

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

Conjunto de Bases Gaussianas Aumentado de Qualidade  
Quádrupla Zeta de Valência para os Átomos K e Sc–Kr:  
Aplicação em Cálculos HF, MP2 e DFT de Propriedades  
Elétricas Moleculares

*Lucas Sousa Carvalho Martins*

Vitória, 2013

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

Conjunto de Bases Gaussianas Aumentado de Qualidade  
Quádrupla Zeta de Valência para os Átomos K e Sc–Kr:  
Aplicação em Cálculos HF, MP2 e DFT de Propriedades  
Elétricas Moleculares

*Lucas Sousa Carvalho Martins*

Dissertação 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 Mestre em Física, na área de concentração em Física Atômica e Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Elias Jorge

Vitória, 2013

# Dedicatória

Aos meus pais:

*Elias de Aguiar Martins*

*Rosemary de Sousa Carvalho Martins*

# Agradecimentos

A Deus por ser o provedor de tudo. Ao meu orientador, professor Dr. Francisco Elias Jorge, pela atenção dispensada, dedicação e proposta de trabalho. Ao professor Dr. Antônio Canal Neto pelo pronto auxílio na resolução de problemas técnicos que surgiram durante a execução deste trabalho. Ao professor Dr. Ricardo Coelho de Berrêdo que, de maneira bastante gentil, me cedeu o seu modelo  $\text{\LaTeX}$  de dissertação. Aos meus pais pelo apoio constante. Aos colegas do grupo de Química Quântica da UFES. A Capes o apoio financeiro.

# Sumário

Lista de Tabelas	v
Lista de Abreviaturas	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Métodos Teóricos</b>	<b>6</b>
2.1 Introdução . . . . .	6
2.2 Definição do Problema . . . . .	7
2.3 A Aproximação Hartree-Fock . . . . .	10
2.4 Variantes da Teoria Hartree-Fock . . . . .	15
2.4.1 Hartree-Fock Não Restrito . . . . .	15
2.4.2 Hartree-Fock Restrito . . . . .	18
2.4.3 Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta . . . . .	19
2.5 O Formalismo de Hartree-Fock-Roothaan . . . . .	21
2.6 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset . . . . .	24
2.7 Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	27
2.7.1 Princípios Básicos da Teoria . . . . .	29
2.7.2 Aproximações para o Funcional de Troca-Correlação . . . . .	31
<b>3 Conjuntos de Funções de Base</b>	<b>35</b>
3.1 Introdução . . . . .	35
3.2 Orbitais Tipo Gaussianas . . . . .	36
3.3 Contração de Conjunto de Bases . . . . .	38
3.4 Classificação de Conjuntos de Bases . . . . .	41
3.4.1 Qualidade X-Zeta de Valência . . . . .	41
3.4.2 Funções de Polarização . . . . .	43
3.4.3 Funções Difusas . . . . .	43
3.5 Bases Iguamente e Bem Temperadas . . . . .	44
3.6 O Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado . . . . .	45
<b>4 Geração do Conjunto de Bases Aumentado Quádrupla Zeta para os Elementos K e Sc–Kr</b>	<b>49</b>
4.1 Introdução . . . . .	49
4.2 Funções Difusas para K e Sc-Kr . . . . .	49
4.3 Detalhes Computacionais . . . . .	50
4.4 Resultados e Discussão . . . . .	51
<b>5 Conclusão</b>	<b>60</b>
Referências Bibliográficas	62

# Lista de Tabelas

4.1	Comparação de valores teórico (estático) e experimental para $\mu$ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ (em a.u.) de $K_2$ , $ScF$ , $TiCl_4$ , $As_2$ , $As_4$ , $BrCl$ e $BrCN$ . . . . .	54
4.2	Comparação de valores teóricos (estáticos) para $\mu$ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ (em a.u.) de aglomerados de $Cu_n$ ( $n \leq 4$ ) . . . . .	58

# Lista de Abreviaturas

AO	<i>Atomic Orbital</i>
a.u.	<i>atomic units</i>
AXZP (X = D, T, and Q)	<i>Augmented Basis Set of X-Zeta Valence Quality Plus Polarization Functions</i>
CBS	<i>Complete Basis Set</i>
CC	<i>Coupled-Cluster</i>
CCSD(T)	<i>Coupled-Cluster with Single, Double and Perturbative Triple Excitations</i>
CGTO	<i>Contracted Gaussian-type Orbital</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
ECP	<i>Effective Core Potential</i>
GBS	<i>Gaussian Basis Set</i>
GCHF	<i>Generator Coordinate Hartree-Fock</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GHF	<i>General Hartree-Fock</i>
GTO	<i>Gaussian-type Orbital</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
IGCHF	<i>Improved Generator Coordinate Hartree-Fock</i>
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
MO	<i>Molecular Orbital</i>
MP $n$ ( $n = 2, 3, 4, \dots$ )	<i><math>n</math>th-Order Møller-Plesset Perturbation Theory</i>
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
ROHF	<i>Restricted Open-shell Hartree-Fock</i>
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
STO	<i>Slater-type Orbital</i>
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
XZP (X = D, T, and Q)	<i>Basis Set of X-Zeta Valence Quality Plus Polarization Functions</i>

# Resumo

Conjunto de bases Gaussianas aumentado de qualidade quádrupla zeta de valência mais funções de polarização para os átomos de K e de Sc até Kr é apresentado. Ele foi construído a partir do conjunto não aumentado para todos os elétrons pela adição de funções difusas (simetrias  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $g$  e  $h$ ), que foram otimizadas para o estado fundamental dos ânions. A partir desse conjunto, momento de dipolo elétrico e polarizabilidades Hartree-Fock, teorias de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem e do funcional da densidade para uma amostra de moléculas bem como para os aglomerados de  $\text{Cu}_n$  ( $n \leq 4$ ) foram calculados e comparados com valores teórico e experimental disponíveis na literatura.



# Abstract

Augmented Gaussian basis set of quadruple zeta valence quality plus polarization functions for the atoms K and from Sc to Kr is presented. It was constructed from the all-electron unaugmented set by addition of diffuse functions (*s*, *p*, *d*, *f*, *g*, and *h* symmetries) that were optimized for the anion ground states. From this set, Hartree-Fock, second-order Møller-Plesset perturbation theory, and density functional theory electric dipole moment and polarizabilities for a sample of molecules as well as for  $\text{Cu}_n$  ( $n \leq 4$ ) clusters were calculated and compared with theoretical and experimental values available in the literature.

# Capítulo 1

## Introdução

O presente trabalho está inserido no campo da Química Quântica, ramo do conhecimento científico que integra as disciplinas de Mecânica Quântica, Matemática Aplicada, Ciência da Computação e Química.

O problema fundamental a ser resolvido em Química Quântica é o cálculo de propriedades moleculares que são de interesse prático em campos que vão desde a Ciência de Materiais até a Bioquímica. A energia total de uma molécula bem como a maioria das outras propriedades podem ser calculadas resolvendo a equação de Schrödinger molecular independente do tempo. Entretanto, o grau de complexidade envolvido nesta equação é bastante grande.

Dentre os recursos que a Química Quântica dispõe atualmente para resolver este problema, encontram-se os métodos *ab initio*, que partem de primeiros princípios da Mecânica Quântica.

Historicamente, o primeiro método *ab initio* para cálculo de estrutura eletrônica foi proposto por D. R. Hartree em 1928 [1]. O método de Hartree considera cada elétron como sendo probabilisticamente independente dos demais, movendo-se em um campo médio gerado pelos outros elétrons. Para isso, a função de onda do sistema é escolhida como um produto de orbitais espaciais de um elétron, o que acaba por reduzir o tamanho do espaço funcional subjacente às custas de um dramático crescimento da complexidade matemática das equações [2]. Por esse motivo, as equações de Hartree são resolvidas iterativamente, através de um método denominado campo autoconsistente (*Self-Consistent Field*, SCF).

Apesar de introduzir o importante conceito da autoconsistência, o método de Hartree

não incorpora a indistinguibilidade dos elétrons, nem inclui o spin de maneira explícita. Essas deficiências foram notadas independentemente por Fock [3] e Slater [4] em 1930 e foram corrigidas por meio da proposição de um *ansatz* para a função de onda total que toma a forma de um produto antissimetrizado de spin-orbitais. A correção resultou na aproximação Hartree-Fock (HF), que utiliza o princípio variacional para buscar a função de onda monodeterminantal ótima, isto é, que minimiza a energia variacional.

Existe, porém, uma limitação que jaz nos próprios fundamentos desta aproximação; o método HF não contabiliza os efeitos de correlação eletrônica. Para suprir essa deficiência métodos correlacionados bastante precisos foram desenvolvidos, alguns dos quais foram utilizados neste trabalho e serão descritos sucintamente no Capítulo 2; referimo-nos as teorias de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (*Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory*, MP2) e do funcional da densidade (*Density Functional Theory*, DFT).

Além dessa limitação de natureza intrínseca, em seus primeiros dias, o método HF também era limitado em termos de aplicação prática: Ele foi projetado originalmente apenas para sistemas atômicos. Para esses sistemas, uma integração analítica sobre as variáveis angulares leva à equações integro-diferenciais onde a única variável é a coordenada radial, possibilitando sua resolução numérica. Entretanto, o mesmo não pode ser feito para sistemas moleculares [5].

Em 1951, Roothaan [6] e Hall [7] propuseram, de forma independente, um formalismo matemático rigoroso para resolver as equações HF em termos de um conjunto finito de funções analíticas conhecidas. Esse procedimento transforma as equações integro-diferenciais acopladas HF em um conjunto de equações algébricas.

Foi, entretanto, a ideia inovadora introduzida por Boys [8] e McWeeny [9] em 1950, de utilizar funções Gaussianas para representar orbitais moleculares, que revolucionou todo o campo da Química Quântica [2,10]. A utilização de funções Gaussianas no contexto do formalismo Roothaan-Hall permitiu que o método HF fosse estendido para cálculos de sistemas moleculares de muitos centros. Em particular, Boys [8] mostrou que todas integrais que aparecem na teoria SCF podem ser calculadas analiticamente se funções tipo Gaussianas são usadas. A enorme vantagem que isso acarretou em termos de eficiência com-

putacional fez com que funções Gaussianas fossem extensivamente utilizadas em cálculos *ab initio* de estruturas moleculares [11].

Na seleção de um conjunto de bases para ser usado na resolução da equação de Schrödinger para átomos e moléculas, os dois critérios principais a serem considerados são tamanho e precisão. Então, é importante manter o conjunto tão compacto quanto possível para um dado nível de precisão e, além dessa qualidade, também é desejável que o conjunto de bases seja um membro de uma sequência hierárquica de conjuntos que se aproximam sistematicamente do limite do conjunto de bases completo (*Complete Basis Set*, CBS).

Schäfer e colaboradores [12] construíram vários conjuntos de bases Gaussianas (*Gaussian Basis Sets*, GBSs) contraídos não relativísticos para átomos até Kr. Almlöf e Taylor [13] descobriram que conjuntos de bases de orbitais naturais derivados a partir de cálculos atômicos correlacionados fornecem uma excelente descrição de propriedades moleculares e Dunning e colaboradores geraram conjuntos de bases de valência polarizada de correlação consistente (cc-pVXZ, X = D, T e Q) para os elementos H e B–Ne [14]. Esses conjuntos foram aumentados com funções difusas e, então, designados como aug-cc-pVXZ (X = D, T e Q) [15]. Para os átomos da primeira e segunda linhas, Jensen [16,17] desenvolveu uma hierarquia de conjuntos de bases para cálculos DFT. Aqui, deve-se mencionar que os conjuntos de Dunning e Jensen foram construídos a partir de um esquema de contração geral. Thakkar e colaboradores geraram GBSs contraídos para os átomos de H até Ar [18,19]. Conjuntos de bases de correlação consistente para todos os elétrons para os elementos 3d (Sc–Zn) foram relatados por Balabanov e Peterson [20]. Além disso, para os metais de transição da primeira linha, conjuntos de bases pequeno e grande [21,22] podem ser encontrados na literatura. Por outro lado, GBSs para todos os elétrons para os elementos da quarta linha não são tão comuns (veja, por ex., Refs. [23–26]). Recentemente, Noro e colaboradores [27] construíram GBSs segmentados compactos, porém ainda precisos, para cálculos de todos os elétrons. Conjuntos não relativísticos nZP (Sapporo-nZP) para Li–Xe (n = D, T, Q), que incorporam eficientemente correlações eletrônicas do caroço e da valência foram desenvolvidos. Esses conjuntos foram aumentados com funções difusas.

Jorge e colaboradores [28–34] apresentaram GBSs de contração segmentada para todos os elétrons de qualidades dupla, tripla e quádrupla zeta de valência mais funções de polarização (*Basis Set of X-Zeta Valence Quality Plus Polarization Functions*, XZP, X = S, D, T, and Q) para os átomos de H até Xe. Para descrever precisamente o comportamento a longa distância da função de onda, os conjuntos de bases DZP (para H–Xe) [28,30,32], TZP (para H–Kr) [29,31] e QZP (para H–Ar) [29] foram aumentados com funções difusas; as funções adicionais são fundamentais para uma descrição acurada de afinidade eletrônica, propriedades elétricas, rotação ótica e ligação de hidrogênio. Esses conjuntos foram designados como XZP aumentados (*Augmented XZP*, AXZP, X=D, T, and Q) [28,35–37].

Propriedades elétricas são importantes em muitos sentidos. Elas explicam a interação a longa distância entre moléculas, a atração ou repulsão eletrostática da distribuição de carga molecular. A universalidade das aplicações tem motivado esforços experimental e teórico sistemáticos no sentido de obter valores confiáveis de polarizabilidade de dipolo, desde que esta é uma quantidade importante nos campos da química e física [38,39].

Em geral, já é um fato bem estabelecido que um conjunto de bases grande é requerido para um cálculo preciso da polarizabilidade e que o efeito da adição de funções difusa e de polarização ao conjunto de bases é considerável [40]. A maioria dos cálculos envolvendo metais de transição até agora reportados na literatura tem usado o conjunto de bases de Sadlej, que é conhecido ser um conjunto de bases razoável, particularmente para cálculos de propriedade resposta molecular, ou conjuntos de bases de potencial de caroço efetivo (*Effective Core Potential*, ECP). No entanto, para compostos contendo elementos da terceira e quarta linhas, não existem estudos sistemáticos a respeito da dependência da polarizabilidade com o uso de métodos diferentes (e.g., HF, MP2 e DFT) em conjunção com uma sequência hierárquica de conjuntos de bases.

O objetivo do trabalho presente é estender a sequência hierárquica de conjuntos de bases não relativísticos AXZP [28,35–37] para os elementos da terceira linha, i.e., gerar o conjunto de bases AQZP para K e Sc–Kr. A fim de avaliar a qualidade desse conjunto [41], cálculos de propriedades elétricas HF, MP2 e DFT para uma amostra de moléculas bem

como para os aglomerados de  $\text{Cu}_n$  ( $n \leq 4$ ) foram realizados. A convergência do momento de dipolo elétrico ( $\mu$ ), polarizabilidade de dipolo média ( $\bar{\alpha}$ ) e anisotropia da polarizabilidade ( $\Delta\alpha$ ) estáticos com respeito ao aumento da qualidade do conjunto de bases e correções de correlação eletrônica foram examinadas [41]. Comparação com dados teórico e experimental reportados previamente na literatura foi realizada. Deste estudo espera-se aprofundar o entendimento de propriedades elétricas de aglomerados metálicos e poder também enunciar o melhor procedimento de cálculo a estes níveis de teoria bem como prover resultados teóricos de referência para calibrar cálculos futuros de polarizabilidades de dipolo.

No Capítulo 2 apresentamos os métodos teóricos utilizados neste trabalho, tanto para a geração do conjunto de bases, como para a avaliação de sua qualidade. Os principais conceitos envolvendo conjuntos de bases bem como a terminologia a estes relacionada são introduzidos no Capítulo 3. No Capítulo 4, apresentam-se os resultados e uma discussão sucinta a respeito da qualidade do conjunto de bases gerado neste trabalho. Finalmente, no Capítulo 5, far-se-á as considerações finais.

# Capítulo 2

## Métodos Teóricos

### 2.1 Introdução

Neste Capítulo apresentamos uma visão geral dos métodos teóricos para cálculo de estrutura eletrônica que foram usados neste trabalho, em uma abordagem que privilegia os aspectos conceituais sobre os de derivação matemática das equações. Partindo de um breve vislumbre do principal problema enfrentado pela Química Quântica *ab initio*, apresentamos as aproximações propostas para enfrentá-lo. O aporte conceitual trazido pelo método de Hartree é tomado como ponto de partida para abordagem do método Hartree-Fock e suas variantes. Primeiramente, tal como foi derivado originalmente por Fock [3] e Slater [4], nenhuma restrição é feita sobre os orbitais de um elétron nas equações HF. Restrições adicionais são impostas gradativamente sobre a parte de spin desses orbitais para derivar as versões UHF, RHF e ROHF; nesse sentido, nossa abordagem não necessariamente acompanha a sequência histórica na qual se deu o desenvolvimento teórico. Como um adendo ao método HF, apresentamos a teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem, que acrescenta o efeito de correlação dinâmica não incluído na aproximação de partículas independentes. Uma alternativa aos métodos baseados na função de onda também é apresentada; trata-se da teoria do funcional da densidade, que possui como variável básica a função densidade de probabilidade eletrônica. O papel determinante que a introdução de um conjunto de bases desempenha em todo este cenário, servindo como subsídio para os métodos apresentados, pode ser notado no contexto do formalismo de Hartree-Fock-Roothaan [6,7], que prepara o caminho para uma descrição dos principais

conceitos envolvendo conjuntos de bases, tema do Capítulo seguinte.

## 2.2 Definição do Problema

No campo da Química Quântica é usual se adotar unidades atômicas (a.u.) para expressar grandezas físicas. Esse sistema, que foi originalmente proposto por Hartree em 1928 [1] e nomeado posteriormente na Ref. [42], será adotado neste trabalho.

O operador hamiltoniano quântico não relativístico de uma molécula consistindo de  $N_N$  núcleos (com números atômicos  $Z_\alpha$  e massas  $M_\alpha$ ,  $\alpha = 1, \dots, N_N$ ) e  $N$  elétrons é

$$\hat{H} = - \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_N} \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_N} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.1)$$

onde  $\mathbf{r}_i$  denota a posição do  $i$ -ésimo elétron,  $\mathbf{R}_\alpha$  a posição do  $\alpha$ -ésimo núcleo e  $\nabla_i^2$  o operador laplaciano com respeito a coordenada da  $i$ -ésima partícula.

É conveniente introduzir algumas notações autoexplicativas a fim de nos reportarmos mais facilmente aos termos que compõem o hamiltoniano molecular da Eq.(2.1):

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (2.2)$$

onde

$$\hat{T}_N := - \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (2.2a)$$

$$\hat{T}_e := - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (2.2b)$$

$$\hat{V}_{NN} := \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_N} \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_N} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (2.2c)$$

$$\hat{V}_{eN} := - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} \quad (2.2d)$$

$$\hat{V}_{ee} := \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \quad (2.2e)$$



Com o hamiltoniano molecular  $\hat{H}$  definido como na Eq.(2.1), pretende-se resolver a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}\Psi(\underline{\mathbf{X}}, \underline{\mathbf{x}}) = E\Psi(\underline{\mathbf{X}}, \underline{\mathbf{x}}) , \quad (2.3)$$

onde  $\Psi(\underline{\mathbf{X}}, \underline{\mathbf{x}})$  é a função de onda total do sistema e  $E$  é a energia total correspondente. Também definimos  $\underline{\mathbf{x}} := (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  e  $\underline{\mathbf{X}} := (\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_{N_N})$ , que são, respectivamente, o conjunto de todas as coordenadas espaciais e de spin eletrônicas,  $\mathbf{x}_i := (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ , e nucleares,  $\mathbf{X}_i := (\mathbf{R}_i, \Sigma_i)$ .

Nota-se, entretanto, que é inviável tratar o problema com o grau de generalidade expresso na Eq.(2.3) sendo  $\hat{H}$  definido como na Eq.(2.1), a começar porque o termo de interação elétron-núcleo  $\hat{V}_{eN}$  impede a separabilidade da equação em termos de coordenadas eletrônicas e nucleares.

A solução pensada para contornar esse problema ficou conhecida como *aproximação de Born-Oppenheimer* [43,44]. O tratamento consiste em supor que a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena, de modo que os núcleos se movem lentamente no campo gerado pelos elétrons, e estes últimos, para cada configuração assumida pelos primeiros, imediatamente ajustam seus estados quânticos. Segue, portanto, dessa aproximação que tanto energia eletrônica total,  $E_e$ , quanto a função de onda eletrônica,  $\Psi_e$ , são parametrizadas pelas coordenadas de posição nucleares  $\underline{\mathbf{R}}$  e obedecem à *equação de Schrödinger de núcleos fixos* independente do tempo:

$$\left[ \hat{T}_e + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}; \underline{\mathbf{R}}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \right] \Psi_e(\underline{\mathbf{x}}; \underline{\mathbf{R}}) = E_e(\underline{\mathbf{R}})\Psi_e(\underline{\mathbf{x}}; \underline{\mathbf{R}}) . \quad (2.4)$$

Nessa equação o termo entre colchetes é o *operador hamiltoniano eletrônico*  $\hat{H}_e$ , composto pelo termo  $\hat{T}_e$ , referente a energia cinética dos elétrons, e os termos  $\hat{V}_{ee}$  e  $\hat{V}_{eN}$  que contabilizam, respectivamente, a energias potenciais de interação elétron-elétron e elétron-núcleo. Explicitamente, podemos escrever:

$$\hat{H}_e := - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} , \quad (2.5)$$

onde introduzimos  $r_{ij} := |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  e o potencial externo

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}. \quad (2.6)$$

A Eq.(2.4) é simplesmente a equação de Schrödinger para  $N$  elétrons de massa  $m_e$  e carga  $-e$  sob a ação de um campo elétrico externo gerado por  $N_N$  cargas pontuais (os núcleos) de magnitude  $eZ_\alpha$  nas posições  $\mathbf{R}_\alpha$ .

Uma vez assumida a aproximação de Born-Oppenheimer, o problema central a ser resolvido em Química Quântica é encontrar o estado fundamental do hamiltoniano eletrônico para uma posição fixa  $\mathbf{R}$  dos núcleos.

Até aqui utilizamos o subscrito “ $e$ ” para rotular o hamiltoniano, a função de onda e a energia eletrônicos nas Eqs.(2.4) e (2.5), porém, desde que na descrição dos métodos a seguir nos ocuparemos apenas da solução do problema eletrônico, optamos por omitir tal subscrito.

Observa-se das Eqs.(2.4) e (2.5) que o termo de interação elétron-elétron  $\hat{V}_{ee}$  impede a separabilidade da equação de Schrödinger independente do tempo associada a  $\hat{H}$  nas variáveis de um único elétron. Esse fato impossibilita escrever uma solução geral  $\Psi(\mathbf{x}; \mathbf{R})$  como um produto de orbitais de um elétron e a busca deve ser realizada *a priori* no espaço de Hilbert inteiro.

Uma primeira aproximação que se faz, entretanto, consiste justamente em restringir o espaço de procura da função de onda eletrônica ao considerá-la com uma forma funcional particular que virtualmente desconsidera o termo de repulsão eletrônica do hamiltoniano. Por esse motivo, tal aproximação é comumente denominada *modelo de partículas independentes*. Hartree introduziu essa ideia em 1928 [1] quando escreveu a função de onda total como um produto de  $N$  orbitais espaciais  $\phi_i$  de um elétron,

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i). \quad (2.7)$$

Como se pode ver, a aproximação de Hartree não contempla o princípio de antisimetria da função de onda total. Além disso, os spins dos elétrons não são incluídos explicitamente, embora sejam de maneira implícita, já que não mais que dois elétrons são considerados em cada orbital.

Na abordagem de Hartree cada elétron é concebido como sendo independente dos demais, movendo-se sob a ação de um potencial de interação médio devido aos outros elétrons. A densidade de probabilidade conjunta para os elétrons em uma dada configuração  $\mathbf{r}$  é o produto das densidades de probabilidade eletrônicas individuais. Assim, *em termos probabilísticos*, os elétrons são independentes, embora não sejam independentes em um sentido físico estrito, afinal, cada elétron “enxerga” os demais de maneira média.

## 2.3 A Aproximação Hartree-Fock

Ainda dentro de um modelo de partículas independentes, a aproximação Hartree-Fock (HF) [3,4] propõe-se corrigir o *ansatz* de Hartree para a função de onda total de modo a incluir a *indistinguibilidade dos elétrons*. Por se tratar de um sistema fermiônico, tal inclusão implica na antissimetria da função de onda do sistema com respeito a troca das coordenadas,  $\mathbf{x}_i$  e  $\mathbf{x}_j$ , de qualquer par de elétrons e, portanto, traz em seu bojo o *princípio de exclusão de Pauli*. Assim, a função de onda total HF assume a forma um produto antissimetrizado de  $N$  orbitais de um elétron

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{\mathcal{T}(\mathcal{P}_i)} \mathcal{P}_i[\psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N)] . \quad (2.8)$$

Na Eq.(2.8),  $\mathcal{P}_i$  é o operador que realiza a  $i$ -ésima permutação dos índices que rotulam os elétrons,  $\mathcal{T}(\mathcal{P}_i)$  é o número mínimo de transposições necessárias para ir da ordem natural  $1, 2, \dots, N$  para a ordem da  $i$ -ésima permutação, e o fator  $1/\sqrt{N!}$  impõe a normalização da função de onda, sendo que a soma corre sobre todas as  $N!$  permutações possíveis de  $N$  elétrons. Essa expressão é, na verdade, uma forma matematicamente mais tratável de se escrever o chamado *determinante de Slater*.

Note que o novo formalismo inclui explicitamente o spin do elétron, pois, diferentemente da aproximação de Hartree, a função de onda total não mais é escrita em termos de *orbitais espaciais*,  $\phi_i(\mathbf{r})$ , mas de *spin-orbitais*,  $\psi_i(\mathbf{x})$ . Um spin-orbital *geral* pode ser escrito como

$$\psi(\mathbf{x}) = \phi^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\sigma) + \phi^\beta(\mathbf{r})\beta(\sigma) , \quad (2.9)$$

onde as funções  $\alpha$  e  $\beta$  correspondem aos autoestados *spin-up* e *spin-down* do operador associado à componente  $z$  do spin de um elétron.

O formalismo obtido quando é usada a forma geral para os spin-orbitais encontrada na Eq.(2.9) é chamado *Hartree-Fock Geral* (*General Hartree-Fock*, GHF). Num primeiro momento assumiremos essa situação. Quando restrições adicionais são impostas para a parte de spin dos spin-orbitais, dá-se origem a outras nuances da teoria HF, a saber, as versões UHF, RHF e ROHF, que serão tratadas brevemente na Seção 2.4.

Uma exigência adicional que é feita, além da restrição imposta sobre a forma da função de onda total [Eq.(2.8)], é que os spin-orbitais sejam ortonormalizados, ou seja,

$$\int d^4x \psi_i(\mathbf{x})\psi_j(\mathbf{x}) = \delta_{ij} , \quad (2.10)$$

onde utilizamos a notação compacta  $\int d^4x$  ao invés de  $\sum_{\sigma} \int d^3r$ .

As equações HF podem ser obtidas servindo-se de um procedimento que tem suas bases no Teorema Variacional. Um primeiro passo nessa direção consiste em escrever o funcional correspondente ao valor esperado da energia utilizando como *ansatz variacional* uma função de onda da forma expressa na Eq.(2.8). Para isso é conveniente denotar a parte referente a uma única partícula do hamiltoniano eletrônico  $\hat{H}$  [Eq.(2.5)] por

$$\hat{h}_i = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} , \quad (2.11)$$

desta maneira,

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Psi | \hat{h}_i | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \Psi | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle . \quad (2.12)$$

Computando cada um dos termos da soma acima obtemos para o valor esperado da energia no estado variacional GHF,  $\Psi$ :

$$\begin{aligned} E^{\text{GHF}}[\{\psi_i\}] &:= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \\ &= \sum_i^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left[ \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_j \psi_i \rangle \right] . \end{aligned} \quad (2.13)$$

Nessa expressão identificamos a *integral de um elétron*,

$$h_i := \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle = \sum_{\sigma} \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} \right) \psi_i(\mathbf{x}) d^3r ,$$

e as *integrals de dois elétrons*, que são de dois tipos: A *integral de Coulomb*,

$$\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_i \psi_j \rangle := \sum_{\sigma, \sigma'} \iint \frac{|\psi_i(\mathbf{x})|^2 |\psi_j(\mathbf{x}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' , \quad (2.14)$$

que pode ser interpretada classicamente como a repulsão coulombiana entre as nuvens eletrônicas associadas às densidades de carga  $|\psi_i(\mathbf{x})|^2$  e  $|\psi_j(\mathbf{x})|^2$ , e a *integral de troca*,

$$\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_j \psi_i \rangle := \sum_{\sigma, \sigma'} \iint \frac{\psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j^*(\mathbf{x}') \psi_j(\mathbf{x}) \psi_i(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' , \quad (2.15)$$

que não tem análogo clássico e resulta do caráter antissimétrico da função de onda total, refletindo, portanto, a correlação existente entre elétrons de spins paralelos.

Para derivar as equações HF, deve-se minimizar o funcional energia expresso na Eq.(2.13) sob a restrição de que os spin-orbitais sejam ortonormalizados como na Eq.(2.10). A resolução deste problema de extremos restritos é realizada mediante a introdução de  $N^2$  multiplicadores de Lagrange  $\lambda_{ij}$  na construção de um funcional associado sobre o qual impõe-se a condição de estacionariedade com respeito a variação dos spin-orbitais, o que resulta

$$\hat{F}^{\text{GHF}}[\psi] \psi_j(\mathbf{x}) = \sum_i^N \lambda_{ij} \psi_i(\mathbf{x}) , \quad j = 1, \dots, N . \quad (2.16)$$

A Eq.(2.16) é uma primeira versão das equações HF, que não encontra-se em sua forma canônica (padrão). A entidade matemática  $\hat{F}^{\text{GHF}}$  é o *operador de Fock*, que explicitamente pode ser escrito como

$$\hat{F}^{\text{GHF}}[\psi] := \hat{h} + \sum_j^N \left( \hat{J}_j[\psi] - \hat{K}_j[\psi] \right) , \quad (2.17)$$

onde  $\hat{h}$ ,  $\hat{J}_j[\psi]$  e  $\hat{K}_j[\psi]$  são, respectivamente, o *operador de um elétron*, o *operador de Coulomb* e o *operador de troca*, que podem ser definidos pela atuação sobre uma função arbitrária  $\varphi(\mathbf{x})$  da seguinte maneira:

$$\hat{h}\varphi(\mathbf{x}) := \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|} \right) \varphi(\mathbf{x}) , \quad (2.18a)$$

$$\hat{J}_j[\psi]\varphi(\mathbf{x}) := \left( \int \frac{|\psi_j(\mathbf{x}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^4 x' \right) \varphi(\mathbf{x}) , \quad (2.18b)$$

$$\hat{K}_j[\psi]\varphi(\mathbf{x}) := \left( \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{x}')\varphi(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^4 x' \right) \psi_j(\mathbf{x}) . \quad (2.18c)$$

Adicionalmente pode-se mostrar que, se o funcional o qual foi minimizado para resultar na Eq.(2.16) é real, a matriz  $\mathbf{\Lambda} := (\lambda_{ij})_{N \times N}$  cujas entradas são os multiplicadores de Lagrange é hermitiana, isto é

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*, \quad i, j = 1, \dots, N. \quad (2.19)$$

Este fato garante que existe uma matriz unitária  $\mathbf{U}$  que diagonaliza  $\mathbf{\Lambda}$ , ou seja,  $(\boldsymbol{\varepsilon})_{ij} := (\mathbf{U}^{-1}\mathbf{\Lambda}\mathbf{U})_{ij} \equiv (\mathbf{U}^\dagger\mathbf{\Lambda}\mathbf{U})_{ij} = \delta_{ij}\varepsilon_i$ .

Por outro lado, se os  $N$  spin-orbitais soluções da Eq.(2.16), são arranjos em uma matriz linha  $\boldsymbol{\psi}$ , pode-se reescrever Eq.(2.16) em forma matricial como

$$\mathbf{F}^{\text{GHF}}\boldsymbol{\psi} = \boldsymbol{\psi}\mathbf{\Lambda}. \quad (2.20)$$

Multiplicando a Eq.(2.20) à direita por  $\mathbf{U}$  e inserindo a matriz unidade entre os dois fatores do lado direito da igualdade, obtém-se

$$\mathbf{F}^{\text{GHF}}\boldsymbol{\psi}\mathbf{U} = \boldsymbol{\psi}\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger\mathbf{\Lambda}\mathbf{U} \quad (2.21)$$

que torna-se

$$\mathbf{F}^{\text{GHF}}\boldsymbol{\psi}' = \boldsymbol{\psi}'\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.22)$$

se definirmos  $\boldsymbol{\psi}' = \boldsymbol{\psi}\mathbf{U}$ , a transformação que leva o conjunto original de spin-orbitais  $\{\psi_i\}$  a um novo conjunto de spin-orbitais  $\{\psi'_i\}$  denominados *orbitais canônicos*.

É possível mostrar facilmente que tal transformação preserva a ortonormalidade dos spin-orbitais e que a função de onda total construída a partir dos orbitais canônicos  $\Psi(\{\psi'_i\})$  difere da original  $\Psi(\{\psi_i\})$  por um fator de fase global; o que obviamente as tornam equivalentes para todos os propósitos físicos. Além disso, mostra-se que o operador de Fock é invariante com respeito a uma transformação unitária, de tal maneira que qualquer transformação unitária sobre os spin-orbitais que constituem solução das equações HF [Eq.(2.16)] resulta em um conjunto diferente que também é solução das mesmas equações.

Em termos dos orbitais canônicos as Eqs.(2.16) podem ser reescritas como

$$\hat{F}^{\text{GHF}}[\boldsymbol{\psi}]\psi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{x}), \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.23)$$

Na expressão acima designamos os orbitais canônicos simplesmente por  $\psi_i$ , omitindo o sobrescrito “linha”, já que vamos nos limitar a eles nas discussões subsequentes.

Observe que, como o operador de Fock  $\hat{F}^{\text{GHF}}$  depende de todo o conjunto de spin-orbitais  $\{\psi_i\}$ , as Eqs.(2.23) não são equações de autovalor usuais, mas tratam-se de um *problema de pseudo-autovalor* [45], sendo bastante complicadas do ponto de vista matemático. Ocorre que, enquanto a equação de Schrödinger eletrônica original [Eq.(2.4)] dependia de  $3N$  variáveis espaciais, as expressões acima dependem apenas de 3. Isto é o que ganha-se com a drástica redução do espaço variacional quando da restrição a funções de onda na forma de um único determinante de Slater [Eq.(2.8)]. Por outro lado, ao tornar o problema tratável, paga-se o preço com aumento da complexidade matemática das expressões, de modo que, enquanto a equação de Schrödinger eletrônica era uma equação diferencial linear, as equações HF [Eq.(2.23)] são  $N$  equações integro-diferenciais não-lineares acopladas [2].

Essa complexidade impossibilita qualquer abordagem analítica do problema e exige que a busca por sua solução seja feita através de um procedimento iterativo denominado método de *campo autoconsistente* (*Self-Consistent Field*, SCF), que será descrito em linhas gerais na Seção 2.5, no contexto das equações de Roothaan-Hall.

Ainda quanto à Eq.(2.23), é instrutivo avaliar o significado físico dos elementos  $\varepsilon_i$  que aparecem na forma diagonal da matriz dos multiplicadores de Lagrange  $\boldsymbol{\varepsilon}$ . Para esse fim, multiplicamos a Eq.(2.23) por  $\psi_i^*(\mathbf{x})$ , integramos em  $\mathbf{x}$ , e utilizamos a definição do operador de Fock na Eq.(2.17) em conjunção com a Eq.(2.18) para obtermos:

$$\langle \psi_i | \hat{F}^{\text{GHF}} | \psi_i \rangle = h_i + \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}) = \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, N, \quad (2.24)$$

onde também usamos o fato de que os spin-orbitais são normalizados.

Somando a Eq.(2.24) sobre todos os  $i$ 's e comparando o resultado com a expressão da energia variacional HF da Eq.(2.13) tem-se

$$E^{\text{GHF}} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.25)$$

Agora, se um elétron for removido do  $k$ -ésimo spin-orbital  $\psi_k$  e se for desconsiderado o efeito de relaxação, ou seja, se assumirmos que os demais spin-orbitais permanecem inal-

terados, podemos facilmente calcular a energia de ionização correspondente com auxílio da Eq.(2.13):

$$\begin{aligned}
 E_{N-1}^{\text{GHF}} - E_N^{\text{GHF}} = & \\
 \sum_{i \neq k}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq k}^N (J_{ij} - K_{ij}) - \sum_i^N h_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) = & \\
 - h_k - \sum_j (J_{kj} - K_{kj}) = -\varepsilon_k . & \quad (2.26)
 \end{aligned}$$

Concluimos, pois, que as *energias orbitais* – como são chamados os  $\varepsilon_k$ 's – correspondem às energias de ionização *dentro de uma aproximação de orbitais congelados*. Esse resultado é conhecido como Teorema de Koopmans [46].

## 2.4 Variantes da Teoria Hartree-Fock

Em aplicações práticas da teoria HF, restrições adicionais são impostas sobre o *ansatz* variacional GHF. Em geral, o efeito colateral de tal procedimento é perda de precisão na descrição do sistema em relação ao esquema GHF. Para minimizar esse efeito indesejável e aumentar a eficiência da teoria é usual se adotar restrições baseadas em propriedades que a solução exata do problema possui.

A função de onda de  $N$  elétrons GHF,  $\Psi$ , não é um autoestado do operador de spin total,  $\hat{S}^2$ , nem da componente  $z$  deste,  $\hat{S}_z$  [47]. No entanto, desde que ambos os operadores comutam com o hamiltoniano eletrônico da Eq.(2.5), o verdadeiro estado fundamental do problema pode ser escolhido um autoestado de ambos, simultaneamente. Assim, são impostas restrições sobre a parte de spin da função de onda GHF de modo que ela satisfaça a essas propriedades, o que dá origem a outras variantes do formalismo HF.

### 2.4.1 Hartree-Fock Não Restrito

Uma nova modalidade da teoria HF conhecida como *Hartree-Fock Não Restrito* (*Unrestricted Hartree-Fock*, UHF) é obtida quando se permite que cada elétron do sistema ocupe um orbital espacial  $\phi_i(\mathbf{r})$  *distinto*, com estado de spin,  $\alpha$  ou  $\beta$ , bem definido. Essa maneira de proceder implica em se escrever cada spin-orbital que compõe o determinante



de Slater na Eq.(2.8) como

$$\psi_i(\mathbf{x}) := \phi_i(\mathbf{r})\gamma_i(\sigma), \quad \text{onde } \gamma_i(\sigma) = \alpha(\sigma) \text{ ou } \beta(\sigma), \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.27)$$

A justificativa para a ideia de se permitir “diferentes orbitais para diferentes spins” (DODS) pode ser ilustrada tomando-se como exemplo o átomo de lítio no estado fundamental. Sabe-se que o lítio tem configuração eletrônica  $1s^2 2s^1$ ; então, os elétrons do orbital  $1s$  estão sujeitos a diferentes potenciais efetivos, pois apenas um deles sofre a influência da interação de troca com o elétron do orbital  $2s$ . Poder-se-ia esperar, portanto, que esse efeito levasse a diferentes orbitais  $1s$  para elétrons com estados de spin distintos, como já era apontado por Slater em 1951 [48]. Esse fenômeno é frequentemente referido como *polarização de spin* [49].

Observamos que em relação à formulação GHF, a versão UHF das equações HF reduz o espaço de procura de função da onda total à metade, pois ao passo que na primeira tinha-se  $2N$  funções de  $\mathbb{R}^3$  a serem determinadas [as  $\phi_i^\alpha$  e  $\phi_i^\beta$ ; ver Eq.(2.9)], agora tem-se apenas  $N$  delas [as  $\phi_i$ ]. Isso obviamente também implica em uma redução do custo computacional.

Se denotarmos por  $N_\alpha$  e  $N_\beta$ , respectivamente, o número de spin-orbitais com spins  $\alpha$  e  $\beta$ , temos que – diferentemente da função de onda GHF – a função de onda total UHF  $\Psi^{\text{UHF}}$  é um autoestado do operador  $\hat{S}_z$  com autovalor  $(1/2)(N_\alpha - N_\beta)$ . No entanto, não é um autoestado de  $\hat{S}^2$ , pois apresenta componentes de multiplicidade de spin mais alta, fato que é comumente referido como *contaminação de spin* [50]. Embora a função de onda UHF possa ser projetada nos estados  $\hat{S}^2$  puros, o resultado é multideterminantal [47] o que acaba elevando custo computacional da aproximação.

Primeiramente observe que, se introduzirmos as restrições expressas nas Eqs.(2.27) em cada um dos termos que compõem a expressão para o funcional energia GHF na Eq.(2.13), as seguintes relações valem para o caso UHF:

$$\langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle = \langle \phi_i \gamma_i | \hat{h} | \phi_i \gamma_i \rangle = \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle \langle \gamma_i | \gamma_i \rangle = \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle, \quad (2.28a)$$

$$\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_i \psi_j \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{r} | \phi_i \phi_j \rangle, \quad (2.28b)$$

$$\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_j \psi_i \rangle = \delta_{\gamma_i \gamma_j} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{r} | \phi_j \phi_i \rangle. \quad (2.28c)$$

Agora, realizando procedimento análogo àquele feito para derivar as equações GHF, *mutatis mutandis*, obtém-se uma primeira versão das equações UHF

$$\hat{F}_i^{\text{UHF}}[\phi]\phi_i(\mathbf{r}) := \left[ \hat{h} + \sum_j^N \left( \hat{J}_j[\phi] - \delta_{\gamma_i\gamma_j} \hat{K}_j[\phi] \right) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j^N \lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}), \quad (2.29)$$

para  $i = 1, \dots, N$ ; onde os operadores de Coulomb e de troca são definidos de modo análogo aos da versão GHF na Eq.(2.18), desta vez dependentes dos orbitais espaciais  $\phi_i$ , não mais dos spin-orbitais  $\psi_i$ .

Note das Eqs.(2.29) que agora, devido ao fato de que a interação de troca aparece somente entre orbitais “de mesmo spin”, o operador de Fock UHF,  $\hat{F}_i^{\text{UHF}}[\phi]$ , é dependente do índice  $i$ . Na verdade, tem-se somente *dois* operadores de Fock diferentes: Um para os ‘orbitais  $\alpha$ ’ e um para os ‘orbitais  $\beta$ ’. Assumindo que os spin-orbitais são rotulados de tal maneira que aqueles cuja parte de spin é  $\alpha$  ocorra primeiro e definindo os conjuntos de índices  $A := \{i \mid 1 \leq i \leq N_\alpha\}$  e  $B := \{i \mid N_\alpha + 1 \leq i \leq N_\alpha + N_\beta = N\}$ , podemos escrever estes dois operadores como:

$$\hat{F}_\alpha^{\text{UHF}}[\phi] = \hat{h} + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j[\phi] - \sum_{j \in A} \hat{K}_j[\phi], \quad (2.30a)$$

$$\hat{F}_\beta^{\text{UHF}}[\phi] = \hat{h} + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j[\phi] - \sum_{j \in B} \hat{K}_j[\phi]. \quad (2.30b)$$

Finalmente, depois da diagonalização da matriz dos multiplicadores de Lagrange, chega-se às *equações de Pople-Nesbet* [51] para a versão não restrita do formalismo HF:

$$\hat{F}_\alpha^{\text{UHF}}[\phi]\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\alpha \phi_i(\mathbf{r}), \quad \text{se } i \in A, \quad (2.31a)$$

$$\hat{F}_\beta^{\text{UHF}}[\phi]\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\beta \phi_i(\mathbf{r}), \quad \text{se } i \in B. \quad (2.31b)$$

Apesar dessas equações estarem acopladas através do termo de Coulomb nos operadores de Fock, elas formam dois conjuntos disjuntos de expressões que podem ser resolvidas como dois problemas de autovalores independentes em cada passo do procedimento iterativo SCF.

## 2.4.2 Hartree-Fock Restrito

Para lidar com sistemas contendo um número *par* de elétrons, os assim chamados sistemas de *camada fechada*, temos o método *Hartree-Fock Restrito* (*Restricted Hartree-Fock*, RHF). Como sua designação sugere, trata-se de um esquema mais restritivo que o método UHF. A cada um dos  $N/2$  pares de elétrons, encontra-se associado apenas um orbital espacial  $\phi_i(\mathbf{r})$ , sendo que os elétrons pertencentes a cada um dos pares encontram-se em estados de spin distintos, um com *spin-up* e o outro *spin-down*. Assim, dentro dessa aproximação, os spin-orbitais são arranjados da seguinte maneira:

$$\psi_I(\mathbf{x}) := \begin{cases} \phi_I(\mathbf{r})\alpha(\sigma), & \text{se } I = 1, 2, \dots, N/2; \\ \phi_{I-\frac{N}{2}}(\mathbf{r})\beta(\sigma), & \text{se } I = N/2 + 1, \dots, N. \end{cases} \quad (2.32)$$

Devido à essas restrições, temos que, diferentemente das versões GHF e UHF, a função de onda de  $N$  partículas RHF,  $\Psi^{\text{RHF}}$ , é autoestado de ambos os operadores  $\hat{S}^2$  e  $\hat{S}_z$ , com autovalor zero em ambos os casos [47,49], assim como o estado fundamental do problema exato. Portanto, não há nenhuma contaminação de spin na variante RHF.

No tocante ao custo computacional RHF, ele é ainda menor que UHF, já que o tamanho do espaço de busca foi reduzido a um quarto do caso GHF. Ocorre que, novamente, ao invés de procurar-se por  $2N$  funções de  $\mathbb{R}^3$  [as  $\phi_i^\alpha$  e as  $\phi_i^\beta$ ] que minimizem a energia variacional, na variante RHF é necessário determinar apenas  $N/2$  delas [as  $\phi_i$ ].

Agora, usando novamente as relações da Eq.(2.28), podemos derivar o funcional restrito, que, após a aplicação do Teorema Variacional, resulta numa primeira versão das equações RHF<sup>1</sup>:

$$\hat{F}^{\text{RHF}}[\phi]\phi_i(\mathbf{r}) := \left[ \hat{h} + \sum_j^{N/2} \left( 2\hat{J}_j[\phi] - \hat{K}_j[\phi] \right) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j^{N/2} \lambda_{ij}\phi_j(\mathbf{r}), \quad (2.33)$$

para  $i = 1, \dots, N/2$ . Aqui fazemos constar que o *operador RHF*  $\hat{F}^{\text{RHF}}[\phi]$ , diferentemente do caso UHF, não depende do índice  $i$  do orbital sobre o qual ele opera.

Finalmente, por uma escolha adequada da transformação unitária capaz de diagonaliz-

---

<sup>1</sup>Um fator 1/2 multiplicativo foi absorvido pela matriz dos multiplicadores de Lagrange para resultar na versão clássica das equações RHF.

zar a matriz dos multiplicadores de Lagrange, chega-se à forma diagonal final das equações RHF, que podem ser escritas como

$$\hat{F}^{\text{RHF}}[\phi]\phi_i(\mathbf{r}) := \left[ \hat{h} + \sum_j^{N/2} \left( 2\hat{J}_j[\phi] - \hat{K}_j[\phi] \right) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.34)$$

Como podemos ver, esta versão da teoria HF pode ser numericamente resolvida como um *único* problema de pseudo-autovalor. Esse fato, junto com o já mencionado pequeno tamanho do espaço RHF, fez da aproximação RHF (e sua versão no espaço real) o primeiro lançamento em uma forma computacionalmente tratável [6,7].

### 2.4.3 Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta

Ainda dentro do rol das variantes da teoria HF encontra-se o formalismo *Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta* (*Restricted Open-shell Hartree-Fock*, ROHF), que foi desenvolvido originalmente por Roothaan [52] em 1960. O *ansatz* variacional ROHF é um híbrido das versões RHF e UHF, sendo que as funções de onda destes últimos podem ser obtidas como casos particulares do primeiro (no caso RHF desde que o sistema seja formado por um número par de elétrons).

No caso ROHF (monodeterminantal) os spin-orbitais são restritos a serem de dois tipos diferentes: (1)  $2N_D$  deles, como no caso RHF, são *duplamente ocupados* e são ditos pertencer à parte de *camada fechada* da função de onda. Acham-se associados a estes, portanto,  $N_D$  orbitais espaciais  $\phi_i(\mathbf{r})$ , cada um deles aparecendo uma vez multiplicado por  $\alpha(\sigma)$  e uma vez por  $\beta(\sigma)$ . (2) Os  $N_S := N - 2N_D$  restantes são *simplesmente ocupados*, como no caso UHF, e são ditos pertencerem à *camada aberta*. Dentre eles,  $N_\alpha$  são multiplicados por uma parte de spin  $\alpha(\sigma)$  e  $N_\beta$  por  $\beta(\sigma)$ .

A função de onda ROHF monodeterminantal construída sob a imposição dessas restrições apresenta, em geral, as mesmas propriedades de spin que as do caso UHF, ou seja, ela é uma autofunção do operador  $\hat{S}_z$  com autovalor  $(1/2)(N_\alpha - N_\beta)$ , mas não é, em geral, uma autofunção do operador  $\hat{S}^2$ . No entanto, no caso particular, mas não incomum, em que todos os  $N_S$  spin-orbitais de camada aberta possuem o mesmo estado de spin, a função de onda ROHF também torna-se um autoestado do operador  $\hat{S}^2$  com autovalor

$\frac{N_S}{2}(\frac{N_S}{2} + 1)$  [45]. Com respeito ao tamanho do espaço variacional, na versão ROHF ele é algo entre o das variantes UHF e RHF, dependendo da razão  $2N_D/(N_\alpha + N_\beta)$  [45].

Podemos numerar o conjunto dos orbitais espaciais ROHF,  $\phi_i$ ,  $i = 1, \dots, N_D + N_\alpha + N_\beta$ , de tal maneira que os duplamente ocupados ocorram primeiro, com  $i \in D := \{i | 1 \leq a \leq N_D\}$ , seguidos pelos ‘orbitais  $\alpha$ ’, com  $i \in A := \{i | N_D + 1 \leq i \leq N_D + N_\alpha\}$  e, finalmente, os ‘orbitais  $\beta$ ’, com  $i \in B := \{i | N_D + N_\alpha + 1 \leq i \leq N_D + N_\alpha + N_\beta\}$ .

Como nos casos anteriores, um funcional energia ROHF é construído a partir do funcional GHF da Eq.(2.13) pela imposição das restrições referentes à ocupação dos orbitais, conforme especificado acima. A esse funcional são agregados os multiplicadores de Lagrange, com objetivo de forçar as restrições de ortonormalidade. Finalmente, a condição de que o funcional ROHF resultante seja estacionário com respeito a variação dos orbitais resulta

$$\hat{F}_i^{\text{ROHF}}[\phi]\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij}\phi_j(\mathbf{r}), \quad i = 1, \dots, N_D + N_\alpha + N_\beta, \quad (2.35)$$

onde o operador de Fock  $\hat{F}_i^{\text{ROHF}}[\phi]$ , novamente dependente do índice do orbital sobre o qual atua, como no caso UHF, mas desta vez pode ser de três tipos diferentes,

$$\hat{F}_D^{\text{ROHF}}[\phi] := 2\hat{h} + \sum_j \left( 2f_j \hat{J}_j[\phi] - f_j \hat{K}_j[\phi] \right), \quad i \in D, \quad (2.36a)$$

$$\hat{F}_\alpha^{\text{ROHF}}[\phi] := \hat{h} + \sum_{j \in (D \cup A)} \left( \hat{J}_j[\phi] - \hat{K}_j[\phi] \right), \quad i \in A, \quad (2.36b)$$

$$\hat{F}_\beta^{\text{ROHF}}[\phi] := \hat{h} + \sum_{j \in (D \cup B)} \left( \hat{J}_j[\phi] - \hat{K}_j[\phi] \right), \quad i \in B, \quad (2.36c)$$

onde os  $f_i$ 's são uma espécie de “número de ocupação” que tomam o valor  $f_i = 2$  quando  $i \in D$  (i.e., quando ele corresponde à um orbital de camada fechada) e  $f_i = 1$  caso contrário.

Poder-se-ia pensar em procurar por uma transformação unitária capaz de diagonalizar a matriz dos multiplicadores de Lagrange, como no caso UHF e RHF, porém, pode ser mostrado que, para sistemas de camada aberta arbitrários, não é possível, em geral, diagonalizar a matriz dos multiplicadores de Lagrange por uma transformação unitária apropriada dos orbitais [53].

## 2.5 O Formalismo de Hartree-Fock-Roothaan

Conforme já mencionado, as equações HF formam um conjunto de equações integro-diferenciais acopladas. Como tais, elas podem ser abordadas por métodos de diferenças finitas e resolvidas em uma rede discreta. Essa forma de proceder é conhecida como método *Hartree-Fock numérico* [54], e, dada a presente capacidade dos computadores, ela é aplicável somente para sistemas pequenos e altamente simétricos, tais como átomos e moléculas diatômicas [11,55].

Para se lidar com sistemas maiores, não contemplados pela abordagem numérica, foi independentemente proposto por Roothaan [6] e Hall [7] em 1951 um tratamento diferente para o problema. Consiste em se realizar a discretização não em  $\mathbb{R}^3$ , mas no espaço de funções gerado pelos orbitais espaciais soluções das equações HF: Cada função desse espaço é aproximada por uma combinação linear finita de  $M$  funções conhecidas  $\chi_\mu$ , chamadas *funções de base*, que são ditas comporem um *conjunto de funções de bases*.

Tipicamente, as funções de base são átomo-centradas, razão pela qual são por vezes aludidas como *orbitais atômicos* (*Atomic Orbitals*, AOs) e os orbitais  $\phi_i$  a que dão origem, *orbitais moleculares* (*Molecular Orbitals*, MOs). Nestes termos, a referida aproximação é designada como *combinação linear de orbitais atômicos* (*Linear Combination of Atomic Orbitals*, LCAO).

Tanto no caso Hartree-Fock numérico, quanto na aproximação LCAO, o resultado exato no âmbito do formalismo HF – conhecido como *limite Hartree-Fock* [56] – só pode ser atingido assintoticamente: Para o método numérico, quando a malha é muito fina, e no caso da discretização em um espaço de funções, quando  $M \rightarrow \infty$ .

Em particular, os orbitais que figuram na função de onda RHF são escritos, dentro da aproximação LCAO, como

$$\phi_i(\mathbf{r}) \simeq \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_\mu(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, \dots, N/2; \quad M \geq N/2. \quad (2.37)$$

Observe que, para evitar confusão, empregamos letras latinas para indexar os orbitais

---

<sup>2</sup>Desde que, na prática, é impossível se empregar um número infinito de funções de base, o resultado geralmente é estimado através de um procedimento conhecido como *extrapolação do conjunto de bases*[56].

e letras gregas para indexar as funções de base.

Se introduzirmos a expressão da Eq.(2.37) nas equações RHF [Eqs.(2.34)], multiplicarmos a igualdade resultante por  $\chi_\mu^*(\mathbf{r})$  e integrarmos em  $\mathbf{r}$ , obtemos

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu}[\phi] c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i}, \quad i = 1, \dots, N/2, \quad \mu = 1, \dots, M, \quad (2.38)$$

onde denotamos por  $F_{\mu\nu}$  e  $S_{\mu\nu}$ , respectivamente, os elementos  $(\mu, \nu)$  da *matriz de Fock* e da *matriz de sobreposição* (*overlap matrix*, em inglês), definidos como

$$F_{\mu\nu} := \langle \chi_\mu | \hat{F}[\phi] | \chi_\nu \rangle \quad \text{e} \quad S_{\mu\nu} := \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle. \quad (2.39)$$

Adicionalmente, designamos por  $\mathbf{F}[c] := (F_{\mu\nu})$  e  $\mathbf{S} := (S_{\mu\nu})$  as matrizes  $M \times M$  correspondentes, e, podemos definir  $N/2$  matrizes-coluna,  $\mathbf{c}_i := (c_{\nu i})$ , cujas entradas correspondem aos coeficientes da expansão de cada um dos orbitais  $\phi_i(\mathbf{r})$  na Eq.(2.37). Assim, as Eqs.(2.38) podem ser reescritas como<sup>3</sup>

$$\mathbf{F}[c]\mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{S}\mathbf{c}_i, \quad i = 1, \dots, N/2. \quad (2.40)$$

As equações acima formam um sistema de  $N/2$  equações algébricas conhecidas como *equações de Roothaan-Hall* [6,7]. Tratam-se, na verdade, de uma espécie de *problema de autovalor generalizado*, exceto pelo fato de existir uma dependência funcional da matriz de Fock com os coeficientes  $c_{\nu i}$ , o que exige que as equações sejam resolvidas mediante procedimento iterativo SCF: Faz-se uma suposição inicial para os coeficientes  $c_{\mu i}$  (o qual denotaremos por  $c_{\mu i}^0$ ) com a qual constrói-se a matriz de Fock correspondente  $\mathbf{F}[c^0]$  e resolve-se o problema de autovalor generalizado da Eq.(2.40). Dos  $M$  autovetores  $\mathbf{c}_i$ , guarda-se apenas aqueles  $N/2$  vetores  $\mathbf{c}_i^1$  que correspondem aos  $N/2$  autovalores mais baixos  $\varepsilon_i^1$ , constrói-se a nova matriz de Fock  $\mathbf{F}[c^1]$  e itera-se (por convenção, os autovalores  $\varepsilon_i^n$  para todo  $n$  são ordenados dos mais baixos para os mais altos quando  $i$  vai de 1 a  $M$ ). Esse procedimento é iterado até que a  $n$ -ésima solução  $\mathbf{c}_i^n$  difira da anterior  $\mathbf{c}_i^{n-1}$  em menos que uma quantidade razoavelmente pequena (definida a distância entre as soluções de maneira apropriada, tipicamente um critério de convergência relacionado à variação na

---

<sup>3</sup>Alternativamente, se notarmos que  $c_{\nu i} \varepsilon_i = \sum_j c_{\nu j} (\varepsilon_j \delta_{ji})$ , podemos definir  $\mathbf{C} := (c_{\nu i})$ , a matriz  $M \times N/2$  cujas colunas correspondem aos vetores  $\mathbf{c}_i$ , e  $\boldsymbol{\varepsilon} := (\varepsilon_i \delta_{ij})$ , a matriz diagonal  $N/2 \times N/2$  das energias orbitais, para reescrever a Eq.(2.38) de forma ainda mais compacta, como:  $\mathbf{F}[c]\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}$ .

energia associada). Quando isto ocorre, o procedimento é dito ter convergido e os orbitais construídos com os vetores solução são chamados *autoconsistentes*.

Note que após a convergência ter sido atingida são obtidos  $M$  vetores ortogonais  $\mathbf{c}_i$ . Desses, somente os  $N/2$  correspondentes aos autovalores mais baixos representam as soluções de um elétron reais e, portanto, são chamados *orbitais ocupados*; os  $M - N/2$  restantes não entram na função de onda total (embora sejam relevantes para cálculos de correção dos resultados HF; ver Seção 2.6) e são chamados *orbitais virtuais*.

Finalmente, se expandirmos o termo  $F_{\mu\nu}$  da Eq.(2.39) obtemos:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &:= \langle \chi_\mu | \hat{F}[\phi] | \chi_\nu \rangle = \\ &= \int d^3r \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \hat{h} \chi_\nu(\mathbf{r}) + \sum_{n=1}^{N/2} 2 \left[ \int d^3r \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \left( \int d^3r' \frac{\phi_n^*(\mathbf{r}') \phi_n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \chi_\nu(\mathbf{r}) \right. \\ &\quad \left. - \int d^3r \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \left( \int d^3r' \frac{\phi_n^*(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \phi_n(\mathbf{r}) \right] \quad (2.41) \end{aligned}$$

Agora, se substituirmos as expansões  $\phi_n(\mathbf{r}') = \sum_\lambda c_{\lambda n} \chi_\lambda(\mathbf{r}')$  e  $\phi_n^*(\mathbf{r}') = \sum_\sigma c_{\sigma n}^* \chi_\sigma^*(\mathbf{r}')$  na Eq.(2.41) resulta:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &:= \langle \chi_\mu | \hat{F}[\phi] | \chi_\nu \rangle = \\ &= \int d^3r \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \hat{h} \chi_\nu(\mathbf{r}) + \sum_{\lambda\sigma} \sum_{n=1}^{N/2} c_{\lambda n} c_{\sigma n}^* \left[ 2 \iint d^3r d^3r' \frac{\chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\sigma^*(\mathbf{r}') \chi_\lambda(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right. \\ &\quad \left. + \iint d^3r d^3r' \frac{\chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\sigma^*(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r}') \chi_\lambda(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \quad (2.42) \end{aligned}$$

De forma compacta, podemos escrever

$$F_{\mu\nu} = \underbrace{\langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle}_{h_{\mu\nu}^{\text{core}}} + \underbrace{\sum_{\lambda,\sigma} \left( \sum_{n=1}^{N/2} c_{\lambda n} c_{\sigma n}^* \right)}_{P_{\lambda\sigma}[c]} \underbrace{\left( 2 \langle \mu\sigma | \frac{1}{r} | \lambda\nu \rangle + \langle \mu\sigma | \frac{1}{r} | \nu\lambda \rangle \right)}_{G_{\mu\lambda}^{\sigma\nu}}, \quad (2.43)$$

onde adotamos uma notação abreviada que usa  $r$  para  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  e  $|\mu\rangle$  para  $|\chi_\mu\rangle$ . Introduzimos também a chamada *matriz densidade*  $P_{\lambda\sigma}[c]$ , a *matriz hamiltoniano de caroço*  $h_{\mu\nu}^{\text{core}}$ , e a matriz  $G_{\mu\lambda}^{\sigma\nu}$ , constituída pelas *integrais de quatro centros de dois elétrons*  $\langle \mu\sigma | 1/r | \lambda\nu \rangle$  – também chamadas *integrais de repulsão eletrônica* – que explicitamente se escrevem como

$$\langle \mu\sigma | \frac{1}{r} | \nu\lambda \rangle = \iint d^3r d^3r' \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\sigma^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_\lambda(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r}). \quad (2.44)$$



É conveniente também introduzir as *matrizes de Coulomb* ( $J_{\mu\nu}[c]$ ) e *de troca* ( $K_{\mu\nu}[c]$ )

$$J_{\mu\nu}[c] := \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma}[c] \langle \mu\sigma | \frac{1}{r} | \nu\lambda \rangle, \quad (2.45a)$$

$$K_{\mu\nu}[c] := \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma}[c] \langle \mu\sigma | \frac{1}{r} | \lambda\nu \rangle, \quad (2.45b)$$

em termos das quais o operador de Fock na Eq.(2.43) pode ser expresso como:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu}^{\text{core}} + 2J_{\mu\nu}[c] - K_{\mu\nu}[c]. \quad (2.46)$$

Note que a matriz hamiltoniano de caroço  $h_{\mu\nu}^{\text{core}}$ , conforme enfatizado pela notação empregada, não depende dos coeficientes  $c_{\mu i}$ , sendo assim necessita ser calculada apenas uma vez e a partir daí permanece constante durante todo o processo iterativo.

## 2.6 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

O método HF e suas variantes tratam a interação elétron-elétron de forma média, sem levar em conta os efeitos da correlação instantânea. Devido ao princípio variacional, a energia HF do estado fundamental (limite HF),  $E_0^{\text{HF}}$ , é necessariamente sempre maior que a energia não relativística exata correspondente,  $E_0$ . A diferença entre elas é justamente a definição da *energia de correlação*, introduzida por Löwdin em 1959 [57]:

$$E_{\text{corr}} = E_0 - E_0^{\text{HF}}. \quad (2.47)$$

Para dar conta desses efeitos de correlação não incluídos na função de onda HF, diversos métodos foram desenvolvidos, os quais são genericamente denominados *correlacionados* ou *pós-HF*. Dentro da abrangência dessa designação encontram-se os métodos *ab initio* perturbativos, tais como a *teoria de Møller-Plesset* [58].

A família de métodos conhecidos como Møller-Plesset é abreviada como MP $n$  ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ), indicando que foram incluídas correções de ordem até  $n$ . Aqui, nos limitaremos a apresentar expressões explícitas para MP2, pois foi o método efetivamente usado neste trabalho.

A teoria de Møller-Plesset consiste em uma particularização da *teoria de perturbação*

de *Rayleigh-Schödinger*<sup>4</sup> [62,63] caracterizada por uma escolha conveniente da partição do hamiltoniano eletrônico. O hamiltoniano não perturbado,  $\hat{H}^{(0)}$ , é escolhido como a soma dos  $N$  operadores de Fock de um elétron da Eq.(2.17) e a função de onda de ordem zero,  $\Psi_0^{(0)}$ , é a função de onda HF.

Assim, a expansão formal da *partição de Møller-Plesset* para o hamiltoniano eletrônico  $\hat{H}$  [Eq.(2.5)] pode ser escrita como

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}', \quad (2.48)$$

onde

$$\hat{H}^{(0)} := \sum_i^N \hat{F}(\mathbf{x}_i) = \sum_i^N \hat{h}(\mathbf{x}_i) + \sum_i^N \sum_j^N \left( \hat{J}_j(\mathbf{x}_i) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_i) \right). \quad (2.49)$$

A perturbação  $\hat{H}'$ , por sua vez, é obtida como

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} = \sum_i^N \left[ \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_j^N \left( \hat{J}_j(\mathbf{x}_i) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_i) \right) \right], \quad (2.50)$$

e é geralmente referida como *potencial de flutuação* [11].

É bem conhecido da teoria de Rayleigh-Schödinger que a correção de primeira ordem na energia é dada por

$$\Delta E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0^{(0)} \rangle. \quad (2.51)$$

Assim, a energia Møller-Plesset corrigida em primeira ordem é

$$E_0^{\text{MP1}} = E_0^{(0)} + \Delta E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H} | \Psi_0^{(0)} \rangle = E_0^{\text{HF}}; \quad (2.52)$$

ou seja, ela apenas recupera a energia HF. Portanto, a contribuição efetiva que a teoria de Møller-Plesset vem trazer para o aprimoramento da energia HF só pode ser obtida a partir da correção de segunda ordem, ao nível de teoria MP2.

De acordo com a formulação de Rayleigh-Schödinger, as correções de ordem  $n \geq 2$  devem ser escritas em termos dos demais autoestados  $\Psi_a^{(0)}$  do hamiltoniano não perturbado  $\hat{H}^{(0)}$  [Eq.(2.49)], que não apenas o estado de referência  $\Psi_0^{(0)}$ . Esses autoestados

---

<sup>4</sup>A teoria de perturbação de Rayleigh-Schödinger é a forma convencional da teoria perturbacional, encontrada amplamente em livros-texto de Mecânica Quântica[59–61].

são os chamados *determinantes substituídos* (ou *determinantes excitados*). Tratam-se da função de onda determinantal HF onde um ou mais spin-orbitais ocupados, que aqui serão indicados pelas letras  $i, j, k, \dots$ , foram substituídos por spin-orbitais virtuais, que especificaremos por  $r, s, t, \dots$ . Neste contexto, a notação  $\Psi_i^r$  indica um determinante onde o spin-orbital ocupado  $\psi_i$  foi substituído pelo spin-orbital virtual  $\psi_r$ . Um determinante desse tipo denota que um elétron ocupando o spin-orbital  $\psi_i$  no estado fundamental é promovido para um spin-orbital  $\psi_r$ , então desocupado, e portanto é dito *mono-excitado*. De igual modo,  $\Psi_{ij}^{rs}$  indica um determinante *duplamente excitado*, onde os elétrons ocupando os spin-orbitais  $\psi_i$  e  $\psi_j$  foram promovidos para os spin-orbitais virtuais  $\psi_r$  e  $\psi_s$ . Determinantes de excitações mais altas são notados de maneira análoga.

Para exemplificar, escrevemos a equação de autovalor associada a um estado representado por um determinante duplamente excitado  $\Psi_{jk}^{rs}$ :

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_{ij}^{rs} = E_{ij}^{rs}\Psi_{ij}^{rs} = \left[ \sum_{k=1}^N \varepsilon_k - (\varepsilon_i + \varepsilon_j) + (\varepsilon_r + \varepsilon_s) \right] \Psi_{ij}^{rs}. \quad (2.53)$$

Nos moldes da teoria de perturbação convencional, a correção de segunda ordem na energia é dada por

$$\Delta E_0^{(2)} = \sum_{a \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_a^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_a^{(0)}}. \quad (2.54)$$

As regras de Condon-Slater [49] estabelecem que os únicos elementos de matriz  $\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_a^{(0)} \rangle$  não nulos no somatório acima são aqueles onde  $\Psi_a^{(0)}$  corresponde a um determinante duplamente excitado. Portanto, seguem destas regras

$$\begin{aligned} \Delta E_0^{(2)} &= \sum_{i < j}^N \sum_{r < s}^{\infty} \frac{|\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_{ij}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ij}^{rs}} = \\ &= \sum_{i < j}^N \sum_{r < s}^{\infty} \frac{|\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_r \psi_s \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_s \psi_r \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_r - \varepsilon_s}, \end{aligned} \quad (2.55)$$

onde as integrais de dois elétrons são, explicitamente,

$$\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r} | \psi_r \psi_s \rangle := \sum_{\sigma, \sigma'} \iint \frac{\psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j^*(\mathbf{x}') \psi_r(\mathbf{x}) \psi_s(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (2.56)$$

Um cálculo MP2 usual inicia-se com a discretização do problema em um conjunto de bases, seguida de um procedimento SCF padrão [ver Seção 2.5] do qual se obtém os

orbitais ocupados e virtuais e as energias orbitais correspondentes. Devido a incompletude do conjunto de bases utilizado, o número de orbitais virtuais obtidos no cálculo SCF é finito, o que conduz a um truncamento na soma infinita da Eq.(2.55).

Com relação ao custo computacional, em sua formulação canônica, um cálculo MP2 possui fator de custo da ordem de  $M^5$  e uma grande quantidade de memória é necessária para armazenar os cálculos intermediários [64].

Em concordância com a intuição química de que os elétrons de caroço são menos afetados pelo ambiente molecular e pela formação de ligações químicas, por vezes esses elétrons não são incluídos no cálculo da correção de segunda ordem na energia. Tal aproximação é denominada *de caroço congelado* (*frozen-core*) e faz contraposição a um cálculo *completo* (*full*). Ao passo que neste último todos os elétrons são promovidos para orbitais virtuais, no primeiro os elétrons fora da camada de valência são “congelados”, isto é, não são promovidos para orbitais virtuais e portanto não contribuem para a energia de correlação [65].

Resta ser mencionado que o método de Møller-Plesset é *extensivo* (*size extensive*), isto é, a correção na energia em cada uma das ordens de perturbação pode ser mostrada proporcional ao número de elétrons do sistema [66,67]. Além disso, por tratar-se de um método que não é variacional, a energia Møller-Plesset pode ser encontrada abaixo da verdadeira energia do estado fundamental.

## 2.7 Teoria do Funcional da Densidade

Todos os métodos descritos até agora buscam encontrar os orbitais moleculares ótimos que participam da construção da função de onda eletrônica  $\Psi(\mathbf{x}; \mathbf{R})$  que, por sua vez, carrega todas as informações com respeito às propriedades do sistema em estudo. Apesar de serem amplamente usados em Química Quântica, eles têm suas limitações; em particular a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjuntos de bases grandes para moléculas contendo muitos átomos.

Uma alternativa aos métodos baseados na função de onda é a *teoria do funcional da densidade* (*Density Functional Theory*, DFT), que possui como entidade básica a densi-

dade eletrônica total

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma \dots \sigma_N} \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d^3r_2 \dots d^3r_N . \quad (2.57)$$

Para se ter uma noção da vantagem que isso representa, basta mencionar que enquanto a função de onda de  $N$  elétrons depende de  $3N$  variáveis espaciais, a densidade eletrônica depende apenas de 3. Assim, enquanto a complexidade da função de onda cresce com o número de elétrons, a densidade eletrônica mantém-se com o mesmo número de variáveis, independente do tamanho do sistema. Mais concretamente, apontamos que, ao passo que em um cálculo HF que utiliza  $M$  funções de base o esforço computacional aumenta na ordem de  $M^4$ , ou no caso do método MP2 com  $M^5$ , no caso da DFT este fator é de apenas  $M^3$  [68].

Afora essas vantagens, DFT incorpora em sua formulação a correlação eletrônica, permitindo que sistemas de tamanho moderado a grande (com número de átomos  $\geq 20$ ) sejam estudados com precisão química aceitável a custos computacionais significativamente menores, se comparados àqueles obtidos com métodos correlacionados convencionais, tais como MP $n$ , *Coupled Cluster* (CC) e interação de configurações (CI).

O conceito de um funcional da densidade para a energia surgiu ao final da década de 1920 com método Thomas-Fermi [69,70] e também serviu de base para modelos posteriores, como o método  $X\alpha$  [48], introduzido por Slater em 1951. Contudo, apenas em 1964, com o trabalho de Hohenberg e Kohn [71], deu-se uma prova formal de que a energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . O inconveniente é que, embora o teorema de Hohenberg-Kohn confirme a existência de um funcional que relacione a densidade eletrônica com a energia do sistema, ele não informa a forma de tal funcional. Um importante avanço em termos da aplicabilidade da DFT foi feito em 1965, com o trabalho de Kohn e Sham [72], mas a busca de funcionais precisos que conectam estas duas quantidades ainda é um dos objetivos da DFT.

### 2.7.1 Princípios Básicos da Teoria

Para um sistema de  $N$  elétrons, o potencial externo  $v(\mathbf{r})$  [ver Eq.(2.6)] fixa completamente o hamiltoniano eletrônico da Eq.(2.5); então  $N$  e  $v(\mathbf{r})$  determinam todas as propriedades do estado fundamental.

O primeiro teorema introduzido por Hohenberg e Kohn [71] estabelece que o potencial externo  $v(\mathbf{r})$  é determinado, a menos de uma constante aditiva, pela densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  e, desde que essa também determina o número de elétrons, segue que  $\rho(\mathbf{r})$  determina a função de onda do estado fundamental  $\Psi_0$  e todas as outras propriedades do sistema. Assim, pode-se escrever o funcional energia explicitando a dependência funcional dos seus termos com a densidade  $\rho$

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T_e[\rho] + V_{eN}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3r + F_{\text{HK}}[\rho], \end{aligned} \quad (2.58)$$

onde

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.59)$$

é um *funcional universal*, válido para qualquer sistema eletrônico.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn [71] exprime o princípio variacional da energia, sendo esta um funcional da densidade eletrônica. Ele declara que para um a densidade teste  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , tal que  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  e  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d^3r = N$ ,

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}], \quad (2.60)$$

onde  $E_v[\tilde{\rho}]$  é o funcional energia da Eq.(2.58). Assim, esse teorema é análogo ao Teorema Variacional para a função de onda.

Visto que a forma funcional exata de  $F_{\text{HK}}[\rho]$  na Eq.(2.59) não é conhecida – e, em particular, o termo correspondente à energia cinética,  $T_e[\rho]$  – Kohn e Sham [72] sugeriram cobrir a maior parte da energia compreendida por esse termo introduzindo o funcional energia cinética  $T_s$  para um sistema de referência de  $N$  elétrons *não interagentes* sujeitos a um potencial efetivo  $v_{\text{ef}}(\mathbf{r})$ . Em termos práticos, isso significou a introdução de orbitais

de um elétron, resultando em uma expressão similar ao caso HF

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{x}) d^4x, \quad (2.61)$$

onde os orbitais  $\psi_i$  são os chamados *orbitais de Kohn-Sham*.

A conexão deste sistema de referência artificial com o que realmente estamos interessados é estabelecida escolhendo-se o potencial efetivo  $v_{\text{ef}}(\mathbf{r})$  de modo que os orbitais de Kohn-Sham  $\psi_i$  estejam relacionados com a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(\mathbf{r})$  do sistema interagente real pela seguinte equação

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\psi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2. \quad (2.62)$$

Kohn e Sham [72] também propuseram separar do funcional universal  $F_{\text{HK}}[\rho]$  a repulsão coulombiana clássica, de modo que, é possível escrever

$$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{x}) d^4x + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.63)$$

onde o termo  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , chamado *funcional de troca-correlação*, contabiliza não apenas o termo de interação elétron-elétron de origem não clássica, mas também a parte residual da energia cinética, ou seja,  $T_e[\rho] - T_s[\rho]$ . Obviamente este é o único termo para o qual não se possui uma forma explícita.

Os orbitais de Kohn-Sham são obtidos através da minimização do funcional energia da Eq.(2.58), sujeito à restrição de que os orbitais sejam ortonormalizados, e com  $F_{\text{HK}}[\rho]$  e  $\rho(\mathbf{r})$  dados, respectivamente, pelas Eqs.(2.63) e (2.62). Após uma transformação unitária adequada tal como a que foi realizada no caso HF [ver Eq.(2.21)], obtém-se as *equações orbitais de Kohn-Sham* [73]:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{x}), \quad (2.64)$$

onde  $\varepsilon_i$  são as *energias orbitais Kohn-Sham* e  $v_{xc}(\mathbf{r})$  é o chamado *potencial de troca-correlação*, definido pela derivada funcional [73]

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.65)$$

Observe que, até o presente momento, nenhuma menção foi feita à artifícios aproxi-

mativos. De fato a aproximação somente tem lugar quando se tem de decidir sobre a forma explícita do funcional de troca-correlação desconhecido  $E_{xc}[\rho]$  e o potencial  $v_{xc}(\mathbf{r})$  correspondente. Supondo que a forma funcional de  $E_{xc}[\rho]$  é conhecida, pode-se obter  $v_{xc}$  da Eq.(2.65), levá-lo à Eq.(2.64) e obter os orbitais e as energias correspondentes. Na prática o problema é resolvido de modo autoconsistente, partindo-se de uma densidade  $\rho^{(0)}$  aproximada. Quando a autoconsistência é atingida, através de um critério de convergência adequado, as energias orbitais Kohn-Sham e a densidade do estado fundamental resultante, calculada da Eq.(2.62), podem ser utilizadas para se obter a energia do estado fundamental mediante [73]

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r. \quad (2.66)$$

### 2.7.2 Aproximações para o Funcional de Troca-Correlação

O modelo mais simples para o funcional de troca-correlação  $E_{xc}[\rho]$  provém da *aproximação de densidade local* (*Local Density Approximation*, LDA). A ideia básica dessa aproximação consiste em considerar um sistema inhomogêneo real e dividi-lo em volumes infinitesimais, tomando a densidade eletrônica constante em cada um desses volumes. A energia de troca-correlação em cada um deles é, então, assumida ser aquela obtida de um gás uniforme de elétrons para aquela densidade. Assim, a energia de troca-correlação do sistema pode ser escrita como

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d^3r, \quad (2.67)$$

onde  $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  é a energia de correlação de troca por elétron num gás eletrônico homogêneo de densidade constante. Na prática, as energias de troca e correlação costumam ser calculadas separadamente.

A expressão analítica para a energia de troca é conhecida exatamente [74]

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r})d^3r, \quad (2.68)$$

A energia de correlação é mais complicada e geralmente é obtida por meio de ajustes para os estudos de muitos corpos de Gell-Man e Brueckner [75] e Ceperly e Alder [76].



Funcionais LDA modernos tendem a ser bastante similares, diferindo somente na forma como suas contribuições de correlação são ajustadas aos dados de um gás de elétrons livres. Os funcionais LDA mais comuns são os de Perdew-Zunger (PZ) [77], Perdew-Wang (PW) [78] e Vosko-Wilk-Nusair (VWN)[79].

Foi percebido desde muito cedo que a LDA não era uma aproximação razoável para densidades eletrônicas que variam rapidamente e que uma correção não local envolvendo o gradiente de  $\rho(\mathbf{r})$  necessitaria ser incluída. Uma primeira tentativa foi a *aproximação da expansão do gradiente* (*Gradient-Expansion Approximation*, GEA), onde eram incluídas sistematicamente correções da forma  $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$ ,  $|\nabla\rho(\mathbf{r})^2|$ ,  $|\nabla^2\rho(\mathbf{r})|$ , etc. Na prática, a inclusão de correções de gradientes de baixa ordem quase nunca melhora os resultados com LDA e muitas das vezes até piora [80]. Além disso, correções de ordens mais altas são difíceis de serem calculadas.

Finalmente, verificou-se que em vez de uma expansão do gradiente, poder-se-ia aplicar funções mais gerais de  $\rho(\mathbf{r})$  e  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . A *aproximação de gradiente generalizado* (*Generalized Gradient Approximation*, GGA), como é designada, emprega funcionais da forma geral

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int F[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]d^3r . \quad (2.69)$$

Funcionais do tipo GGA são geralmente chamados *semi-locais*, devido a sua dependência com  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . Para muitas propriedades, por exemplo, geometrias e energias do estado fundamental de moléculas e sólidos, funcionais GGA podem garantir melhores resultados do que funcionais LDA. Especialmente para ligações covalentes e sistemas fracamente ligados, funcionais GGA são muito superiores aos LDA.

Dentro da GGA a energia de troca assume a forma

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r})F_x(s)d^3r , \quad (2.70)$$

onde  $F_x$  é o fator de intensidade de troca, que informa o quanto de energia de troca é elevado em relação ao seu valor LDA para um dado  $\rho(\mathbf{r})$  e  $s$  é o gradiente de densidade reduzido adimensional que indica a não-homogeneidade local da densidade

$$s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (2.71)$$

Para ilustrar a forma da função  $F_x(s)$ , apresentamos este fator para dois funcionais de troca bastante populares que são usados neste trabalho; são eles o funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [81,82] e o de Becke (B88) [83]

$$F_x^{\text{PBE}}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa} \quad (2.72)$$

$$F_x^{\text{B88}}(s) = 1 + \frac{\beta x^2(s)}{C[6\beta x(s) \sinh^{-1}(x(s))]}, \quad x(s) = 2(6\pi^2)^{1/3} s \quad (2.73)$$

Nessas equações, o parâmetro  $\kappa$  e  $\mu$  do funcional de troca PBE são parâmetros obtidos a partir de restrições físicas (não-empíricas), já os parâmetros  $C$  e  $\beta$  do funcional B88 são obtidos a partir de ajuste (empírico). Quando o gradiente de densidade é nulo  $F_x(s) = 1$  e recupera-se a energia de troca LDA.

A forma funcional para a energia de correlação GGA,  $E_c^{\text{GGA}}[\rho]$ , também é expressa como função de  $s$ . Alguns dos funcionais de correlação mais populares são PBE [81,82], PW91 [84], o de Lee, Yang e Parr (LYP) [85] e o de Perdew (P86) [86]. Os funcionais GGA de troca B88 [83] e de correlação P86 [86] são combinados para formar o funcional BP86 [83,86], que foi utilizado neste trabalho.

Uma outra geração de funcionais, chamados híbridos, adiciona uma fração da “troca exata” calculada a partir do funcional HF ao funcional de troca DFT. Esse procedimento é feito partindo de dados experimentais em sistemas moleculares bem conhecidos e portanto contém parâmetros ajustáveis, constituindo uma forma semi-empírica de tratar o problema. O funcional híbrido mais amplamente usado é o B3LYP [85,87] que emprega três parâmetros ( $a_0$ ,  $a_x$  e  $a_c$ ), determinados por meio de um ajuste experimental, para controlar a mistura do funcional de troca HF com os funcionais DFT de troca e correlação

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = E_{xc}^{\text{LDA}} + a_0(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{LDA}}) + a_x(E_x^{\text{GGA}} - E_x^{\text{LDA}}) + a_c(E_c^{\text{GGA}} - E_c^{\text{LDA}}), \quad (2.74)$$

onde  $a_0 = 0,20$ ,  $a_x = 0,72$  e  $a_c = 0,81$ ,  $E_x^{\text{GGA}}$  e  $E_c^{\text{GGA}}$  são, respectivamente, o funcional de troca B88 [83] e o funcional de correlação LYP [85], e  $E_c^{\text{LDA}}$  é o funcional de correlação VWN [79]. Uma modificação na Eq.(2.74) para incluir a correção de longo alcance apresentada por Tawada e colaboradores [88] resulta no funcional CAM-B3LYP [89].

Em 1996, Becke [90] sugeriu um funcional híbrido de apenas um parâmetro da forma:

$$E_{xc} = E_{xc}^{\text{GGA}} + a(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{GGA}}) \quad (2.75)$$

Se na equação acima o funcional GGA escolhido é o de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [81,82] e  $a = 0,25$ , a Eq.(2.75) representa o funcional de troca-correlação PBE1PBE, conhecido na literatura como PBE0 [91]. É importante destacar que este modelo não contém nenhum parâmetro empírico.

# Capítulo 3

## Conjuntos de Funções de Base

### 3.1 Introdução

A princípio, conjuntos de bases arbitrários poderiam ser escolhidos para se resolver as equações de Roothaan-Hall [Eq.(2.40)], entretanto, observa-se que um dos principais entraves numéricos em cálculos SCF surge da necessidade de se calcular as integrais de repulsão eletrônica  $\langle \mu\sigma | 1/r | \lambda\nu \rangle$  que aparecem na Eq.(2.43), que são em número da ordem de  $M^4$ , caso não seja levada em conta a simetria do conjunto de bases [92]. Essa é a fase do cálculo SCF determinante em termos de tempo computacional, já que todos os demais passos requerem menos computação; por exemplo, o custo computacional requerido para a diagonalização da matriz de Fock é proporcional a  $M^3$  [93]. É evidente, pois, que uma escolha apropriada do conjunto de bases é essencial para se garantir a eficiência dos cálculos. Essa eficiência está relacionada à compacidade do conjunto de bases e a forma funcional das funções que o compõe, que não apenas devem permitir que as integrais SCF sejam avaliadas rapidamente, mas que também sejam úteis do ponto de vista químico.

A primeira forma funcional para AOs testada [10] foi a dos *Orbitais Tipo Slater (Slater-type Orbitals, STOs)*, proposta por Slater [94] e Zener [95] em 1930 e implementada em um código SCF para átomos por Roothaan e Bagus [96] em 1963:

$$\chi_{\mu}^{\text{STO}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\alpha_{\mu}}) := N_{\mu}^{\text{STO}} Y_{l_{\mu} m_{\mu}}(\theta_{\alpha_{\mu}}, \varphi_{\alpha_{\mu}}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha_{\mu}}|^{n_{\mu}-1} e^{-\zeta_{\mu} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha_{\mu}}|}, \quad (3.1)$$

onde  $N_{\mu}^{\text{STO}}$  é a constante de normalização e  $\zeta_{\mu}$  é o expoente orbital, parâmetro a ser otimizado variacionalmente. A função  $Y_{l_{\mu} m_{\mu}}(\theta_{\alpha_{\mu}}, \varphi_{\alpha_{\mu}})$  é um harmônico esférico e  $\alpha_{\mu}$  rotula

o núcleo sobre o qual a função está centrada, e, em geral, haverá várias  $\chi_\mu^{\text{STO}}$ , correspondentes a vários valores de  $\mu$  centradas no mesmo núcleo  $\alpha$ . Os inteiros  $l_\mu$  e  $m_\mu$  são os *números quânticos de momento angular* e o parâmetro  $n_\mu$  é, por abuso de linguagem, chamado *número quântico principal*, em analogia com as autofunções dos átomos hidrogenóides.

Do ponto de vista físico, STOs têm um excelente comportamento em regiões muito próximas e bastante afastadas do núcleo: Quando  $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha\mu}| \rightarrow 0$ , eles apresentam um “bico” (uma descontinuidade na derivada radial) conforme requerido pelo teorema de Kato [97] e decaem exponencialmente quando  $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha\mu}| \rightarrow \infty$ , reproduzindo o comportamento dos orbitais hidrogenóides. A presença da dependência radial exponencial garante uma convergência razoável, permitindo que STOs sejam usados principalmente em cálculos semiempíricos atômicos e de moléculas diatômicas, onde uma alta precisão pode ser obtida a custos razoáveis [11].

É sabido, entretanto, que, apesar destas boas qualidades, o uso de STOs impede que as integrais de repulsão eletrônica de três ou quatro centros sejam calculadas analiticamente [11]. Esse fato, que ficou conhecido como “o pesadelo das integrais” nos primeiros dias da química quântica [10], torna o uso de STOs em cálculos *ab initio* de moléculas grandes computacionalmente proibitivo.

## 3.2 Orbitais Tipo Gaussianas

Para vencer as dificuldades computacionais encontradas na avaliação de integrais multicêntricas com STOs, Boys [8] e McWeeny [9] indicaram em 1950 o uso de *Orbitais Tipo Gaussianas* (*Gaussian-type Orbitals*, GTOs) *cartesianas*:

$$\chi_\mu^{\text{cGTO}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\alpha\mu}) := N_\mu^{\text{cGTO}} (x - X_{\alpha\mu})^{l_\mu^x} (y - Y_{\alpha\mu})^{l_\mu^y} (z - Z_{\alpha\mu})^{l_\mu^z} e^{-\zeta_\mu |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha\mu}|^2}, \quad (3.2)$$

onde  $(x, y, z)$  e  $(X_{\alpha\mu}, Y_{\alpha\mu}, Z_{\alpha\mu})$  são as coordenadas cartesianas de posição do elétron e as do  $\alpha$ -ésimo núcleo, respectivamente; os inteiros  $l_\mu^x$ ,  $l_\mu^y$  e  $l_\mu^z$ , que assumem valores que vão desde 0 a  $\infty$ , são os chamados *números quânticos orbitais*. O conjunto desses inteiros define o tipo de orbital representado pela função, sendo a sua soma  $l_\mu = l_\mu^x + l_\mu^y + l_\mu^z$

comumente referida como o *momento angular* da função. Aquelas funções correspondentes a  $l_\mu = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  são, nessa ordem, ditas de simetria  $s, p, d, f, g, h, \dots$ , seguindo a notação espectroscópica.

A grande vantagem que GTOs apresentam na avaliação de integrais multicêntricas deve-se ao fato de que o produto de quaisquer dois GTOs centrados em pontos diferentes resulta em um GTO localizado em um ponto intermediário [98]. Por outro lado, diferentemente de STOs, GTOs possuem derivada nula sobre o núcleo e, portanto, apresentam problema em representar o comportamento adequado em regiões muito próximas a ele. Além disso, eles decaem muito rapidamente a grandes distâncias do núcleo, o que faz com que a “cauda” da função de onda seja muito mal representada.

É importante ressaltar que o mau comportamento de GTOs próximo ao núcleo é relevante para cálculos não relativísticos baseados no formalismo Hartree-Fock-Roothaan sob a aproximação de núcleos pontuais. Em se tratando de cálculos relativísticos, Ishikawa e colaboradores [99,100] mostraram que a imposição de condições de contorno de núcleo finito para as soluções das equações de Dirac-Fock resulta em uma solução que apresenta comportamento gaussiano na origem e, portanto, GTOs são as funções de base apropriadas nesse contexto para o modelo de núcleos finitos.

Muito embora GTOs não tenham as boas propriedades físicas apresentadas por STOs, Boys mostrou que todas as integrais que aparecem na teoria SCF podem ser computadas analiticamente se GTOs cartesianas são usados [8]. A enorme vantagem que isso representa torna possível o uso de um número muito maior de GTOs para compensar o seu mal comportamento a curtas e longas distâncias do núcleo.

A dependência angular explícita em GTOs pode ser conseguida tomando-se combinações lineares apropriadas de GTOs cartesianas. Este procedimento dá origem aos *Orbitais Tipo Gaussianas esféricas*:

$$\chi_\mu^{\text{sGTO}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\alpha_\mu}) := N_\mu^{\text{sGTO}} Y_{l_\mu m_\mu}(\theta_{\alpha_\mu}, \varphi_{\alpha_\mu}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha_\mu}|^{l_\mu} e^{-\zeta_\mu |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha_\mu}|^2}. \quad (3.3)$$

Para um dado momento angular  $l_\mu > 1$  o número de GTOs cartesianas  $(2l_\mu + 1)$  é maior que número de GTOs esféricas  $((l_\mu + 1)(l_\mu + 2)/2)$  [101]. Ou seja, de todas as  $(l_\mu + 1)(l_\mu + 2)/2$  combinações lineares funcionalmente independentes que podem ser

formadas usando GTOs cartesianas de momento angular  $l_\mu$ , a parte angular de somente  $2l_\mu + 1$  delas torna-se proporcional ao harmônico esférico  $Y_{l_\mu m_\mu}(\theta_{\alpha_\mu}, \varphi_{\alpha_\mu})$ ; as demais são proporcionais a harmônicos esféricos com diferentes momentos angulares. Por exemplo, existem cinco GTOs esféricas tipo  $d$  ( $l_\mu = 2$ ) (proporcionais aos harmônicos esféricos  $Y_{2,2}$ ,  $Y_{2,1}$ ,  $Y_{2,0}$ ,  $Y_{2,-1}$ ,  $Y_{2,-2}$ ), enquanto que suas correspondentes cartesianas são em número de seis (proporcionais a  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ,  $xy$ ,  $xz$  e  $yz$ ). No entanto, com estes GTOs cartesianas, podem ser construídos cinco GTOs esféricas tipo  $d$  diferentes (com partes polinomiais proporcionais a  $2z^2 - x^2 - y^2$ ,  $xz$ ,  $yz$ ,  $x^2 - y^2$  e  $xy$ ) juntamente com um GTO tipo  $s$  adicional ( $\sim x^2 + y^2 + z^2$ ). Embora as integrais SCF possam ser calculadas para GTOs esféricas, a maioria dos códigos atuais dependem de eficientes algoritmos para calcular integrais com GTOs cartesianas [11,101], transformando as seis componentes cartesianas em cinco GTOs esféricas tipo  $d$  puras. Quando somente uma função  $d$  é apresentada por átomo, a economia pela remoção da função  $s$  extra é pequena, mas se muitas funções  $d$  e/ou funções de momento angular mais alto são apresentadas, a economia pode ser substancial. Além do mais, a eliminação de GTOs cartesianas de menor momento angular do conjunto reduz problemas de dependência linear para conjuntos de bases grandes [11,102].

### 3.3 Contração de Conjunto de Bases

Uma vez que na formação de ligações químicas as camadas atômicas mais internas não experimentam grandes distorções, assume-se que em ambiente molecular sua descrição é muito similar àquela encontrada em um átomo isolado. Essa ideia baseada na intuição química é a que principalmente fundamenta um procedimento conhecido com *contração do conjunto de bases*.

O procedimento de contração consiste em se escrever cada uma das funções  $\chi_\mu$  mais internas do GBS como uma combinação linear fixa de  $M_\mu$  GTOs cartesianas tendo o mesmo centro atômico  $\mathbf{R}_{\alpha_\mu}$  e mesmo conjunto de números quânticos  $\{l_\mu^x, l_\mu^y, l_\mu^z\}$ , mas diferentes expoentes  $\zeta_\mu^c$ . Nesse contexto, as Gaussianas que integram a combinação linear, que agora passaremos a denotar  $\xi_\mu^c$  ( $c = 1, \dots, M_\mu$ ), são denominadas *Orbitais Tipo Gaussianas primitivos* e as funções resultantes da combinação linear são denominadas

*Orbitais Tipo Gaussianas contraídos* (*Contracted Gaussian-type Orbitals*, CGTOs):

$$\chi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\alpha_{\mu}}) := \sum_c^{M_{\mu}} g_{\mu}^c \xi_{\mu}^c(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\alpha_{\mu}}) = (x - X_{\alpha_{\mu}})^{l_{\mu}^x} (y - Y_{\alpha_{\mu}})^{l_{\mu}^y} (z - Z_{\alpha_{\mu}})^{l_{\mu}^z} \sum_c^{M_{\mu}} g_{\mu}^c \mathcal{N}_{\mu}^c \exp(-\zeta_{\mu}^c |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha_{\mu}}|^2), \quad (3.4)$$

onde as constantes de normalização  $\mathcal{N}_{\mu}^c$  foram mantidas dentro do somatório porque elas geralmente dependem dos parâmetros  $\zeta_{\mu}^c$ . Além disso, os coeficientes  $g_{\mu}^c$  são geralmente fixados em um procedimento de ajuste em átomos isolados, fazendo valer a já mencionada intuição química de que átomos isolados não são muito diferentes de átomos em um ambiente molecular. O *grau da contração* refere-se ao número total de primitivas ( $M_p$ ) usadas para construir todas as  $M_c$  funções contraídas, e a especificação de um conjunto de bases em termos das funções primitivas e contraídas é feito através da notação: (*funções primitivas*)/[*funções contraídas*]. Por exemplo,  $(10s4p1d)/[3s2p1d]$  nota uma base formada por dez funções  $s$  e quatro funções  $p$  contraídas respectivamente em três funções  $s$  e duas funções  $p$ . Embora a especificação não indique como a contração é feita, ela indica o tamanho final da base.

Obviamente, devido à restrição no número de parâmetros variacionais, perde-se um pouco da flexibilidade do conjunto de bases ao contraí-lo. Essa redução no número de graus de liberdade na representação dos MOs geralmente tem o efeito de elevar a energia. Por outro lado, a contração reduz significativamente o custo computacional, tanto em termos de economia de tempo de CPU, quanto de armazenamento em disco. É sabido que, muito embora o número de integrais de quatro centros a serem avaliadas dependa do número de GTOs primitivos ( $\sim M_p^4$ ), todos os passos subsequentes do procedimento iterativo SCF dependem de potências do número de CGTOs,  $M_c$  [103]. Entretanto, em um esquema *SCF direto*, onde as integrais são calculadas a cada passo da iteração e tomadas diretamente da memória RAM, o ganho em eficiência com a contração é menos significativo, visto que a maior vantagem da contração está associada à redução do espaço de armazenamento das integrais em disco [104]. Vale ressaltar que, frequentemente, é o armazenamento em disco e não o tempo de CPU o fator limitante de um cálculo [45].

Ademais, sabe-se que o fato de se ter os AOs mais próximos do núcleo não contraídos



geralmente leva à problemas de convergência no procedimento SCF [105], sendo assim, o uso de um conjunto contraído tem o efeito de evitar essas ocorrências indesejáveis.

Existem basicamente duas maneiras de se realizar a contração de um conjunto de bases; a *contração geral* [106] e a *contração segmentada* [107,108]. Em uma contração geral, todas as funções primitivas são permitidas contribuir para cada uma das funções contraídas, enquanto que em uma contração segmentada o conjunto de primitivas é particionado em conjuntos disjuntos, isto é, cada função primitiva é permitida contribuir para somente uma função contraída. Por vezes, esta última condição é relaxada e algumas funções primitivas podem ocorrer em mais de uma função contraída.

Uma vantagem do esquema de contração geral é que nele os CGTOs reproduzem exatamente as combinações desejadas de funções primitivas. Por exemplo, se um cálculo atômico SCF é usado para definir os coeficientes da contração em uma contração geral, a base mínima resultante irá reproduzir a energia SCF obtida com o conjunto primitivo [106].

A despeito de suas vantagens, a contração geral é computacionalmente mais custosa do que a contração segmentada. A “transformação” de um conjunto de integrais de repulsão eletrônica de uma base de GTOs primitivos para as de uma base de GTOs contraídos é um procedimento que depende de  $M_p^4$  para uma contração segmentada, mas que depende (em geral) de  $M_c M_p^4$  para uma contração geral [104]. Essa diferença, no entanto, não deve ser superestimada já que, conforme indicado na Ref. [104], a obtenção das integrais dos GTOs contraídos a partir das integrais dos primitivos pode ser realizada de modo mais eficiente do que os fatores acima possam sugerir, mas são necessários códigos específicos para tal.

Os pacotes *ab initio* mais populares não implementam cálculos de integrais com contrações gerais de modo eficiente. O cômputo de integrais de repulsão eletrônica com funções de base de contração geral é bastante caro se são usadas as rotinas convencionais projetadas para um esquema de contração segmentada [109].

Conjuntos de bases de contração segmentada têm sido tradicionalmente preferidos aos de contração geral, sendo as principais exceções os orbitais atômicos naturais (ANOs) e os

conjuntos de bases de correlação consistente [110]. A ampla utilização da contração segmentada tem ocorrido principalmente por causa da compacidade e eficiência dos conjuntos de bases assim construídos [111].

## 3.4 Classificação de Conjuntos de Bases

Além da forma funcional, um conjunto de bases pode ser projetado com diversas características, algumas gerais outras relativas a sua aplicação específica. A seguir, discutiremos brevemente as mais importantes para o nosso trabalho.

### 3.4.1 Qualidade X-Zeta de Valência

Conjuntos de bases podem ser classificados com respeito ao número de funções que possuem para descrever cada uma das subcamadas atômicas ocupadas ou, mais geralmente, as subcamadas de valência.

Um *conjunto de bases mínimo* ou *zeta simples* (*Single Zeta*, SZ) é formado por  $2l + 1$  CGTOs para cada subcamada atômica ocupada, todos possuindo os mesmos expoentes e coeficientes de contração, diferindo somente no polinômio que multiplica a exponencial Gaussiana. Assim, conjuntos de bases SZ possuem apenas uma função  $s$  para os elementos H e He, duas funções  $s$  ( $1s, 2s$ ) para Li e Be e duas funções  $s$  ( $1s, 2s$ ) e um conjunto de funções  $p$  ( $2p_x, 2p_y, 2p_z$ ) para os demais elementos do segundo período. Como exemplo desse tipo de conjunto de bases temos a família STO- $n$ G de Pople e colaboradores [108], onde são empregados  $n$  GTOs primitivos para cada função contraída, na tentativa de aproximar o comportamento radial de STOs. O conjunto de bases STO-3G para o carbono, por exemplo, é denotado por  $(6s, 3p)/[2s, 1p]$ .

O próximo melhoramento que pode ser conseguido em relação ao conjunto de bases mínimo é obtido dobrando-se o número de funções usadas para descrever cada subcamada atômica ocupada, produzindo uma base tipo *dupla zeta* (*Double Zeta*, DZ). Uma base DZ emprega, então, duas funções  $s$  ( $1s, 1s'$ ) para H e He e quatro funções  $s$  ( $1s, 1s', 2s, 2s'$ ) (para Li e Be) e mais dois conjuntos de funções  $p$  ( $2p, 2p'$ ) para os elementos do segundo

período.

O aumento no número de funções para descrever cada subcamada ocupada permite uma melhor descrição de distribuições eletrônicas diferentes em direções diferentes, no caso de ligações químicas. Todavia, considerando que em uma ligação química as maiores modificações ocorrem nos orbitais mais externos, é comum economizar no número de funções que descrevem os orbitais internos enquanto aumenta-se o número de funções descrevendo os orbitais de valência, quimicamente mais importantes. Um conjunto construído dessa forma é dito ser *de valência separada* (*split-valence*). Um conjunto de bases DZ de valência separada usa dois GTOs na descrição dos orbitais de valência e apenas um GTO para os orbitais internos.

Dando prosseguimento ao aumento no número de funções das subcamadas de valência, pode-se construir conjuntos de bases de valência separada de qualidades tripla zeta (TZ), quádrupla zeta (QZ), quádrupla zeta (5Z) e assim por diante. Conjuntos de bases assim construídos são algumas vezes identificados pelo acréscimo da letra “V”, de “valência”, no início ou no fim dos acrônimos SZ, DZ, TZ, etc.

Os conjuntos 3-21G [112], 4-31G [113], 6-31G [114] e 6-311G [115] de Pople são exemplos bem conhecidos de conjuntos de bases de valência separada que são comumente utilizados em cálculos SCF de moléculas orgânicas. Seus nomes indicam o esquema de contração, de tal forma que o número antes do traço representa quantos GTOs primitivos formam um único CGTO para camadas de caroço, e os números após o traço indicam como os CGTOs de valência foram contraídos. Por exemplo, o conjunto de bases 6-31G, contém seis funções primitivas contraídas em uma para a subcamada de caroço  $1s$  de átomos pesados (o 6 antes do traço) e duas funções contraídas formadas, respectivamente, por três e uma primitivas nas subcamadas de valência  $2s$  e  $2p$  de átomos pesados e na subcamada  $1s$  do hidrogênio (o 31 após o traço). Assim, a designação da base 6-31G do carbono é  $(10s4p)/[3s2p]$  e para o hidrogênio é  $(4s)/[2s]$ . O conjunto de bases 6-311G, por sua vez, denota o mesmo esquema de contração, mas com uma função primitiva adicional na região de valência, isto é,  $(11s5p)/[4s3p]$  para o carbono e  $(5s)/[3s]$  para o hidrogênio.

### 3.4.2 Funções de Polarização

Visto que o ambiente molecular é altamente anisotrópico, um conjunto de bases preciso deve conter funções de base capazes de representar corretamente as distorções dos orbitais mais externos em uma ligação. Um modo de proporcionar maior flexibilidade a um conjunto para a representação dos MOs é através da adição de funções de polarização, cujo momento angular é maior que o do último dos AOs ocupados. Por exemplo, um conjunto não polarizado, com funções de maior momento angular do tipo  $p$ , pode ser polarizado com funções do tipo  $d, f, g$ , etc. Como esses orbitais não são ocupados, cálculos atômicos HF não podem ser usados para determinação dos expoentes de funções de polarização, entretanto, eles podem ser adequadamente escolhidos através de cálculos atômicos correlacionados.

Tipicamente, as funções de polarização são constituídas por apenas um GTO primitivo e os conjuntos que as contém são designados pela adição da letra “P” ao final do nome do conjunto de bases. No caso dos conjuntos de base de Pople [116,117] este melhoramento é indicado pela especificação – entre parêntesis e após a letra “G” – do número e tipo de funções polarização, separando átomos pesados do hidrogênio por uma vírgula. Por exemplo, o conjunto de bases 6-31G( $2df, p$ ) trata-se do conjunto de bases original 6-31G com adição de duas funções de polarização do tipo  $d$  e uma do tipo  $f$  para átomos pesados, e uma função de polarização  $p$  para o hidrogênio.

### 3.4.3 Funções Difusas

Tem-se percebido de longa data [103,118] que, em cálculos de propriedades moleculares que dependam da distribuição de carga em regiões afastadas dos núcleos, tais como polarizabilidade, é necessário o acréscimo de funções apropriadas para descrever com precisão a “cauda” da função de onda. Essas funções, chamadas *difusas*, caracterizam-se por terem expoentes pequenos e são, normalmente, acrescentadas também às funções de polarização. Elas são exigidas na descrição da distribuição eletrônica de ânions, e são igualmente importantes na descrição de interações fracas, tais como ponte de hidrogênio.

Um conjunto de bases acrescido de funções difusas é chamado *augmentado*. Estes

melhoramento é comumente denotado pela adição de um prefixo “aug-” ao nome do conjunto de bases. No caso dos conjuntos de bases de Pople, a inserção de um sinal “+” entre o esquema de contração e a letra “G” denota que o conjunto contém uma função difusa na subcamadas de valência  $2s$  e  $2p$  de elementos pesados e um segundo “+” indica o acréscimo de uma função na subcamada  $1s$  do hidrogênio. Neste trabalho, conjuntos de bases XZP aumentados com funções difusas são denotados por AXZP.

### 3.5 Bases Igualmente e Bem Temperadas

A determinação variacional dos expoentes orbitais para GTOs envolve uma otimização não linear demorada. Em 1967, Cade e Huo [119] mostraram que, em um primeiro estágio, é usualmente muito mais vantajoso melhorar um conjunto de bases pela adição de funções extras do que se empenhar em uma meticulosa otimização de expoentes. Uma inspeção nos expoentes ótimos revela que a razão entre expoentes sucessivos na região de valência é aproximadamente constante, sugerindo o conceito de *base igualmente temperada*, nome provém que da fórmula utilizada na determinação dos expoentes

$$\zeta_{\mu} = \alpha\beta^{\mu-1} \quad , \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, K \quad , \quad (3.5)$$

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 expoentes  $\zeta_{\mu}$  escolhidos formam uma progressão geométrica  $\alpha, \alpha\beta, \alpha\beta^2, \dots$

A Eq.(3.5) foi originalmente proposta por Reeves e Harrison [120] e extensivamente utilizada por Ruedenberg e colaboradores [121] e Raffanetti e Ruedenberg [122] em cálculos atômicos e moleculares. O uso deste artifício reduz o custo da otimização individual dos expoentes para somente dois parâmetros para cada simetria atômica, independente do tamanho do conjunto de bases. Além disso, os  $\alpha$  e  $\beta$  otimizados podem ser parametrizados como funções de  $M_p$ , o número de primitivas, permitindo a extrapolação para um conjunto de bases bastante grande sem a necessidade de reotimização [103]. Sabe-se também que para  $\beta > 1$  as funções de base são, em geral, linearmente independentes [123].

Conjuntos de bases igualmente temperados têm a mesma razão entre os expoentes

em todo o intervalo, porém considerações químicas indicam que é usualmente preferível cobrir a região de valência melhor do que a região de caroço. Assim, com o propósito de obter uma melhor precisão com um conjunto de bases menor, Huzinaga e colaboradores [124–127] propuseram uma extensão da Eq.(3.5) para incluir dois parâmetros adicionais:

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

onde  $\delta > 0$  e  $\beta \neq 1$ . Os parâmetros  $\gamma$  e  $\delta$  controlam os desvios dos  $\zeta_{\mu}$  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, sendo os mesmos para uma mesma simetria atômica. As bases geradas com a fórmula Eq.(3.6) passaram a se chamar *bases bem temperadas*.

Huzinaga e colaboradores [128] utilizaram a Eq.(3.6) 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.

### 3.6 O Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado

Em 1986, Mohallem e colaboradores [129] desenvolveram o *método Coordenada Geradora Hartree-Fock* (*Generator Coordinate Hartree-Fock*, GCHF), uma técnica interessante e poderosa que tem sido usada com sucesso para gerar conjuntos de bases de funções tipo GTFs e STF's para vários sistemas atômicos e moleculares [130–137].

O método é o resultado de se empregar no modelo de partículas independentes o *ansatz* variacional introduzido por Hill, Griffin e Wheeler [138,139] em 1953-1957 no contexto do *método Coordenada Geradora* (*Generator Coordinate Method*, GCM) da Física Nuclear. Cada um dos  $N/2$  MOs é escrito como uma transformada integral, ao invés da combinação linear que aparece na aproximação LCAO [Eq.(2.37)]:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \int d\alpha f_i(\alpha) \chi_i(\mathbf{r}, \alpha) \quad i = 1, \dots, N/2, \quad (3.7)$$

onde  $\chi_i$  são as chamadas *funções geradoras* (que podem ser STOs ou GTOs),  $f_i$  são as

funções peso, que precisam ser determinadas, e  $\alpha$  é a *coordenada geradora*. Os orbitais  $\phi_i$  acima são usados para construir a função de onda determinantal HF, em termos da qual o funcional energia a ser minimizado é expresso [ver Eq.(2.12)].

A aplicação do princípio variacional sobre o funcional energia resultante leva às equações de Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHWHF):

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0, \quad i = 1, \dots, N/2, \quad (3.8)$$

onde  $\varepsilon_i$  são as energias orbitais e  $F(\alpha, \beta)$  e  $S(\alpha, \beta)$ , respectivamente, os *núcleos de Fock* e *de sobreposição* definidos como

$$F(\alpha, \beta) = h(\alpha, \beta) + \sum_j^{N/2} [2J_j(\alpha, \beta) - K_j(\alpha, \beta)] \quad (3.9)$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \int d^3r \chi_k^*(\mathbf{r}, \alpha) \chi_k(\mathbf{r}, \beta). \quad (3.10)$$

Na Eq.(3.9) ocorrem o *núcleo de um elétron*

$$h(\alpha, \beta) = \int d^3r \chi_k^*(\mathbf{r}, \alpha) \hat{h}(\mathbf{r}) \chi_k(\mathbf{r}, \beta), \quad (3.11)$$

e os *núcleos de dois elétrons*, que podem ser de dois tipos: o *núcleo de Coulomb*,

$$J_j(\alpha, \beta) = \iint d\alpha' d\beta' f_j^*(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta), \quad (3.12)$$

e o *núcleo troca*,

$$K_j(\alpha, \beta) = \iint d\alpha' d\beta' f_j^*(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta'), \quad (3.13)$$

onde

$$V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) = \iint d^3r d^3r' \frac{\chi_k^*(\mathbf{r}, \alpha) \chi_j^*(\mathbf{r}', \alpha') \chi_j(\mathbf{r}', \beta') \chi_k(\mathbf{r}, \beta)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.14)$$

e

$$V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') = \iint d^3r d^3r' \frac{\chi_k^*(\mathbf{r}, \alpha) \chi_j^*(\mathbf{r}', \alpha') \chi_k(\mathbf{r}', \beta) \chi_j(\mathbf{r}, \beta')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.15)$$

As Eqs.(3.8) são integradas numericamente através de discretização, com uma técnica que preserva a representação contínua (o caráter integral) do método GCHF. Esta técnica é a *discretização integral*, que foi originalmente implementada no método GCHF através

de uma troca de rótulos para o espaço da coordenada geradora, a saber,

$$\Omega = \frac{\ln \alpha}{A}, \quad A > 1, \quad (3.16)$$

onde  $A$  é um parâmetro de escala determinado numericamente e o novo espaço  $\Omega$  é discretizado para cada simetria atômica  $s, p, d, f, \text{etc.}$ , levando em conta uma malha numérica igualmente espaçada  $\{\Omega_k\}$ , tal que

$$\Omega_k = \frac{\ln \alpha_k}{A} = \Omega_{\min} + (k - 1)\Delta\Omega, \quad k = 1, 2, \dots, K. \quad (3.17)$$

Na Eq.(3.17)  $K$  é o número de pontos da discretização e  $\Omega_{\min}$  e  $\Delta\Omega$  são, respectivamente, o ponto inicial da malha e o incremento utilizado para obter os pontos subsequentes. Os pontos mínimo ( $\Omega_{\min}$ ) e máximo ( $\Omega_{\max}$ ) são escolhidos de modo a abarcar o intervalo de integração adequado da função peso  $f_k$ .

A escolha da coordenada geradora  $\alpha$  depende do sistema físico sob estudo. Para sistemas atômicos,  $\alpha$  representa os expoentes gaussianos atômicos e, de acordo com a Eq.(3.17), a escolha dos pontos de discretização  $\Omega_k$  determina o número de expoentes  $\alpha_k$  do conjunto de bases gaussiano para cada simetria atômica. O número de pontos da discretização,  $K$ , define o tamanho do conjunto de bases.

Uma modificação no método GCHF, introduzida por Jorge e de Castro [140], resultou em melhoramento da energia HF atômica sem adição de novas funções de base. Nessa aproximação, o novo espaço da coordenadora geradora  $\Omega$  é discretizado para cada simetria  $s, p, d, f, \text{etc.}$ , em três sequências aritméticas independentes,

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{\min} + (k - 1)\Delta\Omega, & k = 1, 2, \dots, I \\ \Omega'_{\min} + (k - 1)\Delta\Omega', & k = I + 1, I + 2, \dots, L \\ \Omega''_{\min} + (k - 1)\Delta\Omega'', & k = L + 1, L + 2, \dots, K \end{cases} \quad (3.18)$$

Tal procedimento foi denominado *método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado (Improved Generator Coordinate Hartree-Fock, IGCHF)*. Agora, para um dado valor de  $K$ , o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria com o uso da Eq.(3.18) é três vezes maior que do método GCHF original. Jorge e de Castro [140] denominaram os conjuntos de bases gerados pelo método IGCHF de *triplamente otimizados*.



Devemos observar que o uso da Eq.(3.18) 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.

O método IGCHF foi tomado como ponto de partida para a geração do conjunto de bases QZP [35] de Jorge e colaboradores, que foi aumentado com funções difusas neste trabalho, bem como para todos os demais conjuntos de bases da sequência hierárquica XZP (X=D, T, 5, 6) [28–30,32,33,141–144].

# Capítulo 4

## Geração do Conjunto de Bases Aumentado Quádrupla Zeta para os Elementos K e Sc–Kr

### 4.1 Introdução

Conjunto de bases para todos os elétrons AQZP para os elementos K e Sc–Kr foi gerado [41]. Cálculos HF, MP2 e DFT de propriedades elétricas de vários compostos bem como de aglomerados de  $\text{Cu}_n$  ( $n \leq 4$ ) foram realizados e comparados com dados teórico e experimental relatados na literatura.

### 4.2 Funções Difusas para K e Sc-Kr

Neste trabalho, uma metodologia similar àquela apresentada nas Refs. [36,37] foi empregada, a saber: funções de simetrias  $s$  e  $p$  (para K) e  $s$ ,  $p$  e  $d$  (para Sc–Kr) foram adicionadas ao conjunto de bases QZP [34] gerado para os átomos neutros e, então, foram otimizadas para a energia HF do estado fundamental do ânion. Em seguida, uma função de polarização foi adicionada a cada conjunto de polarização  $d$ ,  $f$ ,  $g$  e  $h$  presente no conjunto de bases dos átomos neutros, e esses expoentes foram otimizados para a energia MP2 de camada aberta restrita do ânion no estado fundamental. Um tratamento especial foi necessário para alguns átomos cujos ânions não existem. Para Zn e Kr, todos expoentes difusos foram obtidos por interpolação e extrapolação polinomial a partir dos expoentes correspondentes de  $\text{Sc}^-$  até  $\text{Cu}^-$  e  $\text{Ga}^-$  até  $\text{Br}^-$ , respectivamente. Por outro lado, para

Ca, não foi possível construir uma base AQZP por extrapolação, pois sua configuração eletrônica (Ar  $4s^2$ ) é completamente diferente daquelas dos demais elementos da terceira linha.

Os cálculos acima foram realizados usando a aproximação de correlação eletrônica de caroço congelado e o programa GAUSSIAN 09 [145]. Em todos os cálculos empregamos funções tipo Gaussianas harmônicas esféricas.

Este procedimento conduz ao conjunto de bases referido como AQZP [41]:  $(18s14p4d3f2g)/[11s7p4d3f2g]$  para K;  $(18s15p8d4f3g2h)/[11s8p5d4f3g2h]$  para Sc, Mn, Fe, Ni e Zn–Kr;  $(18s14p8d4f3g2h)/[11s7p5d4f3g2h]$  para Ti–Cr, Co e Cu.

### 4.3 Detalhes Computacionais

Os métodos HF, MP2 e DFT conforme implementados no código GAUSSIAN 09 [145] foram empregados nos cálculos. Nos cálculos DFT, os funcionais BP86 [83,86], B3LYP [85,87], PBE1PBE [81] e CAM-B3LYP [89] foram usados. Aos níveis de teoria HF, MP2 e DFT, polarizabilidades de dipolo estáticas foram computadas analiticamente. Aqui, deve-se mencionar que os métodos acima foram usados juntamente com a sequência hierárquica de conjuntos de bases AXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ) e que efeitos relativísticos não foram incluídos nos cálculos de propriedades elétricas, pois está além do escopo da presente investigação.

Para facilitar a comparação com outros resultados reportados na literatura, os cálculos foram realizados nas seguintes geometrias de equilíbrio:  $K_2$  ( $R_{K-K}=3,924 \text{ \AA}$ ),  $ScF$  ( $R_{Sc-F}=1,787 \text{ \AA}$ ),  $TiCl_4$  ( $R_{Ti-Cl}=2,170 \text{ \AA}$ , simetria  $T_d$ ),  $Cu_2$  ( $R_{Cu-Cu}=2,2197 \text{ \AA}$ ),  $Cu_3$  ( $R_{Cu-Cu}=2,26 \text{ \AA}$ ,  $\theta_{CuCuCu}=67,16^\circ$ , simetria  $C_{2v}$ ),  $Cu_4$  ( $R_{Cu-Cu}=2,4406 \text{ \AA}$ , diagonal maior= $4,3043 \text{ \AA}$ , diagonal menor= $2,3022 \text{ \AA}$ , simetria  $D_{2h}$ ),  $As_2$  ( $R_{As-As}=2,1026 \text{ \AA}$ ),  $As_4$  ( $R_{As-As}=2,435 \text{ \AA}$ , molécula tetraedral),  $BrCl$  ( $R_{Br-Cl}=2,136065 \text{ \AA}$ ) e  $BrCN$  ( $R_{Br-C}=1,789 \text{ \AA}$  e  $R_{C-N}=1,158 \text{ \AA}$ ).

As orientações moleculares foram escolhidas de modo que os eixos cartesianos fossem os eixos principais de  $\overleftrightarrow{\alpha}$ . Mais especificamente, todas as moléculas foram orientadas com seus momentos de dipolo permanente sobre o eixo  $z$  e apontando na direção  $z$  positivo.

O valor médio e a anisotropia para a polarizabilidade de dipolo ( $\alpha_{\alpha\beta}$ ) são, respectiva-

mente, definidos como

$$\begin{aligned}\bar{\alpha} &= \frac{1}{3}(\alpha_{zz} + \alpha_{xx} + \alpha_{yy}), \\ \Delta\alpha &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]^{1/2}.\end{aligned}\quad (4.1)$$

## 4.4 Resultados e Discussão

Uma seleção de valores teórico (estático) não relativístico e experimental de  $\mu$ ,  $\bar{\alpha}$  e  $\Delta\alpha$  para algumas moléculas contendo pelo menos um elemento da terceira linha bem como para os aglomerados de  $\text{Cu}_n$  é apresentada nas Tabelas 4.1 e 4.2 [41].

Um breve olhar sobre as Tabelas 4.1 e 4.2 oferece algumas tendências gerais. O estudo presente indica claramente que os valores calculados de  $\mu$ ,  $\bar{\alpha}$  e  $\Delta\alpha$  podem exibir uma dependência do conjunto de bases significativa. Por exemplo, para ScF, a diferença entre os momentos de dipolo elétrico B3LYP/ADZP e AQZP chega a 9,4%. Além disso, pode-se verificar que os resultados decrescem ou crescem monotonicamente com o aumento do tamanho do conjunto de bases. Isso é um indicativo que os resultados estão convergindo para um valor limite de uma dada propriedade e, conseqüentemente, que os resultados mais precisos reportados neste trabalho são aqueles obtidos com AQZP. Entretanto, como a diferença entre resultados de propriedades elétricas ATZP e AQZP correspondentes não é tão pequena ainda, consideramos que a convergência não foi atingida ( $\text{TiCl}_4$  é a única exceção) mesmo ao nível de teoria AQZP e que é necessário usar conjuntos de bases maiores (A5ZP, A6ZP, etc.) para isso. Mesmo assim, consideramos os resultados AQZP confiáveis, então, eles serão usados daqui em diante. Da Tabela 4.1, é claro que, considerando o efeito de correlação eletrônica, os maiores valores do momento de dipolo elétrico ao nível AQZP foram obtidos com o funcional CAM-B3LYP.

Uma análise de efeitos de correlação eletrônica pode ser feita comparando os resultados HF com os resultados DFT e MP2 exibidos nas Tabelas 4.1 e 4.2 [41]. Pode-se ver que a correlação eletrônica tem um efeito não uniforme sobre os valores das propriedades elétricas, isto é, esta pode aumentar ou diminuir o valor HF correspondente. Além disso,

como os valores obtidos por métodos correlacionados podem diferir significativamente entre eles mesmos, não é possível extrair qualquer conclusão geral dos resultados sobre a inclusão sistemática dos efeitos de correlação eletrônica e apontar o melhor método correlacionado para realizar tais cálculos. Para isso, comparação com dados teórico e experimental reportados previamente na literatura é feita a seguir.

Na Tabela 4.1, apresentamos os resultados para polarizabilidades de  $K_2$  obtidas com seis métodos diferentes juntamente com outros resultados teórico [146] e experimental [147] disponíveis na literatura. Da Tabela 4.1, notamos que os resultados de  $\bar{\alpha}$  para o dímero obtidos através dos procedimentos MP2, BP86 e PBE1PBE/AQZP são, respectivamente, 470,76, 473,71, e 487,45 a.u. e esses resultados estão justamente dentro dos erros experimentais. A variação nos resultados  $\bar{\alpha}$  B3LYP diferentes é atribuída ao uso de conjuntos de bases diferentes e também ao nível de cálculo [para todos os elétrons (este trabalho) ou pseudopotencial [146]]. Diferentemente dos resultados de  $\bar{\alpha}$ , os valores  $\Delta\alpha$  B3LYP são muito próximos. Müller e Meyer [148] notaram que a correlação eletrônica na componente paralela da polarizabilidade de dipolo tem sinais diferentes para as contribuições caroço-valência e valência somente, isto é, correlação de valência tem uma contribuição positiva enquanto que a contribuição da correlação caroço-valência é negativa. Por exemplo, a polarizabilidade de dipolo de  $K_2$  aumenta do valor HF/AQZP de 553,63 a.u. para 557,09 a.u. após a correlação de valência (2 elétrons) ao nível de teoria MP2/AQZP e, então, decresce até 470,76 a.u. devido a correlação caroço-valência (18 elétrons).

Para ScF, a correlação eletrônica reduz as magnitudes de  $\bar{\alpha}$  e  $\Delta\alpha$ , enquanto o oposto ocorre com o momento de dipolo elétrico. A concordância entre os resultados HF obtidos por nós e por Chrissanthopoulos e Maroulis [149] é boa. O mesmo não pode ser dito a respeito dos valores  $\mu$  e  $\Delta\alpha$  MP2. Certamente, a origem das discrepâncias está nos conjuntos de bases ( $[11s8p5d4f3g2h]/[7s5p4d3f2g]$  neste trabalho e  $[7s5p5d3f/6s4p4d2f]$  na Ref. [149]). A melhor e a pior concordância com o valor de  $\mu$  experimental [150] são dados por BP86/ e CAM-B3LYP/AQZP, respectivamente. Este resultado é surpreendente para nós, já que o último funcional foi desenvolvido para remover algumas deficiências DFT, como, por exemplo, determinação do momento de dipolo. Isso mostra claramente

que a determinação do momento de dipolo de ScF não é um problema trivial e merece atenção adicional. ScF é caracterizado por uma anisotropia negativa grande (cf. Tabela 4.1). Exceto para  $\mu$ , os valores *Coupled-Cluster* com excitações simples, dupla e tripla perturbativa [CCSD(T)] [149] estão em concordância boa com os DFT. Deve-se notar que o momento de dipolo CCSD(T) é subestimado.

Para  $\text{TiCl}_4$ , a concordância entre os dois valores HF é excelente. Para qualquer conjunto de bases, o efeito da correlação eletrônica aumenta a magnitude da polarizabilidade de dipolo média. Considerando as barras de incerteza do valor  $\bar{\alpha}$  MP2 reportado na Ref. [151], o resultado MP2/ATZP de  $\bar{\alpha}= 99,17$  a.u. está em concordância excelente com ele. Aqui, deve-se mencionar que o número de elétrons correlacionados em ambos os cálculos MP2 é igual a 32. O único valor experimental disponível reportado até o presente momento é aquele da polarizabilidade de dipolo, a partir do qual um valor estático  $\bar{\alpha}= 101,4$  a.u. para  $\text{TiCl}_4$  foi deduzido (ver Ref. [151]). Nossos valores BP86/AQZP e MP2/ATZP estão muito próximos dele.

O vapor arsênico é um material importante em tecnologia de semicondutores. A maior diferença entre os valores  $\bar{\alpha}$  e  $\Delta\alpha$  HF e MP2 estáticos reportados neste trabalho e por Maroulis e Karamanis [152] para  $\text{As}_2$  é menor que 2%. 30 elétrons foram correlacionados em ambos os cálculos pós-HF. Nossos resultados MP2 e DFT mostram concordância boa com os MP4 correspondentes[152].

Para  $\text{As}_4$ , o procedimento HF/AQZP dá o valor de 119,55 a.u. para  $\bar{\alpha}$ , que é igual ao limite HF (119,51±1,2 a.u.) estimado por Hohm e colaboradores [153]. Isso mostra que nosso conjunto está próximo ao limite CBS. A diferença entre os resultados DFT não excedem 1% e estão mais próximos do valor experimental [153] que o correspondente MP2 [153]. Análises de medidas de refratividade em vapor arsênico realizadas por Hohm e colaboradores [153] forneceram as polarizabilidades de dipolo  $\langle\alpha\rangle_{632,99\text{nm}} = 122,72\pm 0,37$  a.u. e  $\langle\alpha\rangle_{543,516\text{nm}} = 125,00\pm 0,39$  a.u., que são 0,7% menores que os resultados dinâmicos CAM-B3LYP (123,55 e 125,82 a.u.) e PBE1PBE (123,40 e 125,64 a.u.)/AQZP correspondentes. Cálculos dinâmicos BP86 e B3LYP/AQZP dão 125,07 e 127,46 a.u. e 124,82 e 127,19 a.u., respectivamente.

**Tabela 4.1:** Comparação de valores teórico (estático) e experimental para  $\mu$ ,  $\bar{\alpha}$  e  $\Delta\alpha$  (em a.u.) de  $K_2$ , ScF,  $TiCl_4$ ,  $As_2$ ,  $As_4$ , BrCl e BrCN.

Molécula	Método	$\mu$			$\bar{\alpha}$			$\Delta\alpha$		
		ADZP <sup>a</sup>	ATZP <sup>b</sup>	AQZP <sup>c</sup>	ADZP <sup>a</sup>	ATZP <sup>b</sup>	AQZP <sup>c</sup>	ADZP <sup>a</sup>	ATZP <sup>b</sup>	AQZP <sup>c</sup>
$K_2$	HF	0,0	0,0	0,0	460,82	556,08	553,62	484,05	271,55	269,16
	MP2 <sup>d</sup>	0,0	0,0	0,0	464,21	489,38	470,76	513,63	346,42	339,99
	BP86	0,0	0,0	0,0	415,81	468,81	473,71	413,85	321,36	317,89
	B3LYP	0,0	0,0	0,0	391,76	447,46	448,41	389,67	296,94	290,25
	CAM-B3LYP	0,0	0,0	0,0	396,11	454,18	454,09	391,69	280,35	274,00
	PBE1PBE	0,0	0,0	0,0	429,61	486,94	487,45	403,49	281,30	275,65
	HF <sup>e</sup>		0,0			553,84			271,59	
	MP2 <sup>d,e</sup>		0,0			469,03			349,01	
	BP86 <sup>e</sup>		0,0			471,60			319,04	
	B3LYP <sup>e</sup>		0,0			448,16			291,80	
	CAM-B3LYP <sup>e</sup>		0,0			453,64			276,26	
	PBE1PBE <sup>e</sup>		0,0			487,73			277,85	
	B3LYP [146]		-			438,0			291,3	
Expt. [147]		-			500±40			-		
ScF	HF	0,7669	0,7048	0,6435	87,99	94,77	108,54	-14,31	-16,27	-25,44
	MP2 <sup>d</sup>	0,8104	0,8027	0,7869	78,93	84,98	94,95	-5,49	-7,20	-13,33
	BP86	0,7639	0,7284	0,6985	87,54	93,66	106,24	-9,21	-11,23	-20,48
	B3LYP	0,8963	0,8587	0,8194	84,02	89,95	101,98	-9,52	-11,55	-19,91
	CAM-B3LYP	0,9388	0,9031	0,8621	83,77	89,55	100,82	-10,63	-12,51	-20,04
	PBE1PBE	0,8173	0,7817	0,7510	89,67	95,29	106,55	-9,91	-11,90	-20,27
	HF <sup>e</sup>		0,6417			108,29			-25,25	
	MP2 <sup>d,e</sup>		0,8089			94,29			-12,52	
	BP86 <sup>e</sup>		0,6979			105,92			-20,28	
	B3LYP <sup>e</sup>		0,8191			101,76			-19,66	
	CAM-B3LYP <sup>e</sup>		0,8614			100,60			-19,79	
	PBE1PBE <sup>e</sup>		0,7485			106,30			-20,00	
	HF [149]		0,683			106,46			-25,50	
	MP2 [149]		0,682			95,02			-15,22	
	CCSD(T) [149]		0,590			102,02			-21,47	
Expt. [150]		0,677±0,008			-			-		
$TiCl_4$	HF	0,0	0,0	0,0	83,40	84,50	84,60	0,0	0,0	0,0
	MP2 <sup>d</sup>	0,0	0,0	f	98,39	99,17	f	0,0	0,0	f
	BP86	0,0	0,0	0,0	97,73	99,18	99,46	0,0	0,0	0,0
	B3LYP	0,0	0,0	0,0	94,73	96,09	96,41	0,0	0,0	0,0
	CAM-B3LYP	0,0	0,0	0,0	92,97	94,29	94,59	0,0	0,0	0,0
	PBE1PBE	0,0	0,0	0,0	93,28	94,41	94,73	0,0	0,0	0,0
	HF [151]		0,0			84,73			0,0	
	MP2 [151]		0,0			100,8±2,0			0,0	
	Expt. [151]		0,0			101,4			0,0	
$As_2$	HF	0,0	0,0	0,0	56,39	59,73	64,99	50,72	47,40	40,38
	MP2 <sup>d</sup>	0,0	0,0	0,0	52,32	55,55	60,21	46,09	44,01	38,66
	BP86	0,0	0,0	0,0	54,91	58,44	63,69	49,39	47,08	40,50
	B3LYP	0,0	0,0	0,0	55,21	58,43	63,60	49,51	46,75	40,55
	CAM-B3LYP	0,0	0,0	0,0	54,96	58,05	63,03	49,31	46,37	40,14
	PBE1PBE	0,0	0,0	0,0	55,03	58,15	62,99	48,89	45,82	40,08
	HF [152]		0,0			64,87			40,38	
	MP2 [152]		0,0			61,15			37,92	
	MP4 [152]		0,0			61,87			39,86	

Tabela 4.1: (Continuação)

Molécula	Método	$\mu$			$\bar{\alpha}$			$\Delta\alpha$		
		ADZP <sup>a</sup>	ATZP <sup>b</sup>	AQZP <sup>c</sup>	ADZP <sup>a</sup>	ATZP <sup>b</sup>	AQZP <sup>c</sup>	ADZP <sup>a</sup>	ATZP <sup>b</sup>	AQZP <sup>c</sup>
As <sub>4</sub>	HF	0,0	0,0	0,0	111,44	115,20	119,55	0,0	0,0	0,0
	MP2 <sup>d</sup>	0,0	0,0	f	109,30	113,12	f	0,0	0,0	f
	BP86	0,0	0,0	0,0	110,10	114,28	119,04	0,0	0,0	0,0
	B3LYP	0,0	0,0	0,0	110,59	114,18	118,82	0,0	0,0	0,0
	CAM-B3LYP	0,0	0,0	0,0	109,98	113,41	117,77	0,0	0,0	0,0
	PBE1PBE	0,0	0,0	0,0	109,86	113,28	117,79	0,0	0,0	0,0
	HF [153]		0,0			119,51			0,0	
	MP2 [153]		0,0			120,35			0,0	
	Expt. [153]		0,0			116,7±1,1			0,0	
BrCl	HF	0,1926	0,2126	0,2055	32,41	34,63	36,82	23,99	23,72	22,34
	MP2 <sup>d</sup>	0,1717	0,1823	0,1798	32,08	34,59	37,03	21,91	21,77	20,34
	BP86	0,1620	0,1810	0,1719	33,20	35,93	38,76	21,22	21,29	19,65
	B3LYP	0,1794	0,1953	0,1860	32,94	35,49	38,15	21,78	21,78	20,30
	CAM-B3LYP	0,1917	0,2064	0,1976	32,74	35,21	37,73	22,05	22,00	20,56
	PBE1PBE	0,1709	0,1937	0,1837	32,68	35,08	37,53	21,62	21,65	20,27
	HF [154]		0,2151			36,58			22,64	
	MP2 [154]		0,1852			37,58			20,32	
	CCSD(T) [154]		0,1778			37,86			20,44	
Expt. [155]		0,204			-			-		
BrCN	HF	1,3146	1,3344	1,3322	32,60	34,24	35,68	26,58	25,53	24,25
	MP2 <sup>d</sup>	1,2278	1,2559	1,2520	32,91	34,55	36,08	27,01	25,93	24,62
	BP86	1,2530	1,2836	1,2813	35,16	37,03	38,64	30,54	29,43	27,84
	B3LYP	1,2875	1,3084	1,3068	34,38	36,12	37,70	29,20	28,07	26,60
	CAM-B3LYP	1,2923	1,3124	1,3107	33,86	35,56	37,09	28,23	27,13	25,72
	PBE1PBE	1,2693	1,2932	1,2913	34,06	35,73	37,18	28,82	27,74	26,40
	HF [156]		1,3366			35,53			24,13	
	MP2 [156]		1,2341			36,26			24,42	
	Expt.		1,157 [157]			39,15 [158]			-	

<sup>a</sup>Resultados da Ref.[36].

<sup>b</sup>Investigação presente, conjunto de bases não relativístico gerado nas Refs.[35,36].

<sup>c</sup>Investigação presente, conjunto de bases não relativístico gerado neste trabalho (para K, Sc-Kr) [41] e na Ref.[35].

<sup>d</sup>Para K<sub>2</sub>, ScF, TiCl<sub>4</sub>, As<sub>2</sub>, As<sub>4</sub>, BrCl e BrCN, 18, 20, 32, 30, 60, 24 e 26 elétrons foram correlacionados nos cálculos MP2, respectivamente.

<sup>e</sup>Investigação presente, conjunto de bases Sapporo-QZP+todas as funções difusas gerado na Ref. [27].

<sup>f</sup>Disco rígido cheio.

Para BrCl, a correlação eletrônica reduz a magnitude de  $\mu$  e  $\Delta\alpha$ , enquanto que o contrário ocorre com  $\bar{\alpha}$ . Os resultados HF e MP2 calculados por Xenides e Maroulis [154] comparam bem com os nossos. Este resultado é interessante, uma vez que 52 e 24 elétrons foram correlacionados na Ref. [154] e neste trabalho, respectivamente. O procedimento CAM-B3LYP/AQZP dá a melhor concordância com o momento de dipolo elétrico experimental [155], sendo a diferença cerca de 3,2%. Por outro lado, os maiores erros de  $\mu$  foram encontrados com CCSD(T) (14,7%) e BP86 (18,7%). As diferenças entre as polarizabilidades de dipolo e anisotropias DFT não excedem 4,6%, entretanto,



os resultados CAM-B3LYP estão mais próximos dos CCSD(T)/[6s5p5d2f1g/5s4p4d2f1g] [154] que os demais.

Os resultados para BrCN são exibidos na Tabela 4.1. A correlação eletrônica reduz o momento de dipolo e aumenta a polarizabilidade de dipolo e anisotropia. Mais uma vez, os valores HF e MP2/AQZP estão em concordância excelente com aqueles reportados por Maroulis e Pouchan [156]. Ambos os cálculos MP2 usaram o mesmo número de elétrons correlacionados (26). Os resultados de propriedades elétricas DFT crescem quando comparados com aqueles avaliados com o método correlacionado *ab initio*. A concordância com o experimento [157] melhora na seguinte ordem: HF, CAM-B3LYP, B3LYP, PBE1PBE, BP86 e MP2, sendo 0,095 a.u. o erro no momento de dipolo MP2/AQZP. Exceto para BP86, os resultados de  $\bar{\alpha}$  e  $\Delta\alpha$  para os demais funcionais estão em concordância boa um com o outro. O valor experimental de  $\bar{\alpha}$  para BrCN, 39,15 a.u., reportado por Olney *et al.* [158] está próximo ao resultado BP86/AQZP de 38,64 a.u.

Para K<sub>2</sub> e ScF, resultados de propriedades elétricas calculados por nós usando as aproximações HF, MP2, BP86, B3LYP, CAM-B3LYP, PBE1PBE em conjunção com o conjunto de bases Sapporo-QZP+todas as funções difusas foram também incluídos na Tabela 4.1. Ao nível de teoria MP2, os números de elétrons correlacionados são iguais àqueles descritos previamente. Da Tabela 4.1, pode-se verificar que a qualquer nível de teoria os resultados AQZP e conjunto de bases Sapporo são muito semelhantes. Exceto para as anisotropias MP2 de ScF (6,4%), diferença entre valores AQZP e conjunto de bases Sapporo não excede 2,8%. Por outro lado, se os tamanhos dos conjuntos de bases são considerados, o custo computacional de cálculos moleculares aumenta indo de AQZP para Sapporo-QZP+todas as funções difusas, desde que os números de funções primitivas e contraídas deste último conjunto são maiores: (20s14p6d4f2g)/[10s8p5d3f2g] para K, (19s14p12d4f3g2h)/[10s8p6d4f3g2h] para Sc–Zn e (21s16p12d6f5g2h)/[10s9p8d6f4g2h] para Ga–Kr.

Da Tabela 4.1, é evidente que exceto para ScF, os resultados HF e MP2 reportados neste trabalho são muito similares aos correspondentes obtidos por Maroulis e colaboradores, mas os procedimentos usados para gerar os conjuntos de bases para todos os elétrons

são diferentes, particularmente para as funções difusas, que, para os conjuntos de Maroulis, foram escolhidas para maximizar a polarizabilidade de dipolo média,  $\bar{\alpha}$ . Assim, esses conjuntos são específicos para cálculos de propriedades elétricas, enquanto que o conjunto de bases AQZP pode ser usado para computar qualquer propriedade que dependa de uma descrição boa da função de onda em regiões distantes dos núcleos, a saber: afinidade eletrônica, afinidade protônica, propriedades elétricas, rotação ótica e ponte de hidrogênio.

Aglomerados são extensivamente estudados por suas características incomuns, propriedades e aplicações promissoras em tecnologias avançadas. Nos últimos anos, as polarizabilidades estáticas de átomos e aglomerados livres têm sido extensivamente estudadas tanto teoricamente quanto experimentalmente (ver, e.g., Refs. [38,39]). A polarizabilidade estática representa um dos observáveis mais importantes para o entendimento de propriedades elétricas de aglomerados, uma vez que esta é muito sensível à deslocalização de elétrons de valência, bem como à estrutura e forma. Apesar de numerosas investigações sobre aglomerados metálicos, medidas de polarizabilidades estáticas estão somente disponíveis para aglomerados de metais alcalinos tais como lítio, sódio e potássio.

As polarizabilidades de dipolo estáticas médias e as anisotropias das polarizabilidades de aglomerados de cobre até o tetrâmero foram calculadas nas geometrias informadas na Seção 4.2. Os resultados obtidos de  $\bar{\alpha}$  e  $\Delta\alpha$  foram reunidos na Tabela 4.2 [41]. As multiplicidades de spin são singletos para os aglomerados de número par e dubletos para os ímpares. Para os sistemas de camada aberta, encontramos alguns problemas ao realizar cálculos HF e MP2 não restritos com o código GAUSSIAN 09. Esta é a razão de tais resultados não serem exibidos na Tabela 4.2.

Como a Tabela 4.2 mostra, indo do átomo para o tetrâmero, a polarizabilidade estática média dos aglomerados de cobre aumenta monotonicamente apresentando a proporcionalidade esperada com  $n$ . Pode-se verificar que  $\bar{\alpha}/n$  oscila indo de Cu para Cu<sub>4</sub>. As anisotropias calculadas para Cu<sub>n</sub> ( $n \leq 4$ ) aumentam do dímero para o tetrâmero. De modo semelhante à polarizabilidade de dipolo média calculada, um valor máximo para a anisotropia foi encontrado para o tetrâmero. Destes dados e das topologias dos aglomerados

**Tabela 4.2:** Comparação de valores teóricos (estáticos) para  $\mu$ ,  $\bar{\alpha}$  e  $\Delta\alpha$  (em a.u.) de aglomerados de  $\text{Cu}_n$  ( $n \leq 4$ ).

Molécula	Método	$\mu$			$\bar{\alpha}$			$\Delta\alpha$		
		ADZP <sup>a</sup>	ATZP <sup>b</sup>	AQZP <sup>c</sup>	ADZP <sup>a</sup>	ATZP <sup>b</sup>	AQZP <sup>c</sup>	ADZP <sup>a</sup>	ATZP <sup>b</sup>	AQZP <sup>c</sup>
Cu <sub>1</sub>	BP86	0,0	0,0	0,0	40,71	41,16	42,01	0,0	0,0	0,0
	B3LYP	0,0	0,0	0,0	41,73	43,27	43,87	0,0	0,0	0,0
	CAM-B3LYP	0,0	0,0	0,0	43,59	45,06	45,52	0,0	0,0	0,0
	PBE1PBE	0,0	0,0	0,0	45,58	47,84	48,68	0,0	0,0	0,0
	BP86 [159]		-			47,02			0,0	
Cu <sub>2</sub>	BP86	0,0	0,0	0,0	74,61	74,86	75,98	46,03	44,43	43,66
	B3LYP	0,0	0,0	0,0	74,26	75,74	76,57	47,07	45,27	44,53
	CAM-B3LYP	0,0	0,0	0,0	74,98	76,46	77,16	44,85	43,07	42,53
	PBE1PBE	0,0	0,0	0,0	76,20	77,97	79,00	44,46	43,56	42,78
	BP86 <sup>d</sup>		0,0			76,58			44,01	
	B3LYP <sup>d</sup>		0,0			76,56			44,88	
	CAM-B3LYP <sup>d</sup>		0,0			77,16			42,78	
	PBE1PBE <sup>d</sup>		0,0			78,76			42,95	
	BP86 [159]		-			78,50			39,62	
Cu <sub>3</sub>	BP86	0,2382	0,2502	0,2536	124,14	126,89	128,13	94,47	97,51	97,13
	B3LYP	0,2346	0,2432	0,2480	126,51	131,17	132,40	104,26	106,67	106,64
	CAM-B3LYP	0,2043	0,2102	0,2160	132,23	137,02	138,02	118,22	121,14	120,93
	PBE1PBE	0,2000	0,2103	0,2128	135,02	139,95	141,62	118,97	122,15	122,35
	BP86 [159]		-			130,06			89,96	
Cu <sub>4</sub>	BP86	0,0	0,0	0,0	152,44	154,12	155,44	134,97	136,95	136,78
	B3LYP	0,0	0,0	0,0	151,42	154,69	155,86	138,64	139,22	139,30
	CAM-B3LYP	0,0	0,0	0,0	150,51	153,68	154,69	134,55	134,86	135,14
	PBE1PBE	0,0	0,0	0,0	154,97	157,96	159,44	139,00	140,19	140,41
	BP86 [159]		-			151,49			126,24	

<sup>a</sup>Investigação presente, conjunto de bases gerado na Ref.[36].

<sup>b</sup>Investigação presente, conjunto de bases gerado na Ref.[36].

<sup>c</sup>Investigação presente, conjunto de bases gerado neste trabalho [41].

<sup>d</sup>Investigação presente, conjunto de bases Sapporo-QZP+todas as funções difusas gerado na Ref. [27].

de cobre, é óbvio que a anisotropia está diretamente relacionada à estrutura particular do aglomerado. De fato, nos aglomerados planares ela aumenta com o aumento do número de átomos de cobre.

É importante notar que a menor e maior polarizabilidades foram sempre obtidas com BP86 e PBE1PBE, respectivamente, e que a diferença entre valores extremos pode atingir 14% para os aglomerados ímpares. Por outro lado, a dependência com o conjunto de bases é reduzida para menos da metade deste valor. Isso mostra que existe uma dependência forte entre funcional usado e polarizabilidade. Considerando a anisotropia, a situação não é muito diferente. Então, é necessária uma análise mais aprofundada para decidir qual funcional é mais apropriado em tais casos.

Neogrady e colaboradores [160] calcularam as polarizabilidades de um pequeno número

de metais usando cálculos relativísticos correlacionados de alto nível. O valor reportado para o átomo de cobre foi 46,50 a.u., que está em concordância muito boa com o resultado CAM-B3LYP/AQZP e mais próximo ao valor extremo superior (PBE1PBE) que ao inferior obtido por nós. Mais recentemente, Calaminici e colaboradores [159] apresentaram um estudo para todos os elétrons BP86 de cálculos de polarizabilidade estática e anisotropia de aglomerados de cobre com um conjunto de bases de qualidade tripla zeta de valência aumentado com sete funções de polarização de campo-induzido. Para Cu, eles obtiveram  $\bar{\alpha} = 47,02$  a.u., que está muito próximo do valor obtido por Neogrady e entre nossos resultados CAM-B3LYP e PBE1PBE. Este valor é 11,9% maior que o BP86/AQZP. Certamente, essa diferença deve ser atribuída aos conjuntos de bases usados por nós e por Calaminici. Por outro lado, aumento do tamanho do aglomerado reduz a discrepância entre resultados BP86 para menos de 3,4%, mostrando uma dependência menor do conjunto de bases usado.

Os valores  $\bar{\alpha}$  e  $\Delta\alpha$  B3LYP de 77,62 e 44,73 a.u. para  $\text{Cu}_2$  e 151,66 e 133,85 a.u. para  $\text{Cu}_4$  reportados previamente [161,162] concordam muito bem com B3LYP/AQZP. Mais uma vez, a qualquer nível de teoria, os resultados  $\text{Cu}_2$  computados com o conjunto de bases Sapporo-QZP+todas as funções difusas são muito similares àqueles obtidos por nós. Para  $\text{Cu}_3$ , um valor de  $\bar{\alpha}$  137,15 a.u. [163] foi encontrado ao nível B3PW91, que está entre nossos resultados B3LYP e CAM-B3LYP.

# Capítulo 5

## Conclusão

Neste trabalho, o GBS de contração segmentada para todos os elétrons AQZP (para K e Sc–Kr) foi gerado [41] com o propósito de reduzir o erro de truncamento de conjuntos de bases. Esse conjunto oferece a vantagem de precisão boa e flexibilidade com poucas primitivas.

A partir dos nossos resultados, as seguintes conclusões podem ser extraídas:

- Para todos os compostos estudados, os resultados de propriedades elétricas estáticas mostraram dependência moderada do conjunto de bases e forte da correlação eletrônica.
- Convergências de resultados de propriedades elétricas como uma função do tamanho do conjunto de bases foram estudadas. Verifica-se que os valores HF, MP2, BP86, B3LYP, CAM-B3LYP e PBE1PBE decrescem ou crescem monotonicamente com o aumento da qualidade do conjunto de bases. Isso significa que os resultados estão convergindo para um valor limite de uma dada propriedade e que os resultados mais precisos reportados neste trabalho foram obtidos com AQZP.
- Após extensiva comparação com resultados HF e MP2 publicados previamente na literatura, estamos certos que o conjunto de bases AQZP pode atingir precisão comparável a conjuntos de bases para todos os elétrons [149,151–154,156] específicos para realizarem cálculos de propriedades elétricas.
- Para  $K_2$  e ScF, verificamos que o número de elétrons correlacionados desempenha um papel importante em resultados MP2 e que é necessário considerar o efeito da correlação eletrônica caroço-valência para produzir valores confiáveis. Como o

custo computacional torna-se proibitivo em estudos, por exemplo, de propriedades elétricas de aglomerados de metais alcalinos de tamanho moderado, acreditamos que a melhor alternativa é DFT.

- Finalmente, verificamos que o funcional CAM-B3LYP mostrou ser uma boa opção para calcular momento de dipolo elétrico, mas, para polarizabilidades, PBE1PBE parece ter um melhor desempenho.

Os conjuntos de bases AXZP (X=D, T e Q) para todos os elementos de H até Xe estão disponíveis no endereço: <http://www.cce.ufes.br/qcgv/pub/>

# Referências Bibliográficas

- [1] Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, p. 89–110, (1928).
- [2] Cancès, E; DeFranceschi, M.; Kutzelnigg, W.; Le Bris, C.; Maday, Y. In P. Ciarlet; C. Le Bris (Eds). *Handbook of numerical analysis. Volume X: Special volume: Computational chemistry*. Elsevier, (2003).
- [3] Fock, V. *Z. Physik*, **61**, p. 126–148, (1930).
- [4] Slater, J. C. *Phys. Rev.*, **35**, p. 210–211, (1930).
- [5] Huzinaga, S. *Comput. Phys. Rep.*, **2**, p. 281–339, (1985).
- [6] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.*, **23**, p. 69–89, (1951).
- [7] Hall, G. G. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A205**, p. 541–552, (1951).
- [8] Boys, S. F. *Proc. R. Soc. (London)*, **A200**, p. 542–554, (1950).
- [9] McWeeny, R. *Nature*, **166**, p. 21–22, (1950).
- [10] Pople, J. A. *Rev. Mod. Phys.*, **71**, p. 1267–1274, (1999).
- [11] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. 2nd edition, Wiley, Chichester, (2007).
- [12] Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.*, **97**, p. 2571–2577, (1992).
- [13] Almlöf, J.; Taylor, P. R. *J. Chem. Phys.*, **86**, p. 4070–4077, (1987).
- [14] Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.*, **90**, p. 1007–1023, (1989).
- [15] Kendall, R. A.; Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.*, **96**, p. 6796–6806, (1992).
- [16] Jensen, F. *J. Chem. Phys.*, **115**, p. 9113–9125, (2001).
- [17] Jensen, F. *J. Chem. Phys.*, **116**, p. 7372–7379, (2002).
- [18] Thakkar, A. J.; Koga, T.; Sato, M.; Hoffmeyer, R. E. *Int. J. Quant. Chem.*, **27**, p. 343–354, (1993).
- [19] Koga, T.; Saito, M.; Hoffmeyer, R. E.; Thakkar, A. J. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **306**, p. 249–260, (1994).
- [20] Balabanov, N. B.; Peterson, K. A. *J. Chem. Phys.*, **123**, 64107, (2005).
- [21] Ricca, A.; Bauschlicher Jr., C.W. *Theor. Chem. Acc.*, **106**, p. 314–318, (2001).
- [22] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, p. 3297–3305, (2005).

- [23] Sadlej, A. J. *Theor. Chim. Acta*, **81**, p. 339–354, (1992).
- [24] Kellö, V.; Sadlej, A. J. *Theor. Chim. Acta*, **94**, p. 93–104, (1996).
- [25] Koga, T.; Tatewaki, H.; Shimazaki, T. *Chem. Phys. Lett.*, **328**, p. 473–482, (2000).
- [26] Koga, T.; Yamamoto, S.; Shimazaki, T.; Tatewaki, H. *Theor. Chem. Acc.*, **108**, p. 41–45, (2002).
- [27] Noro, T.; Sekiya, M.; Koga, T. *Theor. Chem. Acc.*, **131**, 1124, (2012).
- [28] Canal Neto, A.; Muniz, E. P.; Centoducatte, R.; Jorge, F. E. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **718**, p. 219–224, (2005).
- [29] Barbieri, P. L.; Fantin, P. A.; Jorge, F. E. *Mol. Phys.*, **104**, p. 2945–2954, (2006).
- [30] Camiletti, G. G.; Machado, S. F.; Jorge, F. E. *J. Comput. Chem.*, **29**, p. 2434–2444, (2008).
- [31] Machado, S. F.; Camiletti, G. G.; Canal Neto, A.; Jorge, F. E.; Jorge, R. S. *Mol. Phys.*, **107**, p. 1713–1727, (2009).
- [32] Barros, C. L.; de Oliveira, P. J. P.; Jorge, F. E.; Canal Neto, A.; Campos, M. *Mol. Phys.*, **108**, p. 1965–1972, (2010).
- [33] Campos, C. T.; Jorge, F. E. *Mol. Phys.*, **111**, p. 167–173, (2013).
- [34] Ceolin, G. A.; de Berrêdo, R. C.; Jorge, F. E. *Theor. Chem. Acc.*, **132**, 1339, (2013).
- [35] Fantin, P. A.; Barbieri, P. L.; Canal Neto, A.; Jorge, F. E. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **810**, p. 103–111, (2007).
- [36] Camiletti, G. G.; Canal Neto, A.; Jorge, F. E.; Machado, S. F. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **910**, p. 122–125, (2009).
- [37] de Oliveira, P. J. P.; Barros, C. L.; Jorge, F. E.; Canal Neto, A.; Campos, M. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **948**, p. 43–46, (2010).
- [38] Bonin, K. D.; Kresin, V. V. *Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules and Clusters*. World Scientific, Singapore, (1997).
- [39] Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, Berlin, (1995).
- [40] Maroulis, G. In Sen, K. D. (Ed). *Reviews of Modern Quantum Chemistry, Vol. I*, p. 320, World Scientific Publishing, New York. (2002).
- [41] Martins, L. S. C.; de Souza, F. A. L.; Ceolin, G. A.; Jorge, F. E.; de Berrêdo, R. C.; Campos, C. T. *Comp. Theor. Chem.*, **1013**, p. 62–69, (2013).
- [42] Shull, H.; Hall, G. G. *Nature*, **184**, p. 1559–1560, (1959).
- [43] Born, M.; Huang, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, London, (1954).
- [44] Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Phys. Leipzig*, **84**, p. 457–484, (1927).
- [45] Echenique, P.; Alonso, J. L. *Mol. Phys.*, **105**, p. 3057–3098, (2007).



- [46] Koopmans, T. *Physica*, **1**, p. 104–113, (1934).
- [47] Schlegel, H. B.; McDouall, J. J. W. *Computational Advances in Organic Chemistry: Molecular Structure and Reactivity*. Kluwer Academic, The Netherlands, (1991).
- [48] Slater, J. C. *Phys. Rev.*, **81**, p. 385–390, (1951).
- [49] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, New York, (1996).
- [50] Bally, T.; Borden, W. T. *Rev. Comp. Chem.*, **13**, p. 1–97, (1999).
- [51] Pople, J. A.; Nesbet, R. K. *J. Chem. Phys.*, **22**, p. 571–572, (1954).
- [52] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.*, **32**, p. 179–185, (1960).
- [53] Guseinov, I. I.; Mamedov, B. A.; Ertürk, M.; Aksu, H.; Sahin, E. *Few-Body Systems*, **41**, p. 211–220, (2007).
- [54] Kobus, J. *Adv. Quantum Chem.*, **28**, p. 1–14, (1997).
- [55] Kobus, J. *Comp. Phys. Commun.*, **184**, p. 799–811, (2013).
- [56] Jensen, F. *Theo. Chem. Acc.*, **113**, p. 267–273, (2005).
- [57] Löwdin, P. O. *Adv. Chem. Phys.*, **2**, p. 207–322, (1959).
- [58] Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.*, **46**, p. 618–622, (1934).
- [59] Sakurai, J. J.; Napolitano, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. 2nd edition, Addison-Wesley, San Francisco, (2010).
- [60] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F. *Quantum Mechanics*, volume 2. Wiley, New York, (1977).
- [61] Shankar, R. *Principles of Quantum Mechanics*. 2nd edition, Plenum Press, New York, (1994).
- [62] Rayleigh, J. W. S. *Theory of Sound*, volume I. 2nd edition, Macmillan, London, (1894).
- [63] Schrödinger, E. *Annalen der Physik*, **385**, p. 437–490, (1926).
- [64] Del Ben, M.; Hutter, J.; VandeVondele, J. *J. Chem. Theory Comput.*, **8**, p. 4177–4188, (2012).
- [65] Lewars, E. G. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. 2nd edition, Springer, New York, (2011).
- [66] Brueckner, K. A. *Phys. Rev.*, **100**, p. 36–45, (1955).
- [67] Goldstone, J. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A239**, p. 267–279, (1957).
- [68] Sousa, S. F.; Fernandes, P. A.; Ramos, M. J. *J. Phys. Chem. A*, **111**, p. 10439–10452, (2007).
- [69] Fermi, E. *Accad. Naz. Linei.*, **6**, p. 602–607, (1927).

- [70] Thomas, L. H. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, **23**, p. 542–548, (1927).
- [71] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B*, **136**, p. 864–871, (1964).
- [72] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A*, **140**, p. 1133–1138, (1965).
- [73] Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, (1989).
- [74] Dirac, P. A. M. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **26**, p. 376–385, (1930).
- [75] Gell-Mann, M.; Brueckner, K. A. *Phys. Rev.*, **106**, p. 364–368, (1957).
- [76] Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, p. 566–569, (1980).
- [77] Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B*, **23**, p. 5048–5079, (1981).
- [78] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B*, **45**, p. 13244–13249, (1992).
- [79] Vosko, S. J.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.*, **58**, p. 1200–1211, (1980).
- [80] Capelle, K. *Braz. J. Phys.*, **36**, p. 1318–1343, (2006).
- [81] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, p. 3865–3868, (1996).
- [82] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, p. 1396–1396, (1997).
- [83] Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **38**, p. 3098–3100, (1988).
- [84] Burke, K.; Perdew, J. P.; Wang, Y. In J. F. Dobson; Vignale, G.; Das, M. P. (Eds). *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Plenum, New York. (1998).
- [85] Lee, W.; Yang, C.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **37**, p. 785–789, (1988).
- [86] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **33**, p. 8822–8824, (1986).
- [87] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **98**, p. 5648–5652, (1993).
- [88] Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, **120**, p. 8425–8433, (2004).
- [89] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.*, **393**, p. 51–57, (2004).
- [90] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **104**, p. 1040–1046, (1996).
- [91] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.*, **110**, p. 6158–6169, (1999).
- [92] Brailsford, D. F.; Hall, G. G. *Int. J. Quant. Chem.*, **5**, p. 657–668, (1971).
- [93] In Schalley, C. A. (Ed). *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, pp. 2nd edition, 760, Wiley-VCH, Weinheim. (2012).
- [94] Slater, J. C. *Phys. Rev.*, **36**, p. 57–64, (1930).
- [95] Zener, C. *Phys. Rev.*, **36**, p. 51–56, (1930).
- [96] Roothaan, C. C. J.; Bagus, P. S. *Methods in Computational Physics*, volume II. Academic Press, New York, (1963).

- [97] Kato, T. *Commun. Pure Appl. Math.*, **10**, p. 151–177, (1957).
- [98] Shavitt, I. In Alder, B.; Fernbach, S.; Rotenberg, M. (Eds). *Methods in Computational Physics, Vol. 2*, pp. 1–45. Academic Press, (1963).
- [99] Ishikawa, Y.; Baretty, R.; Binning Jr., R. C. *Chem. Phys. Lett.*, **121**, p. 130–133, (1985).
- [100] Ishikawa, Y.; Quincy, H. M. *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **21**, p. 523, (1987).
- [101] Schlegel, H. B.; Frisch, M. J. *Int. J. Quat. Chem.*, **54**, p. 83–87, (1995).
- [102] In Schleyer, P. v. R. (Ed). *Encyclopedia of Computational Chemistry, Vol. I*, 1st edition, p. 94, John Wiley & Sons, Chichester. (1998).
- [103] Davidson, E. R.; Feller, D. *Chem. Rev.*, **86**, p. 681–696, (1986).
- [104] In Yarkony, D. R. (Ed). *Modern Electronic Structure Theory, Vol. 2*, World Scientific Publishing, London. (1995).
- [105] Young, D. C. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. John Wiley & Sons, New York, (2001).
- [106] Raffinetti, R. C. *J. Chem. Phys.*, **58**, p. 4452–4458, (1973).
- [107] Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.*, **53**, p. 2823–2833, (1970).
- [108] Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **51**, p. 2657–2662, (1969).
- [109] Yanai, T.; Ishida, K.; Nakano, H.; Hirao, K. *Int. J. Quant. Chem.*, **76**, p. 396–406, (1999).
- [110] Jensen, F. *J. Chem. Phys.*, **122**, p. 074111, (2005).
- [111] Noro, T.; Sekiya, M.; Osanai, Y.; Koga, T.; Matsuyama, H. *J. Comput. Chem.*, **28**, p. 2511–2516, (2007).
- [112] Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, p. 939–947, (1980).
- [113] Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **54**, p. 724–728, (1971).
- [114] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **56**, p. 2257–2261, (1972).
- [115] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **72**, p. 650–654, (1972).
- [116] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta*, **28**, p. 213–222, (1973).
- [117] Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.*, **80**, p. 3265–3269, (1984).
- [118] Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. v. R. *J. Comput. Chem.*, **4**, p. 294–301, (1983).
- [119] Cade, P. E.; Huo, W. M. *J. Chem. Phys.*, **47**, p. 614–618, (1967).
- [120] Reeves, C. M.; Harrison, M. C. *J. Chem. Phys.*, **39**, p. 11–17, (1963).

- [121] Ruedenberg, K.; Raffenetti, R. C.; Bardo, R. D. In Smith, D. W.; McRae, W. B. (Eds). *Proceedings of the 1972 Boulder Summer Research Conference on Theoretical Chemistry*, pp. 137–226, John Wiley & Sons, New York. (1973).
- [122] Raffenetti, R. C.; Ruedenberg, K. *J. Chem. Phys.*, **59**, p. 11–17, (1973).
- [123] Diercksen, G. H. F.; Wilson, S. *Methods in Computational Molecular Physics*. Springer, New York, (1983).
- [124] Huzinaga, S.; Klobukowski, M.; Tatewaki, H. *Can. J. Chem.*, **63**, p. 1812–1828, (1985).
- [125] Huzinaga, S.; Klobukowski, M. *Chem. Phys. Lett.*, **120**, p. 509–512, (1985).
- [126] Huzinaga, S.; Miguel, B. *Chem. Phys. Lett.*, **175**, p. 289–291, (1990).
- [127] Klobukowski, M. *Can. J. Chem.*, **72**, p. 1741–1752, (1994).
- [128] Huzinaga, S.; Klobukowski, M.; Miguel, B. *Well-Tempered Gaussian Basis Sets*. Department of Chemistry, University of Alberta, Canada, (1993).
- [129] Mohallem, J. R.; Dreizler, R. M.; Trsic, M. *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, **20**, p. 45–55, (1986).
- [130] Silva, A. B. F.; Costa, H. F. M.; Trsic, M. *Mol. Phys.*, **68**, p. 433–445, (1989).
- [131] Silva, A. B. F.; Trsic, M. *Can. J. Chem.*, **74**, p. 1526–1534, (1996).
- [132] Jorge, F. E.; Martins, R. F. *Chem. Phys.*, **233**, p. 1–7, (1998).
- [133] Jorge, F. E.; Fantin, P. A. *Chem. Phys.*, **249**, p. 105–111, (1999).
- [134] Jorge, F. E.; Muniz, E. P. *Int. J. Quantum Chem.*, **71**, p. 307–312, (1999).
- [135] Jorge, F. E.; Franco, M. L. *Chem. Phys.*, **253**, p. 21–26, (2000).
- [136] Jorge, F. E.; Aboul Hosn, H. M. *Chem. Phys. Lett.*, **255**, p. 265–265, (2001).
- [137] Savedra, R. M. L.; Pinheiro, J. C.; Treu Filho, O.; Kondo, R. T. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **587**, p. 9–17, (2002).
- [138] Hill, D. L.; Wheeler, J. A. *Phys. Rev.*, **89**, p. 1102–1145, (1953).
- [139] Griffin, J. J.; Wheeler, J. A. *Phys. Rev.*, **108**, p. 311–327, (1957).
- [140] Jorge, F. E.; de Castro, E. V. R. *Chem. Phys. Lett.*, **302**, p. 454–460, (1999).
- [141] de Berrêdo, R. C.; Jorge, F. E. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **961**, p. 107–112, (2010).
- [142] Machado, S. F.; Camiletti, G. G.; Canal Neto, A.; Jorge, F. E.; Jorge, Raquel S. *Mol. Phys.*, **107**, p. 1713–1727, (2009).
- [143] Jorge, F. E.; Sagrillo, P. S.; de Oliveira, A. R. *Chem. Phys. Lett.*, **432**, p. 558–563, (2006).
- [144] Campos, C. T.; Ceolin, G. A.; Canal Neto, A.; Jorge, F. E.; Pansini, F. N. N. *Chem. Phys. Lett.*, **516**, p. 125–130, (2011).

- [145] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian Inc., Wallingford CT, (2009).
- [146] Lim, I. S.; Schwerdtfeger, P.; Söhnel, T.; Stoll, H. *J. Chem. Phys.*, **122**, 134307, (2005).
- [147] Tarnovsky, V.; Bunimovicz, M.; Vuskovi, L.; Stumpf, B.; Bederson, B. *J. Chem. Phys.*, **98**, p. 3894–3904, (1993).
- [148] Müller, W.; Meyer, W. *J. Chem. Phys.*, **85**, p. 953–957, (1986).
- [149] Chrissanthopoulos, A.; Maroulis, G. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **34**, p. 121–125, (2001).
- [150] Simard, B.; Vasseur, M.; Hackett, P. A. *Chem. Phys. Lett.*, **176**, p. 303–308, (1991).
- [151] Hohm, U.; Maroulis, G. *J. Chem. Phys.*, **124**, 124312, (2006).
- [152] Maroulis, G.; Karamanis, P. *Chem. Phys.*, **269**, p. 137–146, (2001).
- [153] Hohm, U.; Goebel, D.; Karamanis, P.; Maroulis, G. *J. Phys. Chem. A*, **102**, p. 1237–1240, (1998).
- [154] Xenides, D.; Maroulis, G. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **39**, p. 3629–3638, (2006).
- [155] In Lide, D. R. (Ed). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, London. (1994).
- [156] Maroulis, G.; Pouchan, C. *Chem. Phys.*, **215**, p. 67–76, (1997).
- [157] Tyler, J. K.; Sheridan, J. *Trans. Faraday Soc.*, **59**, p. 2661–2670, (1963).
- [158] Olney, T. N.; Brion, C. E.; Ibuki, T. *Chem. Phys.*, **201**, p. 505–524, (1995).
- [159] Calaminici, P.; Köster, A. M.; Vela, A.; Jug, K. *J. Chem. Phys.*, **113**, p. 2199–2202, (2000).
- [160] Neogrady, P.; Kellö, V.; Urban, M.; Sadlej, A. J. *Int. J. Quantum Chem.*, **63**, p. 557–565, (1997).
- [161] Maroulis, G. *J. Chem. Phys. A*, **107**, p. 6495–6499, (2003).
- [162] Maroulis, G.; Haskopoulos, A. *Compt. Theor. Chem.*, **988**, p. 34–41, (2012).
- [163] Jaque, P.; Toro-Labbe, A. *J. Chem. Phys.*, **117**, p. 3208–3218, (2002).