria CCSD(T) de caroço congelado e, portanto, correções CV foram levadas em conta quando disponíveis.

Os hidretos foram escolhidos porque são relativamente bem descritos por métodos de determinante único.

**Tabela 4.3:** Comprimento de ligação ( $r_e$  em Å), frequência vibracional harmônica ( $\omega_e$  em  $\text{cm}^{-1}$ ) e energia de dissociação ( $D_0$  em  $\text{kJ/mol}$ ) teórico e experimental para o estado fundamental de algumas moléculas diatômicas. A separação spin-órbita foi removida das energias de dissociação experimental e ANO.

	TiH ( $^4\Phi$ )	MnH ( $^7\Sigma$ )	CuH ( $^1\sigma^+$ )	Cu <sub>2</sub> ( $^1\Sigma_g^+$ )	BrO ( $^2\Pi$ )	Ge <sub>2</sub> ( $^3\Pi_u$ )	Ge <sub>2</sub> ( $^3\Sigma_g^-$ )	As <sub>2</sub> ( $^1\Sigma_g^+$ )	Se <sub>2</sub> ( $^3\Sigma_g^-$ )	Br <sub>2</sub> ( $^1\Sigma_g^+$ )
QZP-DKH <sup>a</sup>										
$r_e$	1,8047	1,7281	1,4470	2,2266	1,7146	2,6519	2,4099	2,1242	2,1660	2,2680
$\Delta r_{CV}^b$	-0,0344	-0,0091	0,0014	0,0002	-0,0043	-0,0734	-0,0362	-0,0237	-0,0158	-0,0127
$r_e + \Delta r_{CV}$	1,7703	1,7190	1,4484	2,2268	1,7103	2,5785	2,3737	2,1005	2,1502	2,2553
$\omega_e$	1496,9	1571,61	1969,96	260,96	710,2	174,84	283,94	424,35	405,52	344,89
$\Delta\omega_{CV}^b$	31,8	7,8	-3,5	0,5	3,6	6,2	6,2	9,5	4,8	3,4
$\omega_e + \Delta\omega_{CV}$	1528,7	1579,41	1966,46	261,46	713,8	181,04	290,14	433,85	410,32	348,29
$D_0$	222,2	153,1	260,95	183,27	244,3	115,45	260,90	332,42	337,97	214,06
$\Delta E_{CV}^b$	2,0	-2,6	-1,38	-1,04	-0,2	5,02	6,27	9,62	4,18	0,84
$D_0 + \Delta E_{CV}$	224,2	150,5	259,57	182,23	244,1	120,47	267,17	342,04	342,15	214,90
Valores	1,7742 <sup>c</sup>	1,7281 <sup>c</sup>	1,4594 <sup>c</sup>	2,216 <sup>c</sup>	1,7153 <sup>d</sup>	2,6510 <sup>e</sup>	2,3626 <sup>e</sup>	2,0947 <sup>e</sup>	2,1593 <sup>e</sup>	2,2782 <sup>e</sup>
teóricos						2,697 <sup>f</sup>	2,362 <sup>f</sup>	2,133 <sup>f</sup>	2,180 <sup>f</sup>	2,298 <sup>f</sup>
prévios	1551,3 <sup>c</sup>	1554,6 <sup>c</sup>	1945,2 <sup>c</sup>	269,6 <sup>c</sup>	735,8 <sup>d</sup>	173,3 <sup>e</sup>	291,0 <sup>e</sup>	438,4 <sup>e</sup>	393,6 <sup>e</sup>	329,5 <sup>e</sup>
	198,1 <sup>c</sup>	150,0 <sup>c</sup>	258,53 <sup>c</sup>	192,4 <sup>c</sup>	237,5 <sup>d</sup>	191 <sup>f</sup>	287 <sup>f</sup>	413 <sup>f</sup>	384 <sup>f</sup>	317 <sup>f</sup>
$D_0$	198,1 <sup>c</sup>	150,0 <sup>c</sup>	258,53 <sup>c</sup>	192,4 <sup>c</sup>	237,5 <sup>d</sup>	129,22 <sup>e</sup>	276,01 <sup>e</sup>	376,38 <sup>e</sup>	341,25 <sup>e</sup>	213,70 <sup>e</sup>
Experimental <sup>g</sup>	1,779	1,7308	1,4626	2,2193	1,7172	—	2,368	2,103	2,1662	2,2810
$r_e$										
$\omega_e$	—	1546,85	1940,77	266,46	732,9	178,2	287,9	429,6	386,6	325,3
$D_0$	200,7±8,8	122,5±18,4	251±16	198,85±2,38	252,5	120,86±7,10	283,12±7,10	378,89	351,29	219,14

<sup>a</sup>Investigação presente, conjuntos de bases gerados na Ref. [47] e neste trabalho (elementos do quarto período). Nos cálculos CCSD(T), a aproximação de carço congelado foi usada.

<sup>b</sup>Correções carço-valência (em  $\text{kJ/mol}$ ) das Refs. [18, 155, 156].

<sup>c</sup>Resultados CBS(val+rel+CV2) da Ref. [18]. A correlação carço-valência e efeitos relativísticos escalares foram adicionados aos valores CCSD(T) dos limites CBS.

<sup>d</sup>Resultados CBS(val+rel+CV2) da Ref. [155]. A correlação carço-valência e efeitos relativísticos escalares foram adicionados aos valores CCSD(T) dos limites CBS.

<sup>e</sup>Conjunto de bases awCV5Z-DK gerado na Ref. [156]. Nos cálculos CCSD(T) as correções carço-valência foram consideradas.

<sup>f</sup>Conjunto de bases ANO gerado na Ref. [30]. Nos cálculos CASSCF/CASPT2, as correções carço-valência foram consideradas.

<sup>g</sup>Valores experimentais citados nas Refs. [18, 155, 156].

No caso do TiH, deve-se notar que, ao nível QZP-DKH, o comprimento de ligação e a energia de dissociação CCSD(T) são maiores que os valores experimentais em mais de 0,02 Å e 20 kJ/mol, respectivamente. No limite CBS, o efeito da correlação CV foi estimado [18] e verifica-se que este diminui o valor de  $r_e$  em 0,0344 Å e aumenta a frequência harmônica em 31,8 cm<sup>-1</sup>. A energia de dissociação, entretanto, é aumentada em apenas 2,0 kJ/mol. Os resultados CCSD(T)/QZP-DKH+CV correlacionados finais estão em concordância satisfatória com os dados experimentais, sendo o valor  $r_e$  *ab initio* ligeiramente menor que o experimental, enquanto que o valor de  $D_0$  superestima o experimento por cerca de 10%. Considerando as barras de incerteza da energia de dissociação experimental, a diferença pode reduzir a 7%. Nossos resultados corrigidos para TiH podem ser comparados diretamente com os resultados DK-CCSD(T)/CBS(val+rel+CV2) de Balabanov e Peterson [18] usando seus conjuntos de bases cc-pVnZ (n = T, Q, 5). Exceto por  $D_0$ , onde uma grande diferença é encontrada (26,1 kJ/mol), todos os outros resultados são quase idênticos.

Para MnH, as trocas em  $r_e$  e  $\omega_e$  com a correlação CV [18] são cerca de 4 vezes menores que aquelas obtidas para o TiH, enquanto que o efeito CV em  $D_0$  tem o sinal oposto mas a magnitude é similar. Os resultados finais CCSD(T)/QZP-DKH+CV para MnH estão em boa concordância com os dados experimentais para  $r_e$  e  $\omega_e$ , mas o valor de  $D_0$  está bem acima do resultado experimental, mesmo considerando a grande barra de erro desse último. Balabanov e Peterson [18] acreditam que a energia de dissociação experimental deveria ser reavaliada em virtude da precisão esperada de seu resultado. Nosso resultado adiciona credibilidade a essa afirmativa. Além disso, deve-se enfatizar a boa concordância entre os resultados  $r_e$  e  $\omega_e$  obtidos por meio das duas abordagens teóricas.

Por outro lado, para o CuH, os efeitos da correlação CV [18] são quase desprezíveis, como é normalmente suposto para metais de transição do final do período. Novamente, os valores correlacionados CCSD(T)/QZP-DKH+CV finais estão em boa concordância com o experimento, com o comprimento de ligação sendo subestimado em torno de 0,01 Å e a frequência harmônica diferindo apenas em +26 cm<sup>-1</sup>. O valor calculado de  $D_0$  está bem dentro da barra de erro experimental. A concordância melhora quando nossos valores são comparados com os resultados DK-CCSD(T)/CBS(val+rel+CV2) correspondentes.

Como para o CuH, a correlação CV [18] para o dímero Cu<sub>2</sub> tem um efeito des-

prezível. O comprimento de ligação e a frequência harmônica CCSD(T)/QZP-DKH+CV concordam muito bem com os valores experimentais precisos, mas os erros remanescentes,  $0,007 \text{ \AA}$  em  $r_e$  e  $5 \text{ cm}^{-1}$  em  $\omega_e$ , são devidos, presumivelmente, a efeitos de correlação de ordem mais alta desconsiderados pelo método CCSD(T). Essa observação também é válida quando comparamos nossos resultados com os valores DK-CCSD(T)/CBS(val+rel+CV2). Por outro lado, para  $D_0$  nosso valor é subestimado em torno de 7,8% e 5,5% quando comparado, respectivamente, com os dados experimental e teórico [18]. Resultado semelhante foi encontrado para o TiH. Considerando que na Ref. [18] as constantes espectroscópicas foram determinadas por um tratamento diferente (análise de Dunham usando coeficientes polinomiais ajustados), pode-se dizer que por estarem em boa concordância com os valores obtidos neste trabalho dão credibilidade a eles.

Para o BrO, a correlação CV [155] tem um impacto brando na energia de dissociação mas produz um encurtamento do comprimento de ligação relativamente grande. Em uma comparação com dados experimentais, a aproximação CCSD(T)/QZP-DKH+CV produz resultados tão bons quanto àqueles obtidos com DK-CCSD(T)/CBS(val+rel+CV2) [155].

Propriedades espectroscópicas calculadas para as moléculas diatômicas do grupo principal do quarto período são mostradas na Tabela 4.3. Para todos os dímeros, as magnitudes da correlação CV [156] indicam que esse efeito deve ser adicionado aos resultados  $r_e$ ,  $\omega_e$  e  $D_0$  QZP-DKH. Para esses compostos, DeYonker e colaboradores clamam terem relatado resultados de referência [156], uma vez que um nível de teoria altamente preciso [CCSD(T)/awCV5Z-DK] foi utilizado nos cálculos.

A estrutura eletrônica do dímero de gálio é bem conhecida tanto teórica quanto experimentalmente [30, 156] como tendo o termo  $^3\Pi_u$  para o estado fundamental. Um valor experimental estimado de  $D_0$  sem acoplamento spin-órbita, de  $120,86 \pm 7,10 \text{ kJ/mol}$ , foi reportado na Ref. [156]. O valor CCSD(T)/QZP-DKH+CV é  $120,47 \text{ kJ/mol}$ , o qual certamente encontra-se dentro da barra de erro experimental. Nosso valor de  $D_0$  é  $8,75 \text{ kJ/mol}$  menor que o valor CCSD(T)/awCV5Z-DK [156]. Apesar de não existir informação disponível sobre a distância de ligação, o valor QZP-DKH+CV é menor que o valor  $r_e$  de DeYonker e colaboradores [156]. A frequência harmônica QZP-DKH+CV é apenas  $2,8 \text{ cm}^{-1}$  maior que o melhor valor experimental.

Apesar de o termo do estado fundamental do  $\text{Ge}_2$  estar bem estabelecido como  $^3\Sigma_g^-$ ,

esse dímero tem sido historicamente uma molécula difícil de estudar experimentalmente (devido à grande abundância de suas várias formas de isótopos) e teoricamente (devido a um estado ligado  $^3\Pi$  muito baixo). Na Tabela 4.3 estão mostradas as propriedades espectroscópicas de  $\text{Ge}_2(^3\Sigma_g^-)$  obtidas usando o conjunto de bases QZP-DKH. Como para o estado fundamental do  $\text{Ga}_2$ , a inclusão da correlação CV [156] contrai significativamente o comprimento de ligação e aumenta a frequência harmônica. A contração do comprimento de ligação é benéfica uma vez que a geometria ao nível quádrupla zeta está agora a 0,006 Å do valor  $r_e$  experimental. A frequência harmônica QZP-DKH+CV está em boa concordância com o valor experimental, ultrapassando-o ligeiramente em  $2,2 \text{ cm}^{-1}$ . O valor experimental de  $D_0$  sem o acoplamento spin-órbita ( $283,12 \pm 7,10 \text{ kJ/mol}$ ) compara bem com nosso resultado  $D_0 + \Delta E_{CV}$  ( $267,17 \text{ kJ/mol}$ ), principalmente se considerarmos a barra de erro experimental. A concordância entre os valores QZP-DKH+CV e awCV5Z-DK para  $r_e$ ,  $\omega_e$  e  $D_0$  é muito boa.

A configuração  $^1\Sigma_g^+$  do estado fundamental do dímero de arsênio é camada fechada. Nossos resultados QZP-DKH com caroço congelado estão apresentados na Tabela 4.3. A adição da correlação CV [156] contrai o comprimento de ligação em 0,0237 Å, fazendo com que este fique mais próximo do valor experimental. Curiosamente, a frequência harmônica de valência está a  $5 \text{ cm}^{-1}$  do valor experimental, enquanto o grande deslocamento CV de  $+9,5 \text{ cm}^{-1}$  [156] reduz levemente o desvio do valor experimental. O erro remanescente é devido, presumivelmente, a erros intrínsecos do método CCSD(T). Cálculo teórico da energia de dissociação do  $\text{As}_2$  não é complicado por efeitos do acoplamento spin-órbita no átomo ou na molécula, e nosso valor  $D_0$  QZP-DKH é mais baixo que o experimental ( $378,89 \text{ kJ/mol}$ ) em  $46,47 \text{ kJ/mol}$ . A inclusão da correlação CV aumenta nosso valor em  $9,62 \text{ kJ/mol}$ , o que melhora a concordância com o valor experimental, mas ainda não é o suficiente para produzir um valor satisfatório para a energia de ligação. Portanto, a energia de dissociação desse dímero merece maior atenção, incluindo cálculos de funções energia potencial próximo ao equilíbrio e o uso de um programa apropriado para derivar as constantes espectroscópicas. É importante mencionar também que, exceto para  $D_0$ , a concordância entre nossos valores de  $r_e$  e  $\omega_e$  corrigidos e os valores de referência correspondentes [156] é excelente.

A molécula  $\text{Se}_2$ , extensivamente estudada na fase gasosa, é conhecida ter um estado

fundamental  $^3\Sigma_g^-$ . Curiosamente, a geometria e a frequência harmônica QZP-DKH diferem, respectivamente, dos dados experimentais em 0,0002 Å e 18,9  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que a adição dos deslocamentos CV [156] de -0,0158 Å e +4,8  $\text{cm}^{-1}$  aumentam os desvios. A energia de dissociação experimental, após “corrigida” para efeitos spin-órbita, é estimada ser 351,29 kJ/mol. Com a correção CV [156], nosso valor é 342,15 kJ/mol, o qual é 0,9 kJ/mol mais próximo do experimental que o valor awCV5Z-DK [156]. Deve-se notar que nossos resultados  $r_e$  e  $\omega_e$  estão mais próximos dos resultados CCSD(T)/awCV5Z-DK que dos dados experimentais.

O dímero de bromo gasoso tem camada fechada no estado fundamental ( $^1\Sigma_g^+$ ) e é bem descrito teoricamente e experimentalmente. Similar ao  $\text{Se}_2$ , cálculo [156] de comprimento de ligação de equilíbrio, frequência vibracional harmônica e principalmente de energia de atomização de  $\text{Br}_2$  mostra uma influência menos pronunciada da correlação CV. As correções levam o comprimento de ligação e a frequência harmônica QZP-DKH a ultrapassarem os valores experimentais em 0,0257 Å e 23,0  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Remoção da separação spin-orbital atômica aumenta o valor  $D_0$  experimental para 219,14 kJ/mol, o qual concorda muito bem com o valor  $D_0$  QZP-DKH+CV de 214,90 kJ/mol. Mais uma vez, as constantes espectroscópicas QZP-DKH+CV estão mais próximas dos valores de referência teóricos que dos experimentais.

Para os dímeros do grupo principal do quarto período, propriedades espectroscópicas calculadas por Ross e colaboradores, usando a aproximação CASSCF/CASPT2 (*Multi-configurational Wave Functions with Dynamic Correlation Included Using Second-Order Perturbation Theory*) juntamente com um conjunto de bases relativístico ANO (*Atomic Natural Orbital*) grande [30], também são mostradas na Tabela 4.3. Quando comparados com dados experimentais e/ou teóricos de referência, esses valores são tão bons quanto os valores QZP-DKH+CV, porém, o custo computacional do cálculo molecular ANO aumenta em relação ao QZP-DKH, uma vez que o número de funções primitivas ( $20s17p11d5f2g$ ) e contraídas [ $10s9p8d5f2g$ ] do primeiro conjunto é maior. Deve-se mencionar aqui que nos cálculos CASSCF/CASPT2 as correções CV foram incluídas e que as constantes espectroscópicas foram obtidas a partir de uma curva de energia potencial contendo 20–30 pontos com a maior densidade em torno do equilíbrio. As separações spin-órbita atômicas foram removidas das energias de dissociação ANO.

# Capítulo 5

## Conjuntos de Bases Dupla Zeta para Todos Elétrons para a Platina: Estimando Efeitos Relativísticos Escalares em Medicamentos Anticancerígenos de Platina(II)

### 5.1 Introdução

O objetivo deste Capítulo é construir conjuntos de bases para todos elétrons DZP e DZP-DKH compactos e eficientes para Pt [86]. Esses conjuntos em conjunção com o funcional mPW1PW foram usados para investigar estruturas eletrônicas e cargas atômicas na cisplatina e carboplatina. Comparação com resultados experimental e teórico relatados na literatura foi feita. Efeitos relativísticos escalares também foram estimados.

### 5.2 Determinação dos Conjuntos de Bases

#### 5.2.1 Conjunto de Bases Dupla Zeta de Valência para Platina

O conjunto de bases DZP para a platina foi obtido de modo similar àquele empregado anteriormente para construir o conjunto de bases DZP para os elementos H–Xe [33,35,37]. Antes de descrever o procedimento usado para obter os parâmetros do conjunto de bases, faz-se necessário discutir os orbitais atômicos de valência do sexto período da Tabela Periódica. As camadas internas são  $1s-4f$ . Para a platina, os orbitais  $5d$  no estado fundamental atômico estão ocupados e esses, claramente, devem ser tratados como orbitais de valência. Embora alguma valência possa, sem dúvida, ser descrita usando apenas



funções  $6s$  e  $5d$ , é razoável supor que funções  $6p$  também sejam necessárias, principalmente para altos números de coordenação. Portanto, mantemos as funções  $6p$  para a platina.

A energia HF total do estado selecionado foi minimizada usando duas sub rotinas desenvolvidas pelo nosso grupo de pesquisa e incluídas no programa ATOM-SCF [150]. Uma contendo o método IGCHF [147, 157] e a outra otimizando cada expoente das simetrias  $s$ ,  $p$ ,  $d$  e  $f$ . Esse programa usa o procedimento RO-SCF e funções  $d$  e  $f$  puras (baseadas em harmônicos esféricos). Para a platina, os expoentes dos orbitais atômicos interno e de valência foram otimizados para produzir a energia ROHF mais baixa para o estado fundamental ( $^3D$ ). Em seguida, os coeficientes de contração para o esquema apresentado abaixo foram calculados usando o programa ATOM-SCF.

Para a platina, realizamos vários testes para verificar qual esquema de contração segmentada conduzia à menor perda da energia HF total, quando comparada com o resultado do conjunto não contraído correspondente [86]. Então, o conjunto de bases ( $20s14p9d4f$ ) foi contraído para  $[8s5p4d1f]$  através do esquema de contração  $\{101122211/72221/5211/4\}$ .

Foi mostrado que os elétrons mais externos do caroço da platina ( $5s^2$  e  $5p^6$ ) são cruciais para a precisão de geometrias moleculares calculadas, devido à polarização do caroço que acompanha o processo de oxidação [158]. Conseqüentemente, como feito para os orbitais de valência, duas GTO foram usadas neste trabalho para descrever cada um desses orbitais, enquanto que os outros orbitais do caroço são de qualidade zeta simples.

### 5.2.2 Funções de Polarização para Platina

O conjunto DZP é obtido da representação DZ acima pela adição de funções com número quântico de momento angular mais alto que o exigido para o átomo no estado fundamental. Assim, uma função  $1f$  foi escolhida. O expoente radial associado à função de polarização adicionada foi determinado usando o critério de energia ROMP2 mínima. Nossos cálculos foram realizados usando a aproximação de caroço congelado (as camadas internas da platina são  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$ ,  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$ ,  $4f$ ,  $5s$ ,  $5p$ ) para a correlação de elétrons e o programa Gaussian 03 [159].

Finalmente, para a platina, dois expoentes GTO para descrever o orbital de valência  $6p$  foram otimizados simultaneamente com as funções de polarização ao nível ROMP2, com o propósito de construir conjuntos de bases apropriados para a realização de cálculos

correlacionados.

O conjunto de bases DZP [86], [8s7p4d2f] para a platina, deve ser usado juntamente com as representações DZP correspondentes para os átomos H–Xe.

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

Para reotimizar os coeficientes de contração do conjunto de bases DZP, desenvolvemos uma sub rotina de otimização acoplada ao programa Gaussian 03 [159]. Nesses cálculos DKH2 [127], usamos um modelo nuclear Gaussiano [160] e o valor  $2,99792458 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$  para a velocidade da luz. Deve-se mencionar aqui que um modelo nuclear finito é mais realista e pode reduzir o tamanho do GBS, especialmente para o orbital  $s$  de elementos pesados, porque ele remove a singularidade na região nuclear. CGBS (*Contracted GBS*) juntamente com um modelo nuclear Gaussiano têm sido usados com sucesso em vários cálculos DKH de moléculas contendo átomos pesados (veja, e.g., Refs. [161–165]). Além disso, Ishikawa e colaboradores [166,167], estudando efeitos de contração em conjuntos de bases em cálculos DHF com núcleo finito, verificaram que CGBS podem reproduzir muito bem efeitos relativísticos de energia e, quando aumentados com funções de polarização, esses conjuntos dão boas descrições de efeitos relativísticos em moléculas. Resultados obtidos por Mayer e colaboradores [168], Watanabe e colaboradores [169], Visscher e Dyall [170] e L. Visscher e colaboradores [171,172] dão credibilidade a essas afirmativas.

A Tabela 5.1 mostra os expoentes e os coeficientes normalizados da platina calculados por nós [86] ao nível DKH de teoria. Como esperado, os elétrons  $1s$  estão próximos ao núcleo finito, pois a maior contribuição para a formação deste orbital vem das oito primeiras GTO (note o conjunto de coeficientes não contraídos correspondente). Por outro lado, o conjunto contraído mostra que o orbital  $1s$  é praticamente descrito por uma GTO formada pela contração das dez primeiras primitivas (cujo coeficiente é 0,99849710). Da Tabela 5.1, é evidente que esse coeficiente é, no mínimo, 3,6 vezes maior que qualquer coeficiente que aparece no conjunto não contraído.

A função de onda obtida usando o Hamiltoniano DKH, ou qualquer outro Hamiltoniano relativístico, terá um comportamento radial diferente comparado com a função de onda obtida do Hamiltoniano de Schrödinger [44,173]. Essa diferença pode ter um profundo efeito sobre os resultados calculados quando conjuntos de bases contraídos não re-

lativísticos forem usados [46]. Como conjuntos contraídos não têm flexibilidade suficiente na região do caroço para acomodar trocas radiais significativas na função de onda, cálculos DKH que introduzem trocas radiais consideráveis (comparado às distâncias radiais não relativísticas) usando conjuntos de bases contraídos não relativísticos provavelmente produzirão resultados pobres.

**Tabela 5.1:** Expoentes e coeficientes normalizados para o orbital 1s da platina.

Expoente	Coeficiente	
	não contraído (20s)	contraído (8s)
2791808,07651936	0,27850614	
882487,58526301	0,08084057	
278953,39392896	0,15561470	
83026,90575739	0,10750863	
33189,87040279	0,09225187	
13267,59665804	0,09452037	0,99849710
5303,70016346	0,08703495	
2181,30805267	0,06664329	
928,84325487	0,03198325	
395,51946414	0,00528247	
168,41985523	-0,00004538	0,00106748
71,71643928	0,00003585	-0,00036983
30,53825011	-0,00001116	0,00007345
13,0037789	0,00000290	
5,53726114	-0,00000052	-0,00000603
2,35787314	0,00000000	
1,00402809	0,00000003	0,00000055
0,42753462	0,00000000	
0,18205253	-0,00000000	-0,00000009
0,07752150	0,00000000	0,00000002

Tendo isto em mente, desenvolvemos um conjunto de bases DZP contraído DKH para a platina, o qual incorpora as trocas radiais na função de onda causadas pela contração e expansão relativística dos orbitais de caroço e de valência, respectivamente. Os expoentes são os mesmos do conjunto DZP não relativístico. Usamos o mesmo esquema de contração do conjunto de bases original, ou seja, somente os valores dos coeficientes de contração foram reotimizados, usando o critério de energia do estado fundamental DKH2 mínima para platina (a estabilidade variacional desse Hamiltoniano, para todos os elementos conhecidos, foi demonstrada por Brummelhuis e colaboradores [153]). Doravante, este conjunto será designado como DZP-DKH. Um procedimento semelhante foi usado primeiro por de

Jong e colaboradores [46] para construir conjuntos de bases cc-pVXZ-DKH ( $X = D, T, Q$  e  $5$ ) para os átomos H, He, B–Ne, Al–Ar e Ga–Kr.

## 5.3 Resultados e Discussão

Todos os cálculos moleculares foram efetuados com o programa ORCA [174]. Tanto o Hamiltoniano não relativístico quanto o DKH2 como implementado no ORCA foram usados.

Duas famílias de conjuntos de bases correlacionados para todos elétrons foram usadas em combinação com a aproximação DFT. O conjunto de bases DZP, o qual foi desenvolvido explicitamente para ser usado com o Hamiltoniano não relativístico, contém os coeficientes de contração padrão publicados. Por outro lado, o conjunto de bases contraído DZP-DKH foi designado para ser usado com o Hamiltoniano relativístico DKH2.

O funcional mPW1PW [57] juntamente com os conjuntos de bases DZP e DZP-DKH, foram usados em todos os cálculos. Inicialmente, cada modelo (funcional/conjunto de bases) foi usado para determinar a geometria de equilíbrio de uma dada molécula e, então, a partir desses parâmetros geométricos otimizados, cargas atômicas foram calculadas.

### 5.3.1 Geometria

Parâmetros geométricos não relativístico e relativístico obtidos ao nível de teoria mPW1PW estão listados na Tabela 5.2. Para comparação, resultados experimentais de análise cristalográfica de raio X da cisplatina [175] e da carboplatina [176] também são mostrados nessa Tabela.

Um exame da Tabela 5.2 evidencia algumas tendências gerais para ambos os compostos em foco. Os comprimentos de ligação Pt-ligante diminuem com a inclusão do efeito relativístico escalar, isto é, indo de cálculos DZP para DZP-DKH [86], sendo que o maior decréscimo, cerca de  $0,065 \text{ \AA}$ , ocorre para a ligação Pt–N. Por outro lado, exceto para N–Pt–N (cisplatina), o oposto ocorre para os ângulos de ligação ligante–Pt–ligante. Deve-se mencionar aqui que, para a cisplatina e a carboplatina, os efeitos relativísticos sobre os ângulos de ligação são pequenos, não ultrapassando  $1,1^\circ$ . Os comprimentos e os ângulos de ligação envolvendo a platina são, respectivamente, subestimados e superestimados ao

nível de teoria DKH. Como esperado, para a carboplatina, efeitos relativísticos escalares sobre os comprimentos de ligação envolvendo H e/ou átomos do segundo período são significativamente menores que aqueles contendo a platina. Este efeito torna-se maior para todos os ângulos diedrais (cf. Tabela 5.2).

**Tabela 5.2:** Comprimentos de ligação (em Å) e ângulos (em graus) teórico e experimental para os estados fundamentais da cisplatina e da carboplatina. Os efeitos relativísticos escalares são dados entre parênteses (mPW1PW/DZP-DKH – mPW1PW/DZP).

Molécula	Geometria	mPW1PW			Expt. <sup>d</sup>
		DZP <sup>a</sup>	DZP-DKH <sup>b</sup>	ECP4 <sup>c</sup>	
(A) cisplatina	r(Pt-N)	2,040	1,975 (-0,065)	2,080	2,01±0,04
	r(Pt-Cl)	2,299	2,240 (-0,059)	2,318	2,33±0,01
	∠(N-Pt-N)	96,0	95,8 (-0,2)	97,6	87,0±1,5
	∠(Cl-Pt-Cl)	97,4	97,9 (0,5)	94,7	91,9±0,4
	∠(Cl-Pt-N)	83,3	83,2 (-0,1)	83,9	90,3
(B) carboplatina		DZP <sup>a</sup>	DZP-DKH <sup>b</sup>	(2) <sup>e</sup>	Expt. <sup>f</sup>
	r(Pt-N)	2,057	1,991 (-0,066)	2,086	2,021
	r(Pt-O)	1,975	1,917 (-0,058)	1,979	2,025
	r(C6-O4)	1,323	1,326 (0,003)	1,326	1,293
	r(C6-O12)	1,214	1,214 (0,000)	1,217	1,229
	r(C6-C8)	1,536	1,530 (-0,006)	1,535	1,53
	r(C8-C9)	1,567	1,569 (0,002)	1,572	1,56
	r(C9-C10)	1,545	1,547 (0,002)	1,545	1,54
	r(C11-C8)	1,539	1,538 (-0,001)	1,542	1,56
	r(C10-C11)	1,547	1,550 (0,003)	1,546	1,54
	r(N-H <sub>i</sub> )	1,034	1,059 (0,025)	1,025	1,07
	r(N-H <sub>o</sub> )	1,025	1,042 (0,017)	1,017	1,03
	∠(N-Pt-N)	102,4	103,5 (1,1)	103,6	95,3
	∠(O-Pt-O)	95,6	96,2 (0,6)	96,3	90,5
	∠(N3-Pt-O5)	81,0	80,1 (-0,9)	80,0	87,1
	∠(C6-C8-C7)	113,8	114,2 (0,4)	116,2	107,6
	∠(C6-C8-C11)	113,9	113,8 (-0,1)	111,6	115,3
	∠(C6-C8-C9)	111,7	111,4 (-0,3)	109,2	–
	∠(C7-C8-C11)	113,9	113,9 (0,0)	115,1	114,4
	∠(C8-C9-C10)	89,7	89,6 (-0,1)	88,6	89,3
	∠(C9-C10-C11)	90,1	90,0 (-0,1)	89,0	91
	∠(C10-C11-C8)	90,7	90,7 (0,0)	89,7	89,2
	∠(C11-C8-C9)	89,6	89,7 (0,1)	88,2	89,1
	∠(O13-C7-O5)	122,1	121,8 (-0,3)	120,3	–
	∠(O13-C7-C8)	122,6	123,1 (0,5)	121,7	–
	∠(O12-C6-C8-C11)	12,3	9,0 (-3,3)	5,5	17
	∠(O13-C7-C8-C11)	-12,3	-9,3 (3,0)	-4,6	-17
	∠(Pt-O4-C6-C8)	-10,3	-7,7 (2,6)	-11,6	-9
	∠(O4-C6-C8-C7)	63,1	59,8 (-3,3)	55,1	66
	∠(O4-Pt-O5-C7)	29,0	31,1 (2,1)	19,8	–
	∠(C8-C9-C10-C11)	-0,1	-0,3 (-0,2)	-15,8	-10

<sup>a</sup>Investigação presente, conjunto de bases não relativístico gerado neste trabalho (Pt) e na Ref. [33].

<sup>b</sup>Investigação presente, conjunto de bases DKH gerado neste trabalho (Pt) e nas Refs. [22, 47].

<sup>c</sup>Resultados da Ref. [59]. Os conjuntos de bases usados nos cálculos foram: D95V, DZ ECP, LanL2DZ ECP e 3-21G para todos elétrons para N, Cl, Pt e H, respectivamente.

<sup>d</sup>Dados cristalográficos (raio-X) da Ref. [175].

<sup>e</sup>Resultados da Ref. [60]. Conjunto de bases D95V(d,p) para todos os átomos exceto a platina (LanL2DZ ECP).

<sup>f</sup>Dados (raio-X) da Ref. [176].

Conforme os resultados obtidos com todos os métodos teóricos, a estrutura de mais baixa energia da cisplatina é de simetria  $C_{2v}$ . Nesta configuração, os dois átomos de hidrogênio dos dois grupos amônia ficam no plano molecular nos quadrantes N–Pt–Cl. Deve-se notar que as interações intermoleculares na cisplatina sólida causam uma distorção significativa do esqueleto  $PtCl_2N_2$  (as duas ligações Pt–N são reportadas serem diferentes cerca de 0,1 Å) [175]. Portanto, os resultados experimentais para a cisplatina sólida não servem como um teste rigoroso para estudos teóricos. Todavia, os valores calculados podem também ser comparados com as distâncias Pt–N observadas em  $Pt(NH_3)_4^{2+}$  (2,05 Å) [177] e distâncias Pt–Cl em  $PtCl_4^{2-}$  (2,32 Å) [178], onde as interações cristalinas são muito mais fracas. Na Tabela 5.2 (parte A), nas colunas 3–5, comparamos os resultados obtidos com diferentes conjuntos de bases.

O conjunto de bases designado como ECP4 tem as seguintes características: ECP de Hay e Wadt [179] e o conjunto de bases LanL2DZ foram usados para a platina, o conjunto de bases para todos elétrons 3-21G foi usado para o hidrogênio. O conjunto de bases D95V [180] foi usado para o nitrogênio e o ECP de Hay e Wadt [181] juntamente com um conjunto DZ foi usado para o cloro. Pode-se ver que a distância da ligação Pt–N na cisplatina produzida pelo conjunto ECP4 [59] é superestimada, enquanto que aquela calculada com o protocolo DZP-DKH (1,975 Å) está dentro da barra de incerteza do valor experimental [175]. O conjunto DZP-DKH prevê o comprimento da ligação Pt–Cl (2,240 Å) com uma concordância com o valor experimental pior que qualquer dos outros métodos. Contudo, a diferença entre comprimentos de ligação experimental e DZP-DKH não é grande ( $\sim 4\%$ ).

O ângulo N–Pt–N calculado varia no intervalo de  $95,8^\circ$  (DZP-DKH) [86] a  $97,6^\circ$  (ECP4) [14], enquanto que o valor experimental é  $87^\circ$ . Além disso, os ângulos Cl–Pt–Cl calculados também são maiores que o valor experimental em cerca de  $3^\circ$ – $6^\circ$ . Valores semelhantes dos ângulos de ligação na cisplatina também foram obtidos em estudos teóricos com métodos *ab initio* [54]. Estes resultados indicam que na cisplatina isolada (fase gasosa) a interação N–H...Cl intramolecular aumenta ambos os ângulos N–Pt–N e Cl–Pt–Cl. Ao nível mPW1PW/DZP-DKH, a distância H...Cl calculada é de cerca de 2,294 Å e o ângulo N–H...Cl é de  $108^\circ$ , os quais indicam uma ligação de hidrogênio fraca. Entretanto, parece que na cisplatina sólida as interações intramoleculares ou repulsão estérica entre

moléculas vizinhas, torna-se mais importante que a ligação de hidrogênio intramolecular. Portanto, os valores experimentais dos ângulos de ligação N–Pt–N e Cl–Pt–Cl são menores que aqueles previstos teoricamente para a molécula livre.

Como já mencionado, o conjunto ECP4 fornece um ângulo N–Pt–N significativamente grande e este ângulo é maior que o Cl–Pt–Cl. Este resultado está em total desacordo com a previsão experimental (cf. Tabela 5.2). Nossos resultados têm o ordenamento correto. Conseqüentemente, parece que o conjunto ECP4 é o mais deficiente na previsão de ângulos de ligação da cisplatina. Os ângulos Cl–Pt–N DZP-DKH e ECP4 são aproximadamente iguais e cerca de 7% menores que o valor experimental correspondente.

A estrutura da carboplatina está mostrada na Fig. 1.1(B). Ela é derivada da cisplatina pela substituição dos ligantes cloro pelo grupo dicarboxilato ciclobutano. Ela mantém os grupos amina em posições cis, satisfazendo, assim, um dos critérios considerados importantes para a preservação da atividade antitumoral [182]. A vizinhança da platina é planar, consistente com um complexo de coordenação Pt(II) comum a todos os complexos derivados da cisplatina, enquanto o anel com seis membros (Pt–O<sub>5</sub>–C<sub>7</sub>–C<sub>8</sub>–C<sub>6</sub>–O<sub>4</sub>) tem uma conformação de barco. O anel ciclobutano também é planar em nossa estrutura otimizada. Experimentalmente, o último refinamento de dados de difração de raio X medidos no cristal resulta em uma descrição “anel *puckered* desordenado”, o que justifica o grande deslocamento do átomo C<sub>10</sub> [176]. Claramente, uma comparação detalhada entre os parâmetros estruturais calculados e os dados de difração de raio X fica prejudicada pela ausência de interações intramoleculares em nossos cálculos. Entretanto, a concordância global é boa, com os desvios percentuais absolutos médios (*Mean Absolute Percentage Deviation*, MAPD) de 1,4% para os comprimentos de ligação e 3,5% para os ângulos de ligação.

Na Tabela 5.2 (parte B) comparamos os parâmetros geométricos da carboplatina calculados com método mPW1PW usando os conjuntos de bases DZP, DZP-DKH [86], e (2) [60] [D95V(d,p) [180] em todos os átomos exceto a platina (LanL2DZ ECP)]. Segue dessa comparação que o comprimento de ligação Pt–N calculado com o conjunto DZP-DKH está mais próximo do valor experimental, enquanto que o previsto pelo conjunto (2) é ligeiramente maior. Todos os comprimentos de ligação Pt–O teóricos são subestimados, sendo a melhor concordância com o valor experimental obtida com o conjunto

(2) [60]. Deve-se notar que todos os métodos teóricos indicam consistentemente que o comprimento de ligação Pt–N na carboplatina é ligeiramente maior que na cisplatina, calculados em níveis correspondentes de teoria. Por exemplo, em torno de 0,8% ao nível mPW1PW/DZP-DKH. Por outro lado, considerando ECP para o átomo de platina no processo de otimização desses compostos, resultados opostos foram obtidos por Tornaghi e colaboradores [183] e por Wysokiński e Michalska [54]. Comparação dos dados de difração dos dois cristais também mostra o efeito fraco do ligante na distância Pt–N mas não é conclusivo ao nível de 0,01 Å: 2,02 Å na carboplatina e  $2,01 \pm 0,04$  Å na cisplatina. No todo, os MAPD entre os comprimentos de ligação mPW1PW/DZP-DKH e (2) [60] dos dados experimentais correspondentes [176] são 1,4% e 1,6%, respectivamente. Portanto, na média, os resultados DZP-DKH estão mais perto dos dados experimentais que aqueles calculados com (2).

Com raras exceções, os ângulos de ligação calculados com os conjuntos de bases DZP-DKH e (2) [60] são similares. Algumas diferenças aparecem entre os ângulos de ligação teóricos (molécula isolada) e experimentais (estado sólido) da carboplatina. Isto pode ser causado pela interação intermolecular entre os grupos amônia e os átomos de oxigênio carboxílicos de moléculas vizinhas na carboplatina sólida [176]. A distorção da coordenação planar quadrada é do mesmo tamanho como na cisplatina. A variação máxima está, ainda, no ângulo N–Pt–N, o qual aumenta da cisplatina para a carboplatina, por exemplo, ao nível DZP-DKH, de  $95,8^\circ$  para  $103,5^\circ$ . No todo, os MAPD dos valores experimentais para os ângulos de ligação DZP-DKH e (2) são 3,5% e 4,0%, respectivamente. Novamente, a melhor concordância com o experimento é obtida com o nosso conjunto.

Todos os ângulos diedrais calculados neste trabalho são subestimados e, exceto para o ângulo  $\angle(\text{C8–C9–C10–C11})$ , os resultados DZP-DKH estão em melhor concordância com os dados experimentais que aqueles obtidos com (2) [60]. Um detalhe estrutural interessante é o valor relativístico do ângulo diedral  $\angle(\text{C8–C9–C10–C11})$ , o qual é significativamente mais pronunciado no cálculo que usa o conjunto de bases (2). Nossos cálculos dão  $\sim -0,3^\circ$ , sugerindo que o anel ciclobutano é planar. Isto está de acordo com nosso resultado não relativístico e com um reportado por Tornaghi e colaboradores [183] usando DFT e pseudo potenciais relativísticos escalares dependentes do momento angular atômico. Como o anel ciclobutano é formado por átomos leves, espera-se um efeito



relativístico escalar pequeno. Os comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedrais DZP e DZP-DKH exibidos na Tabela 5.2 confirmam este fato. Por outro lado, os resultados de Wysokiński e colaboradores [60] mostram uma estrutura *puckered* do anel ciclobutano, sendo o ângulo de torção  $\angle(\text{C8-C9-C10-C11})$  calculado pelo modelo mPW1PW/(2) 58% maior que o valor experimental de  $-10^\circ$  [176].

### 5.3.2 Cargas Atômicas

A Tabela 5.3 reúne, para a cisplatina e carboplatina, as cargas atômicas de Mulliken da Pt, ligantes e átomos H do grupo amônia calculadas aos níveis mPW1PW/DZP, DZP-DKH [86] e LanL2DZ ECP [60].

**Tabela 5.3:** Cargas de Mulliken teóricas (em  $e$ ) dos átomos da cisplatina e carboplatina. Os efeitos relativísticos escalares são dados entre parênteses (mPW1PW/DZP-DKH – mPW1PW/DZP).

Molécula	Átomo	mPW1PW		
		DZP <sup>a</sup>	DZP-DKH <sup>b</sup>	LanL2DZ ECP <sup>c</sup>
(A) cisplatina	Pt	0,61	0,44(−0,17)	–
	N	−0,39	−0,92(−0,53)	–
	H <sup>i</sup>	0,19	0,37(0,18)	–
	H <sup>o</sup>	0,19	0,37(0,18)	–
	Cl	−0,48	−0,43(0,05)	–
(B) carboplatina	Pt	0,82	0,73(−0,09)	0,81
	N2	−0,40	−0,95(−0,55)	−1,07
	N3	−0,40	−0,95(−0,55)	−1,07
	H <sup>i</sup>	0,21	0,40(0,19)	0,45
	H <sup>o</sup>	0,19	0,39(0,20)	0,42
	O4	−0,53	−0,51(0,02)	−0,81
	O5	−0,53	−0,51(0,02)	−0,81

<sup>a</sup>Investigação presente, conjuntos de bases não relativísticos gerados neste trabalho (Pt) e na Ref. [33].

<sup>b</sup>Investigação presente, conjuntos de bases DKH gerados neste trabalho (Pt) e na Ref. [47].

<sup>c</sup>Resultados da Ref. [60]. Conjunto de bases LanL2DZ para todos os átomos.

Efeitos relativísticos escalares consideráveis podem ser notados principalmente para os átomos N. Este efeito não é desprezível para todos os átomos H e, para Pt, indo da cisplatina para carboplatina ele se reduz aproximadamente à metade. Para os outros ligantes, oxigênio e cloro, os efeitos relativísticos escalares são insignificantes.

As maiores cargas negativas relativísticas (em torno de  $-0,93e$ ) estão localizadas nos átomos de nitrogênio. Dos dois átomos de oxigênio em cada grupo carboxilato, os átomos O4 e O5 coordenados à platina têm carga negativa maior ( $-0,51e$ ). Resultados similares foram encontrados para os átomos de cloro ( $-0,43e$ ) na cisplatina. Deve-se enfatizar que a carga natural calculada do átomo  $H^i$  do grupo amônia (onde  $H^i$  representa o átomo de hidrogênio no plano PtO4O5) é ligeiramente mais positiva ( $0,40e$ ) que a carga dos átomos  $H^o$  ( $0,39e$ ) localizados acima e abaixo do plano PtO4O5. Isto confirma a presença de uma interação eletrostática (ligação de hidrogênio interna) entre o átomo de oxigênio coplanar e o átomo  $H^i$  vizinho na molécula isolada. Para a cisplatina, existem duas razões que excluem a possibilidade dessas interações eletrostáticas serem observadas: i) o comprimento de ligação entre  $H^i$  e Cl é maior que o valor correspondente que ocorre na carboplatina e ii) a eletronegatividade do Cl é menor que do O. Finalmente, deve-se ressaltar que, para a carboplatina, a magnitude das cargas atômicas DZP-DKH estão em melhor concordância com aquelas obtidas com LanL2DZ [60], cujo cálculo também leva em conta efeitos relativísticos através do ECP de Hay Wadt [179], que aquelas calculadas com o conjunto DZP.

# Capítulo 6

## Um Conjunto de Bases Gaussianas Aumentado para Cálculo de Polarizabilidades em Compostos de Platina

### 6.1 Introdução

Neste capítulo, o conjunto de bases para todos elétrons ADZP [87] para Pt é construído a partir do conjunto DZP [86]. Para testar a eficiência deste conjunto, para PtH, PtH<sub>2</sub>, cisplatina e carboplatina, cálculos DFT de momento de dipolo elétrico ( $\mu_\alpha$ ) e de polarizabilidade de dipolo ( $\alpha_{\beta\gamma}$ ) estáticos foram realizados e, então, os resultados foram comparados com valores teóricos disponíveis na literatura.

### 6.2 Funções Difusas para Platina

Neste trabalho, usamos uma metodologia semelhante àquela apresentada nas Refs. [33, 40, 41]. Ou seja, ao conjunto de bases DZP [86], gerado para Pt, adicionamos funções de simetrias  $s$ ,  $p$  e  $d$  e, então, otimizamos a energia HF do estado fundamental do ânion. A seguir, adicionamos ao conjunto uma função de polarização de simetria  $f$  e, então, otimizamos esse expoente para a energia MP2 de camada aberta restrita do estado fundamental do ânion.

Os cálculos acima foram realizados usando a aproximação de caroço congelado para a correlação de elétrons e o programa Gaussian 09 [152]. Nos cálculos, empregamos GTO tipo harmônicas esféricas.

Esse procedimento leva ao conjunto de bases não relativístico referido como ADZP:

( $21s17p10d6f$ )/( $9s8p5d3f$ ) para a platina [87]. Esse conjunto deve ser usado juntamente com as representações ADZP correspondentes para os átomos H–Xe [33, 40, 41].

### 6.3 Detalhes Computacionais

O programa Gaussian 09 [152] foi usado nos cálculos moleculares HF, BP86 [120, 122], M06L [184], B3LYP [121, 185], CAM-B3LYP [186], mPW1PW [57], PBE1PBE [187], e M06 [188]. Aos níveis HF e DFT, as polarizabilidades de dipolo estáticas foram calculadas analiticamente.

Na medida em que o número atômico aumenta, efeitos relativísticos tornam-se cada vez mais importantes. Para considerar tais efeitos em nossos cálculos, a geometria de cada composto foi otimizada ao nível DKH2 de teoria. Dyll [70], estudando efeitos relativísticos em propriedades de hidretos de platina, verificou que o método DKH2 produz resultados em boa concordância com os resultados DHF quando efeitos spin-órbita têm pouca influência nos estados moleculares, por exemplo, as geometrias e momentos de dipolo elétrico dos estados fundamentais dos compostos PtH e PtH<sub>2</sub> são alterados levemente por efeitos spin-órbita. Pode-se concluir que este método tem uma representação suficientemente precisa dos termos livres de spin do Hamiltoniano relativístico para uso em cálculos de estrutura molecular.

Para cisplatina e carboplatina, as geometrias otimizadas mPW1PW-DKH2/DZP-DKH [86] foram usadas, enquanto que, para os compostos PtH (estado  $^2\Sigma^+$ ) e PtH<sub>2</sub>, investigamos a eficácia de métodos DFT-DKH2 diferentes em conjunção com o conjunto de bases DZP-DKH [47, 86] em cálculos de estrutura moleculares.

A Tabela 6.1 exhibe parâmetros geométricos desses compostos calculados em níveis de teoria diferentes. Dados experimental [189] e teórico [69] publicados na literatura também foram incluídos. Como o procedimento M06-DKH2/DZP-DKH [87] dá a melhor concordância com o experimento e com o valor obtido a partir de um nível teórico alto, essas geometrias serão usadas na próxima seção para calcular propriedades elétricas dos hidretos de platina.

Os valores das componentes individuais do momento de dipolo e do tensor de polarizabilidade dependem da escolha das coordenadas. O hidreto PtH foi orientado com seu momento de dipolo permanente no eixo  $z$ , apontando na direção positiva.

**Tabela 6.1:** Comprimentos de ligação (em Å) e ângulos (em graus) DKH-DFT/DZP<sup>a</sup> e experimental para os estados fundamentais de hidretos de platina.

Molécula	Geometria	B3LYP	mPW1PW	M06	BP86	
PtH ( <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> )	r <sub>e</sub>	1,4970	1,4877	1,5095	1,4979	1,528 <sup>b</sup>
PtH <sub>2</sub>	r <sub>e</sub>	1,4970	†	1,5065	1,4983	1,5183 <sup>c</sup>
	θ <sub>e</sub>	84,7609	†	85,6745	83,6891	87,58 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Investigação presente, conjunto de bases DKH gerado nas Refs. [47, 86].

<sup>b</sup>Valor experimental [189].

<sup>c</sup>A geometria foi otimizada ao nível DFT relativístico de 4 componentes (B3LYP) juntamente com os conjuntos de bases aug-cc-pVTZ e 29s24p15d11f para H e Pt, respectivamente.

†Falha na convergência no processo SCF de otimização de geometria.

O hidreto PtH<sub>2</sub> e cisplatina estão no plano *yz* com o eixo C<sub>2</sub> ao longo do eixo *z*.

Em virtude da alta simetria dessas moléculas, existem relativamente poucas componentes independentes dos tensores de propriedade resposta. Pode-se verificar que, com as orientações especificadas acima, o tensor de polarizabilidade  $\overleftrightarrow{\alpha}$  é de fato diagonal para cada uma das moléculas. Isso nos permite definir a polarizabilidade de dipolo média como

$$\overline{\alpha} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} . \quad (6.1)$$

## 6.4 Resultados e Discussão

Nesta seção, usamos o conjunto de bases não relativístico (ADZP) que construímos [87] juntamente com os métodos HF e DFT para calcular momento de dipolo elétrico e polarizabilidade de dipolo estáticos dos compostos PtH (<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>), PtH<sub>2</sub>, cisplatina e carboplatina, apresentados na Tabela 6.2. Resultados teóricos existentes na literatura [67–70], quando disponíveis, também foram incluídos nessa Tabela.

O número de sistemas que estudamos não é grande o suficiente para nos permitir conclusões definitivas a respeito do desempenho do nosso conjunto de bases ADZP, todavia, algumas observações podem ser feitas.

Um exame da Tabela 6.2 revela algumas tendências gerais. Para a cisplatina e carboplatina, os momentos de dipolo elétrico HF são superestimados quando comparados aos resultados DFT, enquanto que o oposto ocorre com as polarizabilidades de dipolo média. Para os compostos PtH e PtH<sub>2</sub>, o efeito de correlação em  $\overline{\alpha}$  é pequeno.

**Tabela 6.2:** Comparação de valores teóricos estáticos para  $\mu$  (em Debye) e  $\bar{\alpha}$  (em a.u.) dos compostos PtH, PtH<sub>2</sub>, cisplatina e carboplatina.

Molécula	Hartree Fock <sup>a</sup>	Funcionais não híbridos		Funcionais híbridos				Valores anteriores <sup>a</sup>	
		BP86 <sup>a</sup>	M06L <sup>a</sup>	B3LYP <sup>a</sup>	CAM-B3LYP <sup>a</sup>	mPW1PW <sup>a</sup>	PBE1PBE <sup>a</sup>		M06 <sup>a</sup>
PtH ( <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> )	$\mu$	2,9786	1,9595	1,8406	2,0948	1,9433	1,9569	1,8811	2,92 <sup>b</sup>
	$\bar{\alpha}$	41,74	40,80	41,20	40,97	41,01	41,53	37,46	–
PtH <sub>2</sub>	$\mu$	3,4154	2,4282	2,3686	2,6374	2,4627	2,4802	2,3627	2,503 <sup>c</sup>
	$\bar{\alpha}$	40,45	43,99	43,57	42,96	42,65	42,98	41,05	41,60 <sup>d</sup>
Cisplatina	$\mu$	11,4079	9,9383	10,2864	10,5840	10,4078	10,3927	10,4503	12,25 <sup>e</sup>
	$\bar{\alpha}$	78,76	96,57	92,09	88,54	89,89	90,11	89,89	92,2 <sup>f</sup>
Carboplatina	$\mu$	14,0979	12,6980	13,1070	13,3603	13,1937	13,1855	13,2442	–
	$\bar{\alpha}$	120,94	149,50	140,69	135,62	137,75	138,41	136,73	–

<sup>a</sup>Investigação presente, conjunto de bases ADZP para todos elétrons gerados neste trabalho (para a platina) e na Ref. [33].

<sup>b</sup>Resultado obtido a partir de cálculo HF/[9s8p7d3f/3s2p] para todos elétrons [70].

<sup>c</sup>Resultado obtido a partir de cálculo DHF/[9s8p7d3f/3s2p] para todos elétrons [70].

<sup>d</sup>Resultado obtido a partir de cálculo B3LYP/(34s30p19d13f/não contraído aug-cc-pVQZ) de resposta linear relativístico de 4 componentes [69].

<sup>e</sup>Resultado obtido a partir de cálculo não relativístico TDHF/conjunto de bases Sadlej para todos elétrons [67]. Como não há base de Sadlej para a platina, foi usada a

base (28s21p18d12f)/[6s4p3d1f] WTBS de Huzinaga e colaboradores [190, 191].

<sup>f</sup>Resultado obtido a partir de cálculo não relativístico MP2/conjunto de bases de Sadlej para todos elétrons [68]. Como não há base de Sadlej para a platina, foi usada a

base (28s21p18d12f)/[6s4p3d1f] WTBS de Huzinaga e colaboradores [190, 191].

Ao nível relativístico de 4 componentes B3LYP/(não contraído XZ\*/não contraído aug-cc-pVXZ) (X=D, T, e Q), Salek e colaboradores [69] também verificaram que o efeito de correlação na polarizabilidade estática de PtH<sub>2</sub> é da ordem de 1 a.u.. Existem algumas discrepâncias entre nossos resultados DFT [ver os valores BP86 de  $\mu$  (hidretos de platina) e de  $\bar{\alpha}$  (medicamentos antitumor) e as polarizabilidades média M06L e M06 de PtH]. Esses valores são pelo menos 9% diferentes dos outros e nitidamente inadequados. O funcional CAM-B3LYP dá os valores maiores do momento de dipolo elétrico. Isso não é surpreendente, pois esse funcional foi desenvolvido para remover algumas deficiências da DFT como, por exemplo, cálculos de momentos de dipolo. Ao nível de teoria B3LYP, em alguns casos os momentos de dipolo são subestimados em mais de 0,5 D para o grupo-11 de halogenetos [192], enquanto que o funcional CAM-B3LYP leva a uma melhora substancial dos momentos de dipolo do grupo-11 de hidretos e haletos de metais de transição quando comparado com outros funcionais [193]. Conseqüentemente, como não existem dados experimentais ou de referência para os compostos estudados aqui para comparação, acreditamos que os momentos de dipolo CAM-B3LYP mostrados na Tabela 6.2 são os mais confiáveis e podem ser usados como referência para cálculos futuros. Para todos compostos estudados, os resultados  $\mu$  e  $\bar{\alpha}$  M06 são muito semelhantes àqueles obtidos com os funcionais B3LYP e M06L, respectivamente. Por outro lado, os momentos de dipolo M06L assemelham-se mais aos mPW1PW.

Hidreto de platina tem sido extensivamente estudado do ponto de vista teórico por ser um dos sistemas mais simples contendo a platina. Essa molécula constitui o primeiro passo na direção de complexos ou sistemas mais complicados que simulam a absorção química de hidrogênio ou processos catalíticos em platina metálica. Além disso, o PtH também tem sido usado para testar a confiabilidade de conjuntos de bases e metodologias diferentes visando a aplicação em sistemas maiores.

Os valores de  $\mu$  e  $\bar{\alpha}$  não relativísticos para todos elétrons de PtH são dados na Tabela 6.2. Existe uma boa concordância entre os momentos de dipolo HF calculados com os conjuntos de bases ADZP e [9s8p7d3f/3s2p] [70]. Exceto para M06L e M06, os outros resultados DFT mostram que a polarizabilidade de dipolo média de PtH deve estar no intervalo 40–42 a.u.

Da mesma forma que para PtH, não existem valores experimentais nem de propriedades elétricas e nem de geometria para PtH<sub>2</sub>. A Tabela 6.2 mostra que efeitos relativísticos reduzem significativamente o valor de  $\mu$  (de 3,4154 para 2,503 D [70]). Para o PtH<sub>2</sub>, uma polarizabilidade de dipolo média precisa de 41,60 a.u. foi reportada por Salek e colaboradores [69], onde os cálculos relativísticos de 4 componentes usam conjuntos de bases muito grandes, isto é, B3LYP/(34s30p19d13f/não contraído aug-cc-pVQZ). As menores e maiores diferenças entre esses e os nossos resultados DFT são de 0,2% (M06L) e 5,7% (BP86), respectivamente. Ao nível de teoria HF, nossa polarizabilidade de dipolo média é apenas 1,38 a.u. maior que o melhor valor (39,07 a.u.) relatado na Ref. [69].

Carboplatina, [cis-diamina(1,1-ciclobutanodicarboxilato)-platina(II)] e cisplatina, [cis-diaminadichloroplatina(II)] são os medicamentos mais utilizados no tratamento de câncer [48]. Este fato levou a numerosas investigações experimentais e teóricas de propriedades moleculares e mecanismos de ação desses compostos.

Para demonstrar a utilidade do conjunto de bases ADZP [87], realizamos alguns cálculos na molécula cisplatina. A Tabela 6.2 lista os resultados dos cálculos juntamente com os métodos e conjuntos de bases usados. A concordância entre os momentos de dipolo HF/ADZP (11,4079 D) e HF dependente do tempo (TDHF)/conjunto de Sadlej (12,25 D) é satisfatória. Lembramos que nos cálculos para todos elétrons da cisplatina realizados nas Refs. [67, 68], o conjunto de bases bem temperado (WTBS) (28s21p18d12f)/[6s4p3d1f] de Huzinaga e colaboradores [190, 191] para a platina foi usado, pois não existe conjunto de Sadlej para este elemento. Ao nível HF de teoria, por exemplo, a polarizabilidade ADZP (78,76 a.u.) exigiu 1,7 h para ser completado (1,8 GHz Intel Pentium Duo, 1GB RAM). O mesmo cálculo com os conjuntos de bases LFK ECP (79,6 a.u.) e Sadlej (79,5 a.u.), usando o programa Gamess, foi completado em 1,8 h e 7,7 dias (2,4GHz Xeon, 1GB RAM), respectivamente [68]. Tendo isso em mente, pode-se verificar que o conjunto de bases ADZP reduz o custo computacional em um fator em torno de 100 e 1,06 quando comparado com conjuntos para todos elétrons publicados previamente [80–82] e com um conjunto ECP aumentado relativístico [67], respectivamente.

O efeito de correlação para cisplatina diminui o valor de  $\mu$  de 11,4079 D para cerca de 10 D (ver Tabela 6.2). Os resultados  $\bar{\alpha}$  DFT/ADZP estão em boa concordância com os resultados MP2/conjunto de bases de Sadlej [68]. O valor de  $\bar{\alpha}$  de cada modelo



DFT enquadra-se bem com aquele obtido com o conjunto de bases de Sadlej para todos os elétrons, sendo as variações máxima de 4,7% para BP86/ADZP e mínima de 0,1% para B3LYP/ADZP. Usando o conjunto de bases LFK ECP ao invés do de Sadlej na molécula de cisplatina, tem-se um aumento de 2,3% na polarizabilidade MP2 [68].

Devemos mencionar aqui que o procedimento usado para gerar os conjuntos de bases relatados nas Refs. [67, 80–82] é diferente daquele que empregamos, particularmente para as funções difusas, as quais foram selecionadas de modo a maximizar a polarizabilidade média (para mais detalhes ver Refs. [67, 80–82]). Como mencionado anteriormente, o conjunto ADZP tem um caráter mais geral e também tem sido usado com sucesso em cálculo de rotação óptica de trinta moléculas quirais rígidas (ver Refs. [194–196]).

Em resumo, mostramos [87] que é possível construir conjuntos de bases para todos os elétrons compactos e precisos e, ao mesmo tempo, oferecer vantagens computacionais sobre ECP para estudos de rotina de moléculas contendo muitos elétrons.

Como um teste final e crucial para nosso conjunto, decidimos estender nosso sistema molecular da cisplatina (simetria  $C_{2v}$ , 132 elétrons) para a carboplatina (simetria  $C_1$ , 172 elétrons). Até onde sabemos, é a primeira vez que propriedades elétricas dessa molécula são relatadas.

Analogamente à cisplatina, os efeitos de correlação na carboplatina reduzem o momento de dipolo elétrico em cerca de 1 D e uma polarizabilidade de dipolo média de  $138 \pm 2$  a.u. pode ser estimada de nossos resultados DFT/ADZP. Como mencionado anteriormente, o valor BP86 é pobre e, por isso, não foi incluído na estimativa.

Como esperado, os valores de  $\bar{\alpha}$  aumentam com o tamanho da molécula (ver Tabela 6.2). A única exceção ocorre ao nível HF, e isso confirma a importância de se incluir efeito de correlação eletrônica em cálculos de polarizabilidade.

# Capítulo 7

## Conclusões

Neste trabalho, apresentamos conjuntos de bases segmentados para todos elétrons de qualidade quádrupla zeta de valência para os elementos K–Kr [85].

A escolha das funções de polarização  $d$ ,  $f$ ,  $g$  e  $h$  foi feita a partir de cálculos atômicos correlacionados. Para ser usado com o Hamiltoniano DKH de um elétron, o conjunto QZP foi recontraído de modo que os efeitos relativísticos fossem incorporados nos coeficientes de contração. Esses conjuntos em conjunção com XZP [35, 36] e XZP-DKH [37, 38] ( $X = D$  e  $T$ ) formam, respectivamente, seqüências hierárquicas de conjuntos de bases não relativístico e relativístico capazes de reduzir sistematicamente o erro de truncamento do conjunto de bases.

Podemos tirar algumas conclusões específicas de nossos resultados:

- Do estudo de convergência de energia de ionização atômica e de constantes espectroscópicas moleculares em função da qualidade do conjunto de bases, verifica-se que em geral os resultados CCSD(T) apresentam um comportamento monotônico, crescente ou decrescente, com o aumento da qualidade.
- Após uma comparação criteriosa com dados experimentais e teóricos de referência, estamos certos que um alto nível de precisão pode ser atingido com a adição da correlação CV aos resultados de comprimento de ligação, energia de dissociação e frequência harmônica vibracional QZP-DKH.
- Nosso conjunto QZP-DKH mostrou ser tão preciso quanto o conjunto ANO relativístico maior publicado previamente na literatura [30].

Os conjuntos de bases contraídos segmentados para todos os elétrons da platina [86], apresentados aqui, foram construídos para serem usados em conjunção com os Hamiltonianos não relativísticos e DKH. O padrão de contração desses conjuntos garante suas eficiências computacionais comparável a conjuntos de bases relativísticos de contração geral. De fato, eles são suficientemente compactos para serem usados em lugar de ECP para estudos rotineiros de moléculas. Estes conjuntos devem ser usados juntamente com as representações DZP e DZP-DKH correspondentes de H–Xe [33, 35, 37, 47].

Um estudo preliminar para testar o compromisso de alta precisão a baixo custo computacional desses conjuntos foi realizado com medicamentos quimioterapêuticos cisplatina e carboplatina. Ao nível mPW1PW de teoria, parâmetros geométricos e cargas atômicas foram determinados.

Os resultados mais importantes encontrados são:

- Como esperado, o conjunto DZP-DKH é claramente superior aos demais conjuntos (incluindo o LanL2DZ) na determinação teórica das estruturas de cisplatina e carboplatina. Além disso, cálculos realizados com o modelo mPW1PW/DZP-DKH dão geometrias em boa concordância com dados experimentais.
- Para carboplatina (fase gasosa), nosso resultado confirma a estrutura planar do anel ciclobutano obtido por Tornaghi e colaboradores [183], enquanto que diverge do “anel *puckered* desordenado” relatado por de Wysokiński e colaboradores [60].
- Análise das cargas atômicas obtidas neste trabalho mostra um aumento da migração eletrônica de H para N quanto efeitos relativísticos escalares são incluídos. A ligação de hidrogênio que aparece na cisplatina é mais fraca que a da carboplatina.

Através da adição de funções difusas ao conjunto DZP para a platina, desenvolvemos o conjunto ADZP [87]. Esse conjunto deve ser usado em conjunção com as representações ADZP correspondentes dos átomos H–Xe [33, 40, 41].

Um estudo preliminar para testar o compromisso de precisão alta e custo computacional baixo do nosso conjunto ADZP em hidretos de platina e de medicamentos quimioterapêuticos bem conhecidos foi realizado. Para considerar efeitos relativísticos, usamos geometrias otimizadas DFT-DKH2/DZP-DKH. Então, ao nível de teoria DFT, calculamos momento de dipolo elétrico e polarizabilidade de dipolo média estáticos. Nossos resultados mais importantes foram:

- Os momentos de dipolo CAM-B3LYP podem ser usados como referências em cálculos correlacionados futuros.
- A teoria prevê valores confiáveis para a polarizabilidade de dipolo média de PtH (40–42 a.u.) e da carboplatina ( $138 \pm 2$  a.u.).
- Mostramos que é possível construir conjuntos de bases para todos elétrons cujo custo computacional é menor que de conjuntos de bases ECP aumentados para realizar cálculos de polarizabilidade de sistemas contendo muitos elétrons.

Finalizando, o conjunto ADZP para todos elétrons oferece um bom balanço entre precisão e eficiência. Os resultados estão em conformidade com cálculos com todos os elétrons tão bem como ECP e o número reduzido de funções de base permite tratamento com teorias mais rigorosas como, por exemplo, MP2, MP4 e CCSD(T).

O conjunto completo de parâmetros  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $g$  e  $h$  dos conjuntos de bases reportados nesta tese está disponível em: <http://www.cce.ufes.br/qcgv/pub/>.

# Referências Bibliográficas

- [1] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, p. 89, (1928).
- [2] V. Fock. *Z. Physik*, **61**, p. 126, (1930).
- [3] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, **35**, p. 210, (1930).
- [4] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, **36**, p. 57, (1930).
- [5] E. A. Hylleraas. *Z. Physik*, **48**, p. 469, (1928).
- [6] S. F. Boys. *Proc. R. Soc. (London)*, **A200**, p. 542, (1950).
- [7] R. McWeeny. *Nature*, **166**, p. 21, (1950).
- [8] R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, 2nd edition, (1992).
- [9] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, **23**, p. 69, 1951.
- [10] G. G. Hall. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A205**, p. 541, (1951).
- [11] A. Shärfer, H. Horn, and R. Ahlrichs. *J Chem Phys*, **97**, p. 2571, (1992).
- [12] A. Shärfer, C. Huber, and R. Ahlrichs. *J Chem Phys*, **100**, p. 5829, (1994).
- [13] F. Weigend, F. Furche, and R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, **119**, p. 12753, (2003).
- [14] J. Almlöf and P. R. Taylor. *J Chem Phys*, **86**, p. 4070, (1987).
- [15] T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, **90**, p. 1007, (1989).
- [16] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, **98**, p. 1358, (1993).
- [17] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, and T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, **110**, p. 7667, (1999).
- [18] N. B. Balabanov and K. A. Peterson. *J. Chem. Phys.*, **123**, p. 64107, (2005).
- [19] B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryasov, and P.-O. Widmark. *J. Phys. Chem. A*, **109**, p. 6275, (2005).
- [20] V. Kellö and A.J. Sadlej. *Theor. Chim. Acta*, **92**, p. 253, (1995).
- [21] A. Baranowska, M. Siedlecka, and A. J. Sadlej. *Theor. Chem. Acc.*, **118**, p. 959, (2007).
- [22] T. Koga, H. Aoki, J. M. G. de la Veja, and H. Tatewaki. *Theor. Chem. Acc.*, **96**, p. 248, (1997).
- [23] D. P. Chong. *Mol. Phys.*, **103**, p. 749, (2005).

- [24] C. W. Bauschlicher Jr. and P. R. Taylor. *Theor. Chem. Acc.*, **86**, p. 13, (1993).
- [25] C. W. Bauschlicher Jr. *Theor. Chem. Acc.*, **92**, p. 183, (1995).
- [26] A. Ricca and C. W. Bauschlicher Jr. *Theor. Chim. Acc.*, **106**, p. 314, (2001).
- [27] F. Weigend and R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, **7**, p. 3297, (2005).
- [28] M. Pitoňák, P. Neográdi, V. Kellö, and M. Urban. *Mol. Phys.*, **104**, p. 2277, (2006).
- [29] B. O. Roos, V. Veryasov, and P.-O. Widmark. *Theor. Chem. Acc.*, **111**, p. 345, (2004).
- [30] B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryasov, and P.-O. Widmark. *J. Phys. Chem. A*, **108**, p. 2851, (2004).
- [31] F. Jensen. *J. Chem. Phys.*, **115**, p. 9113, (2001).
- [32] F. Jensen. *J. Chem. Phys.*, **116**, p. 7372, (2002).
- [33] A. Canal Neto, E. P. Muniz, R. Centoducatte, and F. E. Jorge. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **718**, p. 219, (2005).
- [34] P. L. Barbieri, P. A. Fantin, and F. E. Jorge. *Mol. Phys.*, **104**, p. 2945, (2006).
- [35] G. G. Camiletti, S. F. Machado, and F. E. Jorge. *J. Comput. Chem.*, **29**, p. 2434, (2008).
- [36] S. F. Machado, G. G. Camiletti, F. E. Jorge, and R. S. Jorge. *Mol. Phys.*, **107**, p. 1713, (2009).
- [37] C. L. Barros, P. J. P. de Oliveira, F. E. Jorge, A. Canal Neto, and M. Campos. *Mol. Phys.*, **108**, p. 1965, (2010).
- [38] C. T. Campos and F. E. Jorge. *Mol. Phys.*, DOI: 10.1080/00268976.2012.709282, (2012).
- [39] P. J. P. de Oliveira and F. E. Jorge. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, **41**, p. 145101, (2008).
- [40] G. G. Camiletti, A. Canal Neto, F. E. Jorge, and S. F. Machado. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **910**, p. 122, (2009).
- [41] P. J. P. de Oliveira, C. L. Barros, F. E. Jorge, A. Canal Neto, and M. Campos. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **948**, p. 43, (2010).
- [42] D. Feller, K. A. Peterson, W. A. de Jong, and D. A. Dixon. *J. Chem. Phys.*, **118**, p. 3510, (2003).
- [43] M. Douglas and N. M. Kroll. *Ann. Phys. (N.Y.)*, **82**, p. 89, (1974).
- [44] B. A. Hess. *Phys. Rev. A*, **32**, p. 756, (1985).
- [45] B. A. Hess. *Phys. Rev. A*, **33**, p. 3742, (1986).
- [46] W. A. de Jong, R. J. Harrison, and D. A. Dixon. *J. Chem. Phys.*, **114**, p. 48, (2001).
- [47] F. E. Jorge, A. Canal Neto, G. G. Camiletti, and S. F. Machado. *J. Chem. Phys.*, **130**, p. 64108, (2009).

- [48] K. E. Sandman and S. J. Lippard. Methods for Screening the Potential Anti-tumor Activity of Platinum Compounds in Combinatorial Libraries. In B. Lippert (Ed), *Cisplatin*, pp. 523–536, VCHCA/Wiley–VCH, Zurich/Weinheim. (1999).
- [49] C. F. J. Barnard, F. I. Raynaud, and L. R. Kelland. Development of an Orally Active Platinum Anticancer Drug:JM216. In M. J. Clarke and P. J. Sadler (Eds), *Metallopharmaceuticals I: DNA Interactions*, pp. 45–72, Springer, Berlin. (1999).
- [50] W. J. F. van der Vijgh. *Clin. Pharmacokinet.*, **21**, p. 242, (1991).
- [51] P. Pyykkö. *Chem. Rev.*, **88**, p. 563, (1988).
- [52] M. Dolg. Effective Core Potentials. In J. Grotendorst (Ed), *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, volume 3, pp. 507–540, John von Neumann Institute for Computing, Jülich. (2000).
- [53] G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, and S. F. Vyboishchikov. *Rev. Comp. Chem.*, **8**, p. 63, (1996).
- [54] R. Wysokiński and D. Michalska. *J. Comput. Chem.*, **22**, p. 901, (2001).
- [55] D. Michalska and R. Wysokiński. *Chem. Phys. Lett.*, **403**, p. 211, (2005).
- [56] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang. *Phys. Rev. B*, **54**, p. 16533, (1996).
- [57] C. Adamo and V. Barone. *J. Chem. Phys.*, **108**, p. 664, (1998).
- [58] Ana M. Amado, Sónia M. Fiuza, Maria P. M. Marques, and Luis A. E. Batista de Carvalho. *J. Chem. Phys.*, **127**, p. 185104, (2007).
- [59] Sónia M. Fiuza, Ana M. Amado, Maria P. M. Marques, and Luis A. E. Batista de Carvalho. *J. Phys. Chem. A*, **112**, p. 3253, (2008).
- [60] R. Wysokiński, J. Kuduk-Jaworska, and D. Michalska. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **758**, p. 169, (2006).
- [61] M. Morgen, E. T. Ryan, J. Zhao, C. Hu, T. Cho, and P. S. Ho. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **30**, p. 645, (2000).
- [62] R. Burbidge, M. Trotter, B. Buxton, and S. Holden. *Comput. Chem.*, **26**, p. 14, (2001).
- [63] G. A. Kaminski, H. A. Stern, B. J. Berne, R. A. Friesner, Y. X. Cao, R. B. Murphy, R. Zhou, and T. A. Halgren. *J. Comput. Chem.*, **23**, p. 1515, (2002).
- [64] R. P. Verma, A. Kurup, and C. Hansch. *Bioorg. Med. Chem.*, **13**, p. 237, (2005).
- [65] D. P. Shelton. *Phys. Rev. A*, **42**, p. 2578, (1980).
- [66] C. Gaiser and B. Fellmuth. *Eur. Phys. Lett.*, **90**, p. 63002, (2010).
- [67] N. P. Labello, A. M. Ferreira, and H. A. Kurtz. *J. Phys. Chem. A*, **110**, p. 13507, (2006).
- [68] N. P. Labello, A. M. Ferreira, and H. A. Kurtz. *Int. J. Quantum Chem.*, **106**, p. 3140, (2006).
- [69] P. Salek, T. Helgaker, and T. Saue. *Chem. Phys.*, **311**, p. 187, (2005).

- [70] K. G. Dyall. *J. Chem. Phys.*, **98**, p. 9678, (1993).
- [71] P. M. Arruda, A. Canal Neto, and F. E. Jorge. *Int. J. Quantum Chem.*, **109**, p. 1189, (2009).
- [72] C. T. Campos and F. E. Jorge. *Int. J. Quantum Chem.*, **109**, p. 285, (2009).
- [73] G. Maroulis, C. Makris, D. Xenides, and P. Karamanis. *Mol. Phys.*, **98**, p. 481, (2000).
- [74] G. Maroulis and A.J. Thakkar. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **21**, p. 3819, (1988).
- [75] G. Maroulis and A.J. Thakkar. *J. Chem. Phys.*, **89**, p. 7320, (1988).
- [76] G. Maroulis and A.J. Thakkar. *Mol. Phys.*, **73**, p. 1235, (1991).
- [77] C. Lupinetti and A. J. Thakkar. *J. Chem. Phys.*, **125**, p. 194317, (2006).
- [78] D. P. Shelton and J.E. Rice. *Chem. Rev.*, **94**, p. 3, (1994).
- [79] J. Mitroy, M. S. Safronova, and C.W. Clark. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **43**, p. 202001, (2010).
- [80] A. J. Sadlej. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **53**, p. 1995, (1988).
- [81] V. Kellö and A.J. Sadlej. *Theor. Chim. Acta*, **83**, p. 351, (1992).
- [82] P. Neogrady, V. Kello, M. Urban, and A.J. Sadlej. *Theor. Chim. Acta*, **93**, p. 101, (1996).
- [83] P. Karamanis and G. Maroulis. *Int. J. Quantum Chem.*, **90**, p. 483, (2002).
- [84] D. Xenides and G. Maroulis. *J. Comput. Methods Sci. Eng.*, **6**, p. 201, (2006).
- [85] G. A. Ceolin, R. C. de Berrêdo, and F. E. Jorge. *Theor. Chem. Acc.*, **132**, p. 1339, (2013).
- [86] R. C. de Berrêdo and F. E. Jorge. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **961**, p. 107, (2010).
- [87] R. C. de Berrêdo, F. E. Jorge, Sara S. Jorge, and R. Centoducatte. *Compt. Theor. Chem.*, **965**, p. 236, (2011).
- [88] Harvey E. Rose. *Linear Algebra: A Pure Mathematical Approach*. Birkhäuser, Boston, (2002).
- [89] M. A. Castro and S. Canuto. O Método Hartree-Fock. In N. H. Morgon and K. Coutinho (Eds), *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, pp. 1–27, Editora Livraria da Física, São Paulo. (2007).
- [90] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, New York, (1989).
- [91] E. G. Lewars. *Computational Chemistry*. Springer, 2nd edition, (2011).
- [92] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA, 6th edition, (2009).
- [93] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2nd edition, (2007).



- [94] C. Møller and M. S. Plesset. *Phys. Rev.*, **46**, p. 618, (1934).
- [95] R. J. Bartlett. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **32**, p. 359, (1981).
- [96] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, and J. A. Pople. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley, New York, (1986).
- [97] R. Shankar. *Principles of Quantum Mechanics*. Springer, New York, 2nd edition, (1994).
- [98] J. J. Sakurai and J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, San Francisco, 2nd edition, (2011).
- [99] I. Shavitt and R. J. Bartlett. *Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, (2009).
- [100] M. A. Castro and S. Canuto. Métodos Perturbativos para obtenção de correlação Eletrônica. In N. H. Morgon and K. Coutinho (Eds), *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, pp. 113–144, Editora Livraria da Física, São Paulo. (2007).
- [101] F. Coster. *Nuclear Phys.*, **7**, p. 421, (1958).
- [102] H. Kümmel, K. H. Lührmann, and J. G. Zabolitzki. *Phys. Rep.*, **36**, p. 1, (1978).
- [103] J. Čížek. *J. Chem. Phys.*, **45**, p. 4256, (1966).
- [104] J. Čížek. *Adv. Chem. Phys.*, **14**, p. 35, (1969).
- [105] S. Wilson. *Basis Sets for Electronic Structure Calculations*. Plenum Press, New York, (1994).
- [106] R. J. Bartlett and D. M. Silver. *Int. J. Quantum Chem.*, **S9**, p. 183, (1975).
- [107] R. J. Bartlett and G. D. Purvis. *Int. J. Quantum Chem.*, **14**, p. 561, (1978).
- [108] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, and H. S. Binkley. *Int. J. Quantum Chem.*, **14**, p. 545, (1978).
- [109] P. Carsky and M. Urban. *Ab Initio Calculations: Methods and Applications in Chemistry*. Springer, New York, (1980).
- [110] J. Paldus, J. Čížek, and I. Shavitt. *Phys. Rev. A*, **5**, p. 50, (1972).
- [111] S. Borman. *Chem. Eng. News*, **22**, p. 91, (1990).
- [112] T. Ziegler. *Chem. Rev.*, **91**, p. 651, (1990).
- [113] E. Fermi. *Accad. Naz. Linei.*, **6**, p. 602, (1927).
- [114] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, **23**, p. 542, (1927).
- [115] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, **78**, p. 748, (1950).
- [116] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, **136**, p. 864, (1964).
- [117] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev. A*, **140**, p. 1133, (1965).
- [118] R. G. Parr and W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, (1989).

- [119] J. P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B*, **33**, p. 8800, (1986).
- [120] A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, **38**, p. 3098, (1988).
- [121] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, **37**, p. 785, (1988).
- [122] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, **33**, p. 8822, (1986).
- [123] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. *Can. J. Phys.*, **58**, p. 1200, (1980).
- [124] P. Pyykkö. In S. Wilson (Ed), *Methods In Computational Chemistry: Relativistic Effects In Atoms And Molecules*, volume 2, pp. 137–226, Plenum Press, London. (1988).
- [125] Kenneth G. Dyall and Knut Fægri, Jr. *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*. Oxford University Press, New York, (2007).
- [126] B. C. Kellog. *An Introduction to Relativistic Electronic Structure Theory in Quantum Chemistry*. University of Georgia, Athens, Ga. USA, (1996).
- [127] G. Jansen and B. A. Hess. *Phys. Rev. A*, **39**, p. 6016, (1989).
- [128] V. Kellö, A.J. Sadlej, and B. A. Hess. *J. Chem. Phys.*, **105**, p. 1995, (1996).
- [129] C. Collins, K. G. Dyall, and I. H. F. Schäfer. *J. Chem. Phys.*, **102**, p. 2024, (1995).
- [130] E. Clementi and C. Roetti. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **14**, p. 177–478, (1974).
- [131] P. E. Cade and W. M. Huo. *J. Chem. Phys.*, **47**, p. 614, (1967).
- [132] K. Ruedenberg, R. C. Raffanetti, and R. D. Bardo. In D. W. Smith and W. B. McRae (Eds), *Proceedings of the 1972 Boulder Summer Research Conference on Theoretical Chemistry*, pp. 137–226, John Wiley & Sons, New York. (1973).
- [133] R. C. Reeves. *J. Chem. Phys.*, **39**, p. 1, (1963).
- [134] R. C. Raffanetti and K. Ruedenberg. *J. Chem. Phys.*, **59**, p. 5978, (1973).
- [135] G. H. F. Diercksen and S. Wilson. *Methods in Computational Molecular Physics*. Springer, New York, (1983).
- [136] D. M. Silver, S. E. Wilson, and W. C. Nieupoort. *Int. J. Quant. Chem.*, **14**, p. 635, (1978).
- [137] S. Huzinaga and M. Klobukowski. *Chem. Phys. Lett.*, **120**, p. 159, (1985).
- [138] H. Partridge. *J. Chem. Phys.*, **87**, p. 6643, (1987).
- [139] H. Partridge. *J. Chem. Phys.*, **90**, p. 1043, (1989).
- [140] J. R. Mohallem, R. M. Dreizler, and M. Trsic. *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, **20**, p. 45, (1986).
- [141] A. B. F. da Silva and M. Trsic. *Can. J. Chem.*, **74**, p. 1526, (1996).
- [142] F. E. Jorge and R. F. Martins. *Chem. Phys.*, **233**, p. 1, (1998).
- [143] F. E. Jorge and P. A. Fantin. *Chem. Phys.*, **249**, p. 105, (1999).

- [144] F. E. Jorge and M. L. Franco. *Chem. Phys.*, **253**, p. 21, (2000).
- [145] F. E. Jorge and E. P. Muniz. *Int. J. Quantum Chem.*, **71**, p. 307, (1999).
- [146] F. E. Jorge and H. M. Aboul Hosn. *Chem. Phys. Lett.*, **255**, p. 265, (2001).
- [147] F. E. Jorge and E. V. R. de Castro. *Chem. Phys. Lett.*, **302**, p. 454, (1999).
- [148] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, and T. L. Windus. *J. Chem. Phys.*, **109**, p. 1223, (1998).
- [149] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, and L. A. Curtiss. *J. Comp. Chem.*, **22**, p. 976, (2001).
- [150] S. J. Chakravorty, G. Corongiu, J. R. Flores, V. Sonnad, E. Clementi, V. Carra-  
vetta, and I. Cacelli. *Modern Techniques in Computational Chemistry MOTTECC-89*.  
ESCOM, Leiden, (1989).
- [151] J. C. Pinheiro, F. E. Jorge, and E. V. R. de Castro. *Acc. Chem. Res.*, **12**, p. 271,  
(1979).
- [152] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, and coworkers. *Gaussian 09, Revision*  
*A.02*. Gaussian Inc., Wallingford CT, (2009).
- [153] R. Brummelhuis, H. Siedentop, and E. Stockmeyer. *Doc. Math.*, **7**, p. 167, (2002).
- [154] C. E. Moore. *Atomic Energy Levels - NSRDS-NBS 35*. National Bureau of Stan-  
dards, Washington, (1971).
- [155] K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen, and H. Stoll. *J. Phys. Chem A*, **110**,  
p. 13877, (2006).
- [156] N. J. DeYonker, K. A. Peterson, and A. K. Wilson. *J. Phys. Chem A*, **111**, p. 11383,  
(2007).
- [157] E. V. R. de Castro, F. E. Jorge, and J. C. Pinheiro. *Chem. Phys.*, **243**, p. 1, (1999).
- [158] P. Carloni, W. Andreoni, J. Hutter, A. Curioni, P. Giannozzi, and M. Parrinello.  
*Chem. Phys. Lett.*, **234**, p. 50, (1995).
- [159] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, and coworkers. *Gaussian 03, Revision*  
*A.1*. Gaussian Inc., Pittsburgh, (2003).
- [160] L. Visscher and K. G. Dyall. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **67**, p. 207,  
(1997).
- [161] P. Chandra and B. A. Hess. *Theor. Chim. Acta*, **88**, p. 183, (1994).
- [162] T. Nakajima and K. Hirao. *J. Chem. Phys.*, **116**, p. 8270, (2002).
- [163] R. L. A. Haiduke, M. Comar Jr., and A. B. F. da Silva. *Chem. Phys.*, **331**, p. 173,  
(2006).
- [164] R. Fukuda, M. Hada, and H. Nakatsuji. *J. Chem. Phys.*, **118**, p. 1027, (2003).
- [165] M. N. Weaver and K. M. Merz Jr. *Mol. Phys.*, **107**, p. 1251, (2009).
- [166] Y. Ishikawa, H. Sekino, and R. C. Binning Jr. *Chem. Phys. Lett.*, **165**, p. 237,  
(1990).

- [167] Y. Ishikawa. *Chem. Phys. Lett.*, **212**, p. 547, (1993).
- [168] M. Mayer, O. D. Häberlen, and N. Rösch. *Phys. Rev. A*, **54**, p. 4775, (1996).
- [169] Y. Watanabe, H. Tatewaki, T. Koga, and O. Matsuoka. *J. Comput. Chem.*, **27**, p. 48, (2006).
- [170] L. Visscher and K. G. Dyall. *J. Chem. Phys.*, **104**, p. 9040, (1996).
- [171] L. Visscher, J. Styszynski, and W. C. Nieuwpoort. *J. Chem. Phys.*, **105**, p. 1997, (1996).
- [172] L. Visscher, J. Styszynski, W. C. Nieuwpoort, K. Faegri, and O. Gropen. *J. Chem. Phys.*, **99**, p. 6704, (1993).
- [173] K. S. Pitzer. *Acc. Chem. Res.*, **12**, p. 271, (1979).
- [174] F. Neese. *An Ab Initio Density Functional and Semiempirical Program Package*. Max-Planck Institute for Bioinorganic Chemistry, Mülheim an der Ruhr, Germany, (2005).
- [175] G. H. W. Milburn and M. R. Truter. *J. Chem. Soc.*, **11**, p. 1609, (1966).
- [176] B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, A. M. Zaki, R. L. Beddoes, R. J. Cernik, and O. S. Mills. *J. Mol. Struct.*, **130**, p. 97, (1985).
- [177] R. Shandles, E. O. Schlemper, and R. K. Murmann. *Inorg. Chem.*, **10**, p. 2785, (1971).
- [178] M. Atoji, J. W. Richardson, and R.E. Rundle. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, p. 3017, (1957).
- [179] P. J. Hay and W. R. Wadt. *J. Chem. Phys.*, **82**, p. 270, (1985).
- [180] T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay. In H. F. Schaefer III (Ed), *Modern Theoretical Chemistry*, volume 3, p. 1, Plenum, Zurich/Weinheim. (1977).
- [181] P. J. Hay and W. R. Wadt. *J. Chem. Phys.*, **82**, p. 284, (1985).
- [182] C. A. Lepre and S. J. Lippard. In H. F. Schaefer III (Ed), *Nucleic Acids and Molecular Biology*, volume 4, pp. 4–38, Springer, Berlin. (1990).
- [183] E. Tornaghi, W. Andreoni, P. Carloni, J. Hutter, and M. Parrinello. *Chem. Phys. Lett.*, **246**, p. 469, (1995).
- [184] Y. Zhao and D. G. Truhlar. *J. Chem. Phys.*, **125**, p. 194101, (2006).
- [185] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98**, p. 5648, (1993).
- [186] T. Yanai, D. Tew, and N. Handy. *Chem. Phys. Lett.*, **393**, p. 51, (2004).
- [187] C. Adamo and V. Barone. *J. Chem. Phys.*, **110**, p. 6158, (1999).
- [188] Y. Zhao and D. G. Truhlar. *Theor. Chem. Acc.*, **120**, p. 215, (2008).
- [189] M. C. McCarthy, R. W. Field, R. Engleman, and P. F. Bernath. *J. Mol. Spectros.*, **158**, p. 208, (1993).
- [190] S. Huzinaga and B. Miguel. *Chem. Phys. Lett.*, **175**, p. 289, (1990).

- [191] S. Huzinaga and M. Klobukowski. *Chem. Phys. Lett.*, **212**, p. 260, (1993).
- [192] T. Söhnel, H. Hermann, and P. Schwerdtfeger. *J. Phys. Chem. B*, **109**, p. 526, (2005).
- [193] E. Goll and H. Stoll. *Phys. Rev. A*, **76**, p. 032507, (2007).
- [194] A. Canal Neto and F. E. Jorge. *Chirality*, **19**, p. 67, (2007).
- [195] A. Canal Neto and F. E. Jorge. *Chinese Phys. Lett.*, **24**, p. 1207, (2007).
- [196] C. T. Campos, F. E. Jorge, T. P. Silva, and M. R. Coppo. *Chem. Phys. Lett.*, **494**, p. 170, (2010).