

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

*PRISCILLA MENDES ARRUDA*

BASES GAUSSIANAS GERADAS EM AMBIENTES  
ATÔMICO E MOLECULAR

VITÓRIA, 2014

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

*PRISCILLA MENDES ARRUDA*

BASES GAUSSIANAS GERADAS EM AMBIENTES  
ATÔMICO E MOLECULAR

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

Orientador: Antônio Canal Neto

VITÓRIA, 2014

# Agradecimento

Queria agradecer a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Métodos</b>	<b>6</b>
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	6
2.2	O método Hartree-Fock para moléculas . . . . .	8
2.3	Forma matricial das Equações de Roothaan . . . . .	17
2.4	Teoria de perturbação de Møller-Plesset . . . . .	19
2.5	Método coordenada geradora Hartree-Fock . . . . .	27
2.5.1	Método coordenada geradora Hartree-Fock - GCHF . . . . .	27
2.5.2	Método coordenada geradora Hartree-Fock melhorado - IGCHF . . . . .	32
2.6	GCHF para sistemas moleculares . . . . .	34
2.6.1	O método coordenada geradora Hartree-Fock para sistemas moleculares - MGCHF . . . . .	34
2.6.2	Método Coordenada geradora Hartree-Fock melhorado para sistemas moleculares - MIGCHF . . . . .	38
2.7	Método Monte Carlo . . . . .	40
2.7.1	<i>Simulated Annealing</i> . . . . .	41
2.8	Teoria do Funcional Densidade . . . . .	44
2.8.1	Funcional híbrido . . . . .	45

2.9	Interação de Configurações . . . . .	45
2.10	Coupled Cluster . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Funções de bases e Bases</b>	<b>48</b>
3.1	Introdução . . . . .	48
3.2	Funções de base . . . . .	50
3.2.1	Funções Tipo Slater . . . . .	50
3.2.2	Funções Tipo Gaussiana . . . . .	50
3.3	Base universal . . . . .	52
3.3.1	Base universal atômica . . . . .	53
3.3.2	Base universal molecular . . . . .	54
3.4	Base adaptada . . . . .	55
3.4.1	Base adaptada gerada em ambiente atômico . . . . .	55
3.4.2	Base adaptada molecular . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Geração de conjuntos de bases</b>	<b>63</b>
4.1	Conjunto de bases atômicas . . . . .	63
4.1.1	Conjunto de bases universal para os átomos de Hidrogênio até Argônio	63
4.1.2	Resultados e Discussões . . . . .	68
4.2	Conjuntos de bases híbridas . . . . .	76
4.2.1	Reotimização de funções de bases Gaussianas adaptadas em ambiente molecular . . . . .	76
4.2.2	Resultados e Discussão . . . . .	79
4.3	Geração de bases Gaussianas em ambiente molecular . . . . .	90
4.3.1	Introdução . . . . .	90

4.3.2	Geração das bases MXZP para os sistemas moleculares $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ e $NO^+$ . . . . .	91
4.3.3	Resultados e Discussões . . . . .	94
4.4	Comparação dos resultados das propriedades moleculares . . . . .	105
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>115</b>

# Lista de Tabelas

4.1	Sequência única de expoentes de Gaussianas usada na geração das bases dos átomos $H$ até $Ar$ . . . . .	65
4.2	Expoentes escolhidos e tamanhos UGBS-NC para H-Ar (este trabalho) . . . . .	66
4.3	Esquema de contração e número de funções primitivas e contraídas do UGBS (este trabalho). . . . .	67
4.4	Geometrias [Comprimento de ligação ( $\text{\AA}$ ) e ângulo de ligação ( $^\circ$ )] MP2 e B3LYP otimizadas com os conjuntos ADZP, aug-cc-pVDZ, UGBS e UGBS-NC e geometrias experimentais. . . . .	70
4.5	Momentos de dipolo elétrico (em D) calculados com uso dos conjuntos ADZP, aug-cc-pVDZ, UGBS e UGBS-NC para $AlF$ , $CClF_3$ , $ClF_3$ , $HCN$ , $HNO_3$ , $LiF$ , $NH_3$ e $PH_3$ nas geometrias experimentais. . . . .	73
4.6	Polarizabilidade de dipolo média (em a.u.) calculadas com uso dos conjuntos ADZP, aug-cc-pVDZ, UGBS e UGBS-NC, para as moléculas de $AlF$ , $CClF_3$ , $ClF_3$ , $CH_4$ , $HCN$ , $HNO_3$ , $LiF$ , $NH_3$ , $PH_3$ , $SF_6$ e $SiH_4$ nas correspondentes geometrias experimentais e resultados experimentais. . . . .	75
4.7	Energia total HF do estado fundamental ( $E_h$ ) e limites CBS, calculados com os conjuntos HXZP (X= D, T, Q e 5) para $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ e $NO^+$ . . . . .	82
4.8	Energia E2 do estado fundamental ( $E_h$ ) e limites CBS, calculados com os conjuntos HXZP (X = D, T, Q e 5) $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ e $NO^+$ . . . . .	84

4.9	Frequência vibracional harmônica HXZP/CCSD(T) e HXZP/MP2 ( $\text{em cm}^{-1}$ ) e resultados experimentais para $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ e $NO^+$ . . . . .	86
4.10	Momento de dipolo elétrico ( $D$ ) HF e MP2 calculados com os conjuntos HXZP ( $X = D, T, Q$ e 5) $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ , $N_2$ e $NO^+$ e resultados experimentais. . . . .	87
4.11	Polarizabilidade média de dipolo ( $a.u.$ ), $\bar{\alpha}$ , e polarizabilidade anisotrópica ( $a.u.$ ), $\Delta\alpha$ , MP2 para os sistemas $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ , e $NO^+$ . . . . .	88
4.12	Comprimento de ligação ( $\text{Å}$ ) e ângulo ( $^\circ$ ) otimizados com o método MP2 para $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ , $N_2$ e $NO^+$ . . . . .	90
4.13	Esquema de contração utilizado para os conjuntos MXZP ( $X = D, T$ e $Q$ ), para $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ , $N_2$ e $NO^+$ . . . . .	93
4.14	Energia HF total ( $E_h$ ) para o estado fundamental dos sistemas $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ e $NO^+$ . . . . .	96
4.15	Energia E2 ( <i>frozen core</i> em hartree) para o estado fundamental dos sistemas $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ e $NO^+$ . . . . .	99
4.16	Frequência vibracional harmônica ( $\text{cm}^{-1}$ ) CCSD(T) e MP2 para os sistemas $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ e $NO^+$ . . . . .	101
4.17	Momento de dipolo elétrico (em $D$ ) HF e MP2 para os sistemas $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ , $N_2$ e $NO^+$ . . . . .	102
4.18	Polarizabilidade média de dipolo ( $a.u.$ ), $\bar{\alpha}$ , e polarizabilidade anisotrópica ( $a.u.$ ), $\Delta\alpha$ , MP2 para os sistemas $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ , e $NO^+$ . . . . .	103
4.19	Geometria de Equilíbrio MP2 [comprimento de ligação ( $\text{Å}$ ) ângulo ( $^\circ$ )] para os sistemas $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ , $N_2$ e $NO^+$ . . . . .	105
4.20	Energia total HF do estado fundamental ( $E_h$ ), calculados com os conjuntos AXZP, HXZP, MXZP ( $X = D, T$ e $Q$ ) para $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ e $NO^+$ . . . . .	107

4.21	Energia E2 ( $E_h$ ) para o estado fundamental, calculados com os conjuntos AXZP, HXZP, MXZP (X= D, T e Q) para $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ e $NO^+$ .	108
4.22	Frequência vibracional harmônica CCSD(T) ( $cm^{-1}$ ), calculados com os conjuntos AXZP, HXZP, MXZP (X= D, T e Q) para $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ e $NO^+$ .	109
4.23	Frequência vibracional harmônica MP2 ( $cm^{-1}$ ), calculados com os conjuntos AXZP, HXZP, MXZP (X= D, T e Q) para $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ e $NO^+$ .	110
4.24	Momento de dipolo elétrico HF (em $D$ ), calculados com os conjuntos AXZP, HXZP, MXZP (X= D, T e Q) para $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ e $NO^+$ .	111
4.25	Momento de dipolo elétrico MP2 (em $D$ ), calculados com os conjuntos AXZP, HXZP, MXZP (X= D, T e Q) para $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ e $NO^+$ .	112
4.26	Polarizabilidade média de dipolo, $\bar{\alpha}$ , (em $a.u.$ ) MP2 ( <i>frozen core</i> ), calculados com os conjuntos AXZP, HXZP, MXZP (X= D, T e Q) para $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ e $NO^+$ .	113
4.27	Polarizabilidade anisotrópica, $\Delta\alpha$ , (em $a.u.$ ) MP2 ( <i>frozen core</i> ), calculados com os conjuntos AXZP, HXZP, MXZP (X= D, T e Q) para $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ e $NO^+$ .	114

# Lista de Figuras

2.1	Protocolo adaptativo usado no algoritmo SA . . . . .	44
-----	------------------------------------------------------	----

# Lista de Abreviaturas

AO	<i>Atomic Orbital</i>
aug-cc-pVDZ	<i>Augmented cc-pVDZ</i>
AXZP (X = D, T, Q e 5)	<i>Augmented basis sets of Double, Triple, Quadruple, Quintuple Zeta valence quality plus Polarizations functions</i>
B3LYP	<i>Becke Three-parameter Lee–Yang–Parr</i>
CBS	<i>Complete Basis Set</i>
cc-pVDZ	<i>Correlation Consistent Polarized Valence Double Zeta</i>
CCSD(T)	<i>Coupled-Cluster with Single, Double, and perturbative Triple excitation</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
CISD	<i>Configuration Interaction including Single and Double electronic excitations</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DR	Desvio Relativo
DRM	Desvio Relativo Médio
DZP	<i>Basis set of Double Zeta valence quality plus Polarizations functions</i>
FAM	Física Atômica e Molecular
GCM	<i>Generator Coordinate Method</i>
GCDF	<i>Generator Coordinate Dirac-Fock</i>
GCHF	<i>Generator Coordinate Hartree-Fock</i>

GHW-HF	<i>Griffin-Hill-Wheeler-Hartee-Fock</i>
GTF	<i>Gaussian Type Function</i>
ID	<i>Integral Discretization</i>
IGCHF	<i>Improved GCHF</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HXZP (X= D, T, Q e 5)	<i>Hybrid-basis sets of Double, Triple, Quadruple, Quintuple Zeta valence quality plus Polarizations functions</i>
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
MCSA	<i>Monte Carlo Simulated Annealing</i>
MGCHF	<i>Molecular GCHF</i>
MIGCHF	<i>Molecular IGCHF</i>
MBPT	<i>Many-Body Perturbation Theory</i>
MP	<i>Møller-Plesset</i>
MP2	<i>Møller-Plesset de ordem 2</i>
MXZP (X = D, T, Q e 5)	<i>Molecular basis sets of Double, Triple, Quadruple, Quintuple Zeta valence quality plus Polarizations functions</i>
NHF	<i>Numerical Hartree-Fock</i>
QCGV	<i>Quantum Chemistry Group of Vitória</i>
QMCM	<i>Quantum Monte Carlo Methods</i>
RHF	<i>Roothaan-HF</i>
ROHF	<i>Restricted Open-Shell Hartree-Fock</i>

SA	<i>Simulated Annealing</i>	SCF
	<i>Self Consistent Field</i>	
SOGBS	<i>Single Optimized Gaussian Basis Sets</i>	
STF	<i>Slater Type Function</i>	
TOGBS	<i>Triple Optimized Gaussian Basis Sets</i>	
UGBS	<i>Universal Gaussian Basis Set</i>	
UGBS-NC	<i>UGBS- não contraída</i>	

# Resumo

Um conjunto de bases Gaussianas de tamanho pequeno para os átomos de  $H$  até  $Ar$  foi construído a partir de uma sequência única de expoentes de 19 funções Gaussianas, baseada no método coordenada geradora Hartree-Fock. Para cada átomo estudado um esquema de contração segmentada foi proposto, e funções de polarização e difusas foram acrescentadas. Aplicações dos novos conjuntos bases contraído e não contraído para o cálculo de geometrias de equilíbrio e de propriedades elétricas (momentos de dipolo elétrico e polarizabilidades) de diversos sistemas moleculares foram realizadas e comparações foram feitas entre resultados teóricos e experimentais. Os conjuntos de bases universais apresentados neste trabalho (com e sem contração) são competitivos quando comparados a conjuntos de bases adaptadas de tamanhos semelhantes.

O método Monte Carlo *Simulated Annealing* foi adaptado para otimização de funções tipo Gaussianas correlacionadas em ambiente molecular não relativístico. A partir de um conjunto de bases Gaussianas atômicas centradas nos átomos, as funções não contraídas foram reotimizadas nos ambientes moleculares correspondentes aos sistemas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ . Os novos conjuntos de bases otimizados nas moléculas, que chamamos de conjuntos de bases híbridos, HXZP ( $X = D, T, Q$  e  $5$ ), foram utilizados para calcular energia total, frequências vibracionais harmônicas, geometrias de equilíbrio, momentos de dipolo elétrico e polarizabilidades de dipolo, em um nível correlacionado. A presente metodologia é uma maneira simples e eficaz para melhorar as funções de onda moleculares correlacionadas, sem a necessidade de aumentar o tamanho do conjunto de bases molecular. Esta metodologia foi utilizada para gerar uma sequência hierárquica de conjuntos de bases moleculares com tamanho crescente, que usamos para

obter limites para o conjunto de bases completo.

Adicionalmente, o método Monte Carlo *Simulated Annealing* foi utilizado para gerar uma sequência hierárquica de conjuntos de bases otimizados em ambiente molecular para os sistemas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ . Nestes conjuntos de bases, todos os expoentes foram otimizados em ambiente molecular. Esquemas de contração foram propostos para cada sistema estudado resultando em um conjunto de bases molecular final que chamamos de MXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ). Usamos essa sequência hierárquica de conjuntos de bases para calcular energia total, frequências vibracionais harmônicas, geometrias de equilíbrio, momentos de dipolo elétrico e polarizabilidades de dipolo, em níveis correlacionados de teoria. Também, usamos esta sequência hierárquica de conjuntos de bases moleculares para obtermos limites de conjuntos de bases completos. Verificamos, para os sistemas estudados, que os conjuntos de bases MXZP produz resultados de propriedades moleculares mais adequados que os correspondentes HXZP.

## *Abstract*

A Gaussian basis set of small size for the atoms from H through Ar was constructed from a single sequence of exponents of 19 Gaussian functions, based on the generator coordinate Hartree-Fock method. For each atom studied a segmented contraction scheme was proposed and polarization functions and diffuse functions were added. Applications of the new contracted and uncontracted basis sets for the calculation of the equilibrium geometries and electric properties (electric dipole moments and polarizabilities) of various molecular systems were performed and comparisons were made between theoretical and experimental results. The universal Gaussian basis sets presented in this work (with and without contraction) are competitive when compared to adapted basis sets of similar size.

The Monte Carlo simulated annealing method was adapted to optimize correlated Gaussian-type functions in non-relativistic molecular environments. Starting from an atom-centered atomic Gaussian basis set, the uncontracted functions were reoptimized in the molecular environments corresponding to the  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  and  $NO^+$  systems. These new molecule-optimized basis sets, called hybrid-basis sets HXZP (X = D, T, Q, and 5), were used to calculate total energies, harmonic vibrational frequencies, equilibrium geometries, electric dipole moments, and polarizabilities, at correlated level of theory. The present methodology is a simple and effective way to improve molecular correlated wave functions, without the need to enlarge the molecular basis set. This methodology was employed to generate hierarchical sequences of molecular basis sets with increasing size, which we used to obtain complete basis set limits.

Additionally, the Monte Carlo simulated annealing method was employed to generate a hierarchical sequence of molecule-optimized basis set to  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  and  $NO^+$  systems. In these basis sets, all exponents were optimized in the molecular environment. Contraction schemes were proposed to each studied system, resulting in a final molecular basis set, which we called MXZP (X = D, T, and Q). We used this hierarchical sequence of basis set to calculate total energies, harmonic vibrational frequencies, equilibrium geometries, electric dipole moments, and polarizabilities, at correlated level of theory. Also, we used that hierarchical sequences of molecular basis sets to obtain complete basis set limits. We verified, for the studied systems, that the MXZP basis sets produced more suitable molecular properties than the corresponding HXZP basis sets.

# Capítulo 1

## Introdução

O estado de um sistema quântico não relativístico pode ser completamente descrito, em um instante de tempo  $t$ , por uma função de onda, cuja evolução temporal é governada pela equação de Schrödinger. Como não existe solução exata para sistemas com mais de duas partículas, diversos métodos aproximativos podem ser usados para resolver a equação de Schrödinger, como por exemplo o método de Hartre-Fock (HF) e o de Møller-Plesset (MP) [1]. Os métodos de química quântica HF e MP podem ser utilizados para solução de sistemas atômicos e moleculares. No método HF-Roothaan as funções de ondas são expandidas através de funções de base, possibilitando solução na forma matricial, o que facilita sua implementação em computadores. As funções de base usadas a partir da proposta de Roothaan mostram-se primordiais para cálculos teóricos, sendo que a precisão dos resultados de cálculo de propriedades para a maioria dos sistemas atômicos e moleculares está diretamente relacionada ao conjunto de bases utilizado e ao método de cálculo empregado.

O método de Douglas Rayner Hartree [2] (1928) de campo autoconsistente (*Self-Consistent Field* - SCF) é usado para determinar a função de onda de modo iterativo, mas a função gerada não é antissimétrica em relação à troca de dois elétrons e o spin não é levado em conta explicitamente. Fock [3] e Slater [4] independentemente em 1930 usaram funções antissimétricas incluíram o spin do elétron no chamado de Método Hartree-Fock. As equações HF podem ser resolvidas numericamente para os átomos, mas esse método

mostrou ser computacionalmente inadequado para moléculas poliatômicas [5]. Uma solução para este problema foi proposta em 1951 por Roothaan que propôs representar os orbitais Hartree-Fock como uma combinação linear de funções de base, observadas as condições de contorno. Seguindo o mesmo princípio, surgiram uma variedade de métodos de química quântica. Entretanto os métodos que usam conjuntos de bases são limitados devido uso de bases finitas e também à inclusão incompleta de correlação eletrônica. Para sistemas moleculares, funções Gaussianas são amplamente usadas como funções de base, principalmente porque o produto de Gaussianas permite simplificações das integrais multicêntricas.

Em 1934 foi proposto o Método de Møller-Plesset. Este método usa como ponto de partida o método HF para incluir a correlação eletrônica. A função de onda não perturbada no método MP é a função HF. Nesse trabalho foram usadas apenas correções de segunda ordem, MP2 (Møller-Plesset de ordem 2), apenas as substituições duplas contribuem para correção MP2.

Na década de 50, um procedimento denominado Método Coordenada Geradora (*Generator Coordinate* - GC) surgiu para estudos de alguns problemas de Física Nuclear [6]. O Método Coordenada Geradora Hartree-Fock (*Generator Coordinate Hartree-Fock* - GCHF) foi proposto em 1986 por Mohallem *et al.* [7] para solução das equações Griffin, Hill e Wheeler - HF (GWH-HF) mantendo a característica integral das funções de um elétron com o objetivo de gerar conjuntos de bases precisos na realização de cálculos para átomos e moléculas.

O método GCHF [7] foi modificado e resultou no método coordenada geradora melhorado HF (*Improved GCHF* - IGCHF) [8]. O método GCHF foi aperfeiçoado para aplicação em moléculas através do método coordenada geradora Hartree-Fock para sistemas moleculares (*Molecular GCHF* - MGCHF) [9]. De forma análoga, o método coordenada geradora Hartree-Fock melhorado para sistemas moleculares (*Molecular IGCHF* - MIGCHF) [10] surge como uma extensão do método IGCHF.

Os métodos Monte Carlo (MC) foram usados efetivamente em decorrência dos trabalhos sobre bomba atômica durante a segunda guerra mundial. Os trabalhos envolveram uma

simulação direta de problemas probabilísticos relacionados à difusão de nêutrons em materiais físeis. Atualmente, os métodos MC são utilizados como ferramenta no auxílio à pesquisa como desenho de reator nuclear, cromodinâmica quântica, terapia de câncer por radiação, problemas de tráfego, evolução estelar, sistemas de muitos corpos interagentes e econometria, dentre outros [11]. Em torno de 1948, Fermi, Metropolis e Ulam obtiveram estimativas para autovalores da equação de Schroedinger via MC [12]. Baseados no algoritmo de Metropolis [13], Kirkpatrick *et al.* [14] apresentaram o Monte Carlo *Simulated Annealing* (MCSA) mostrando similaridades entre os campos da mecânica estatística e otimização combinatória. O método *Simulated Annealing* tem sua origem na analogia entre o processo físico de resfriamento lento de um metal (ou liga metálica) em estado de fusão, o que leva este metal a estados próximos aos de mínima energia, e ao problema de obtenção de estados de mínimo (ou máximos) de um sistema qualquer.

A partir do método Hartree-Fock-Roothaan uma busca incessante por conjuntos de bases que descrevam precisamente as propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos e moleculares tornou-se intensa, foram desenvolvidas bases atômicas e moleculares geradas de forma adaptada e universal. Funções tipo Slater (*Slater-Type Functions* - STFs) descrevem bem o comportamento eletrônico nas regiões próximas e mais afastadas do núcleo, e foram extensivamente utilizadas em cálculos atômicos. Porém, para cálculos moleculares, STFs não são desejadas, uma vez que integrais multicêntricas envolvendo esse tipo de função geram dificuldades computacionais. Por outro lado, integrais multicêntricas envolvendo funções tipo Gaussianas (*Gaussian-Type Functions* - GTFs) são mais fáceis de serem avaliadas. As bases podem ser geradas em ambiente atômico e em ambiente molecular. Entre as bases adaptadas para átomos podem ser citadas as bases de Jorge *et al.* [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25], de Custodio [26], de Treu *et al.* [27] e de Dunning [28, 29, 30], para moléculas as bases de da Costa [9, 31], de Jorge [10, 32, 33, 34, 35] e de Reeves e Harrison [36]. Bases universais foram geradas, por exemplo, por Silver e Nieuwpoort [37] e Jorge *et al.* [38, 39, 40, 41] para átomos, bases universais otimizadas em ambiente molecular podem ser citados como exemplo os trabalhos de Cooper e Wilson [42, 43], de Moncrieff e Wilson [44] e de Jorge *et al.* [10, 32, 45, 33, 34, 35].

Bases precisas geradas em ambiente atômico dependem da inclusão de funções de polarização para abranger as distorções que aparecem nas ligações químicas e da inclusão de funções difusas que são necessárias quando as cargas eletrônicas são distribuídas mais afastadas do núcleo. Adaptações de bases geradas em ambiente molecular aparecem como uma consequência natural devido a formação dos orbitais moleculares específicos para cada molécula. Em geral, o custo computacional associado com otimização molecular é mais elevado que o custo de otimização atômica, portanto é desejado uma metodologia de otimização mais eficiente. Outra desvantagem da otimização no ambiente molecular é a perda de flexibilidade das base, porque a otimização ocorre para um sistema molecular específico. No entanto, a melhor adaptação da base molecular reflete em uma função de onda mais precisas e, conseqüentemente, resultados mais precisos nos cálculos de propriedades moleculares.

Em 1974, Bardo e Ruedenberg [46] propuseram o esquema igualmente temperado para estender sistematicamente conjuntos de bases Gaussianas. Este esquema é amplamente utilizado no desenvolvimento de conjuntos de bases capazes de alcançar alta precisão. Conjuntos de bases universais com aplicações moleculares de alta precisão requerem o uso de computação de alta performance, algoritmos adequados e métodos diretos [44]. Moncrieff e Wilson [47, 48, 44] usaram a fórmula igualmente temperada para gerar conjuntos de bases Gaussianas para alguns sistemas diatômicas e triatômicos.

Em geral, as bases universais são geradas com um grande número de funções primitivas (ver Referências [49, 41, 40, 39]). Neste trabalho o método GCHF foi usado para gerar uma sequência única de expoentes para uma base universal do H até Xe. Estas bases foram aplicadas em cálculos de propriedades elétricas com bons resultados para os átomos H-Xe, neste trabalho são apresentados os resultados para os átomos de H até Ar.

Também foram geradas bases moleculares de tamanho crescente com auxílio dos métodos HF e MP2, e com a escolha dos melhores expoentes para as moléculas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$  realizada através do método MCSA. Propomos duas metodologias para a geração de bases em ambiente molecular, a saber: (i) Uma metodologia híbrida com as gaussianas contraídas otimizadas em ambiente atômico extraídas dos

conjuntos de bases aumentada de qualidade dupla, tripla, quádrupla e quádrupla zeta de valência mais funções de polarização (*Augmented basis set of Double, Triple, Quadruple, Quintuple Zeta valence quality plus Polarizations functions* - AXZP (X= D, T, Q e 5)) [22, 50, 51, 52, 53] e com reotimização das funções não contraídas em ambiente molecular. Esse método foi aplicado na geração de uma sequência de conjuntos de bases de tamanho crescente para os sistemas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ . (ii) Uma metodologia na qual a reotimização de todos os expoentes é feita no ambiente molecular, ao nível HF para expoentes do estado fundamental dos átomos constituintes e ao nível MP2 para os demais expoentes. Ao final uma proposta de contração é apresentada para as bases de cada molécula estudada.

No capítulo 2 são apresentados os métodos usados para a geração das bases moleculares e atômicas deste trabalho. Como a maioria dos cálculos moleculares *ab initio* recorrem à aproximação de Born-Oppenheimer [54], é feita uma breve abordagem sobre o assunto. Devido à importância de geração das bases para cálculos teóricos em química quântica, no capítulo 3 são apresentadas bases atômicas e moleculares dos tipos adaptada e universal. As duas metodologias propostas para a geração de conjuntos de bases Gaussianas moleculares e uma metodologia para geração de base universal e propriedades moleculares das bases desenvolvidas neste trabalho são apresentadas no capítulo 4. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões. Os objetivos deste trabalho foram a geração de um conjunto de bases universal para os átomos de Hidrogênio até Argônio e o desenvolvimento de métodos para a geração de bases Gaussianas em ambiente híbrido e em ambiente molecular. Como exemplo aplicamos este método na geração de bases para os sistemas moleculares  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

# Capítulo 2

## Métodos

### 2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A função de onda de um sistema de  $N$  elétrons e  $T$  núcleos depende das posições dos elétrons,  $r_i$ , e das posições dos núcleos,  $r_n$ , e a resolução da equação de Schrödinger pode fornecer uma aproximação não relativística para a função de onda desse tipo de sistema. Contudo, mesmo para moléculas diatômicas, a resolução numérica apresenta dificuldades para este sistema. Uma forma de simplificar a resolução da equação de Schrödinger é conseguida separando-se os movimentos eletrônicos e nucleares. Essa aproximação é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer [55].

A equação de Schrödinger estacionária é dada por:

$$\hat{H}\Psi(\{r_i\}, \{r_n\}) = E\Psi(\{r_i\}, \{r_n\}). \quad (2.1.1)$$

O hamiltoniano não-relativístico,  $\hat{H}$ , para um sistema de  $N$  elétrons e  $T$  núcleos com carga  $Z_n$  pode ser escrito em unidades atômicas, como:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{n=1}^T \frac{\nabla_n^2}{2M_n} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{n=1}^T \sum_{n'>n}^T \frac{Z_n Z_{n'}}{r_{nn'}} - \sum_{n=1}^T \sum_{i=1}^N \frac{Z_n}{r_{in}}, \quad (2.1.2)$$

esse hamiltoniano foi escrito supondo que os elétrons e os núcleos sejam puntiformes. A massa de cada núcleo é  $M_n$ , o índice  $n$  refere-se aos núcleos e o índice  $i$  aos elétrons. A energia cinética dos elétrons é dada pelo primeiro termo e a energia cinética dos núcleos é dada pelo segundo termo. O terceiro termo é a repulsão de Coulomb entre os elétrons, a

atração de Coulomb entre elétrons e núcleos é apresentada no quinto termo. A repulsão dos núcleos é dada pelo quarto termo.

O primeiro passo para resolver a equação de Schrödinger consiste na separação dos graus de liberdade relacionados ao movimento dos núcleos e dos elétrons [56]. Este procedimento é conhecido como aproximação de Born-Oppenheimer, justificado pela massa do próton ser da ordem de 1835 massas de um elétron. Nesta aproximação considera-se que a nuvem eletrônica se ajusta instantaneamente a qualquer movimento dos núcleos.

Para o Hamiltoniano puramente eletrônico o segundo e quarto termo são eliminados da Equação (2.1.2):

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{n=1}^T \sum_{i=1}^N \frac{Z_n}{r_{in}}. \quad (2.1.3)$$

O Hamiltoniano puramente eletrônico com aproximação de Born-Oppenheimer é dado através dos termos correspondentes à soma da energia cinética dos elétrons, da repulsão de Coulomb entre os elétrons e da atração de Coulomb entre elétrons e núcleos. Para núcleos fixos a energia total,  $E_{tot}$ , é a soma da energia eletrônica,  $E_{el}$ , com a constante de repulsão coulombiana dos núcleos:

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{n=1}^M \sum_{n'>n}^M \frac{Z_n Z_{n'}}{r_{nn'}}. \quad (2.1.4)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer interfere pouco no estado fundamental das moléculas diatômicas [5]. Para os estados excitados as correções são maiores, comparadas com o estado fundamental.

Se a parte eletrônica estiver resolvida é possível resolver aproximadamente a parte do movimento nuclear supondo que os elétrons, que são muito mais rápidos que os núcleos, ajustam seu estado instantaneamente à configuração nuclear. Dessa forma, a parte eletrônica pode ser trocada em 2.1.2 por um valor médio, que nada mais é que a energia eletrônica, então

$$\hat{H}_{nuc} = - \sum_{n=1}^T \frac{\nabla_n^2}{2M_n} + \sum_{n=1}^T \sum_{n'>n}^T \frac{Z_n Z_{n'}}{r_{nn'}} + E_{el} \quad (2.1.5)$$

$$\hat{H}_{nuc} = - \sum_{n=1}^T \frac{\nabla_n^2}{2M_n} + E_{tot}(r_n) \quad (2.1.6)$$

Portanto, na aproximação de Born-Oppenheimer, os núcleos sofrem influência de um campo médio efetivo gerado pelos elétrons, e a energia total funciona como uma energia potencial para o movimento nuclear. Desta forma, a equação de Schrödinger para o movimento nuclear pode ser escrita como

$$\hat{H}_{nuc}\psi_{nuc}(r_n) = E\psi_{nuc}(r_n) \quad (2.1.7)$$

Na equação 2.1.7,  $E$  é a energia total molecular na aproximação de Born-Oppenheimer, pois o Hamiltoniano 2.1.5 envolve os operadores referentes às energias cinética e potencial nuclear adicionados à energia eletrônica, dessa forma a função de onda total é dada por

$$\psi(r_i; r_n) = \psi_{el}(r_i; r_n)\psi_{nuc}(r_n) \quad (2.1.8)$$

que é um produto direto entre as autofunções dos hamiltonianos eletrônico e nuclear.

## 2.2 O método Hartree-Fock para moléculas

O desenvolvimento chave em química quântica é o cálculo de funções de onda de campo autoconsistente precisas. Os princípios dos cálculos SCF moleculares são, essencialmente, os mesmos cálculos SCF atômicos [5].

A função de onda molecular Hartree-Fock é escrita como um produto antissimétrico (determinante de Slater) de spin-orbitais que é o produto de um orbital espacial,  $\varphi_i$ , e uma função de spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ). O método Hartree-Fock busca por orbitais  $\varphi_i$  que minimizam a energia eletrônica molecular Hartree-Fock,  $E_{HF}$ .

A expressão para  $E_{HF}$  é obtida através do teorema variacional como

$$E_{HF} = \left\langle D \left| \hat{H}_{el} + V_{NN} \right| D \right\rangle, \quad (2.2.1)$$

onde  $D$  é a função de onda Hartree-Fock escrita como determinante de Slater, e o Hamiltoniano puramente eletrônico,  $\hat{H}_{el}$ , e o termo de repulsão nuclear,  $V_{NN}$ , são obtidos por (em unidades atômicas)

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \left( \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \right) + \sum_j \sum_{i>j} \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (2.2.2)$$

e

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \left( \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \right). \quad (2.2.3)$$

Desde que  $V_{NN}$  não envolve as coordenadas eletrônicas e  $D$  está normalizada, resulta em

$$\langle D | V_{NN} | D \rangle = V_{NN} \langle D | D \rangle = V_{NN}. \quad (2.2.4)$$

Para uma molécula com camada fechada o termo  $\langle D | \hat{H}_{el} | D \rangle$  é dado por

$$\langle D | \hat{H}_{el} | D \rangle = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \langle \varphi_i(1) | H^{\hat{core}}(1) | \varphi_i(1) \rangle + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.2.5)$$

Portanto, a energia Hartree-Fock pode ser escrita como:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}, \quad (2.2.6)$$

onde  $H_{ii}^{core}$  é definido por

$$H_{ii}^{core} \equiv \langle \varphi_i(1) | H^{\hat{core}}(1) | \varphi_i(1) \rangle \equiv \left\langle \varphi_i(1) \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_\alpha \left( \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \right) \right| \varphi_i(1) \right\rangle \quad (2.2.7)$$

e as integrais de Coulomb,  $J_{ij}$ , e as integrais de troca,  $K_{ij}$ , são definidas por

$$J_{ij} \equiv \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | r_{12}^{-1} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle, \quad K_{ij} \equiv \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | r_{12}^{-1} | \varphi_j(1) \varphi_i(2) \rangle. \quad (2.2.8)$$

O orbital molecular (*molecular orbital*, MO) é tomado como normalizado e, por conveniência, ortogonal:

$$\langle \varphi_i(1) | \varphi_j(1) \rangle = 0, \quad \text{para } i \neq j. \quad (2.2.9)$$

Os MO Hartree-Fock ortogonais de camada fechada satisfazem

$$\hat{F}(1) \varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1), \quad (2.2.10)$$

onde  $\varepsilon_i$ , energia orbital, são autovalores de  $\hat{F}$  e os MO  $\varphi_i$  Hartree-Fock são autofunções do operador de Fock  $\hat{F}$ , definido por

$$\hat{F}(1) = H^{\text{core}}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} \left[ 2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right], \quad (2.2.11)$$

onde o termo dentro dos colchetes é o operador de interação dos elétrons, a soma sobre  $j$  é sobre os  $n/2$  orbitais espaciais ocupados,  $\varphi_i$ , da molécula no elétron  $n$  e  $\hat{J}_j$ , operador de Coulomb, e  $\hat{K}_j$ , o operador de troca, são lineares e hermitianos definidos por

$$\hat{J}_j(1) f(1) = f(1) \int |\varphi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (2.2.12)$$

e

$$\hat{K}_j(1) f(1) = \varphi_j(1) \int \frac{\varphi_j^*(2) f(2)}{r_{12}} dv_2, \quad (2.2.13)$$

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

O operador de Coulomb,  $\hat{J}_j(1)$ , é o operador da energia potencial de interação entre o elétron 1 e uma nuvem eletrônica com densidade eletrônica  $-|\varphi_j(2)|^2$ ; o fator 2 na Equação (2.2.11) aparece devido à existência de dois elétrons em cada orbital espacial. O operador de troca surge do requerimento de que a função de onda seja antissimétrica em relação à troca de elétrons. Não existe análogo clássico para essa interação, que é causada pela sobreposição das funções de onda eletrônicas em mecânica quântica.

O verdadeiro operador Hamiltoniano e a função de onda envolvem as coordenadas dos  $n$  elétrons. O operador Hamiltoniano de Hartree-Fock  $\hat{F}$  inclui somente as coordenadas de um elétron. O operador  $\hat{F}$  depende de suas autofunções (ver Equação (2.2.7) e Equações de (2.2.11) até (2.2.13)), que não são conhecidas a priori. Assim para encontrar as soluções das equações Hartree-Fock deve ser usado um procedimento iterativo.

Para obter as expressões das energias orbitais  $\varepsilon_i$ , multiplica-se a Equação (2.2.10) por  $\varphi_i^*(1)$

$$\varphi_i^*(1) \hat{F}(1) \varphi_i(1) = \varphi_i^*(1) \varepsilon_i \varphi_i(1) \quad (2.2.14)$$

Usando o fato de que  $\varphi_i$  está normalizada e integrando em todo espaço, com

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \varphi_i(1) \rangle \text{ e } K_{ij} = \langle \varphi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \varphi_i(1) \rangle, \quad (2.2.15)$$

obtém-se

$$\varepsilon_i = \int \varphi_i^*(1) \hat{F}(1) \varphi_i(1) dv_1 \quad (2.2.16)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_i = & \langle \varphi_i(1) | H^{\text{core}}(1) | \varphi_i(1) \rangle \\ & + \sum_j \left[ 2 \langle \varphi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \varphi_i(1) \rangle - \langle \varphi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \varphi_i(1) \rangle \right] \end{aligned} \quad (2.2.17)$$

Logo,

$$\varepsilon_i = H_{ii}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij} - K_{ij}]. \quad (2.2.18)$$

Nas integrais de Coulomb (2.2.8),  $J_{ij}$ , e de troca (2.2.8),  $K_{ij}$ , as integrações são sobre as coordenadas espaciais dos elétrons 1 e 2. Fazendo o somatório da Equação (2.2.18) sobre os  $n/2$  orbitais ocupados resulta em

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.2.19)$$

Fazendo a substituição Equação da (2.2.19) na Equação (2.2.6) obtém-se a energia Hartree-Fock

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}. \quad (2.2.20)$$

Desde que supõe-se MO duplamente ocupados, a quantidade  $2 \sum_i \varepsilon_i$  é a soma das energias orbitais. A subtração da dupla soma na Equação (2.2.20) evita contar duas vezes cada repulsão intereletrônica.

Roothan em 1951 [57], propôs a expansão dos orbitais espaciais,  $\varphi_i$  como combinação linear de um conjunto de funções de base de um elétron  $\chi_s$ :

$$\varphi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s. \quad (2.2.21)$$

Isso tornou factível o cálculo de função de onda SCF moleculares precisas.

Para representar exatamente os MO  $\varphi_i$ , as funções de base  $\chi_s$  deveriam formar um conjunto completo, com um número infinito de funções de base. Na prática, um número finito,  $b$ , de funções de base é usado. Desde que  $b$  seja um número suficiente de funções de base e as funções  $\chi_s$  sejam bem escolhidas, pode-se representar os MO com um pequeno erro. As letras  $r, s, t, u$  serão empregadas para designar as funções de base  $\chi$ , e as letras

$i, j, k, l$  para designar os MO  $\varphi$ .

Substituição da Equação (2.2.21) nas equações Hartree-Fock (Equação (2.2.10)) resultará em

$$\sum_s c_{si} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_s c_{si} \chi_s. \quad (2.2.22)$$

Multiplicando por  $\chi_r^*$

$$\sum_s c_{si} \chi_r^* \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_s c_{si} \chi_r^* \chi_s. \quad (2.2.23)$$

e integrando obtém-se

$$\sum_{s=1}^b c_{si} \left( \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle - \varepsilon_i \langle \chi_r | \chi_s \rangle \right) = \sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (2.2.24)$$

$$r = 1, 2, 3, \dots, b$$

onde

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle \quad e \quad S_{rs} \equiv \langle \chi_r | \chi_s \rangle. \quad (2.2.25)$$

A Equação (2.2.24) forma um conjunto de  $b$  equações homogêneas lineares simultâneas com  $b$  incógnitas  $c_{si}$ ,  $s = 1, 2, \dots, b$ , que descrevem os MO  $\varphi_i$  da Equação (2.2.21). Através da solução não trivial

$$\det (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0, \quad (2.2.26)$$

podem ser encontrados os autovalores (as energias orbitais,  $\varepsilon_i$ ) que são as raízes desta equação secular. As equações de Hartree-Fock-Roothan (Equação (2.2.24)) devem ser resolvidas por um processo iterativo, já que as integrais  $F_{rs}$  dependem dos orbitais  $\varphi_i$ , que por sua vez depende dos coeficientes desconhecidos  $c_{si}$ .

Para realização deste processo iterativo primeiro escolhe-se uma expressão para os MO ocupados, tal como a Equação (2.2.21). Este conjunto inicial de MO é empregado para calcular o operador de Fock  $\hat{F}$ . A equação secular (Equação (2.2.26)) pode ser resolvida usando-se os elementos de matriz (Equação (2.2.25)), para gerar o conjunto inicial de  $\varepsilon_i$ . Estas  $\varepsilon_i$  são usadas para resolver (Equação (2.2.24)) e obter um conjunto melhorado de coeficientes, gerando um conjunto melhorado de MO, que é empregado, para calcular um  $\hat{F}$  melhorado e assim sucessivamente. Continua-se até que o ciclo seguinte não produza melhora nos coeficientes e nas energias dos MO. Para resolver as equações Roothaan (Equação (2.2.24)), primeiro os elementos da matriz de Fock  $F_{rs}$  devem ser expressos em termos das funções de base  $\chi$

$$F_{rs} = \left\langle \chi_r(1) \left| \hat{F}(1) \right| \chi_s(1) \right\rangle = \left\langle \chi_r(1) \left| \hat{H}^{core}(1) \right| \chi_s(1) \right\rangle + \sum_{j=1}^{n/2} \left[ 2 \left\langle \chi_r(1) \left| \hat{J}_j(1) \right| \chi_s(1) \right\rangle - \left\langle \chi_r(1) \left| \hat{K}_j(1) \right| \chi_s(1) \right\rangle \right]. \quad (2.2.27)$$

Substituindo  $f$  por  $\chi_s$  em (2.2.12), e usando a expansão (2.2.21)

$$\begin{aligned} \hat{J}_j(1) \chi_s(1) &= \chi_s(1) \int \left[ \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} \right] dv_2 = \\ &= \chi_s(1) \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \int \left[ \frac{\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}} \right] dv_2. \end{aligned} \quad (2.2.28)$$

Multiplicando por  $\chi_r^*(1)$  e integrando sobre as coordenadas do elétron 1, resultará

$$\begin{aligned} \left\langle \chi_r(1) \left| \hat{J}_j(1) \right| \chi_s(1) \right\rangle &= \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \iint \frac{\chi_r^*(1)\chi_s(1)\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \\ &= \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (rs|tu), \end{aligned} \quad (2.2.29)$$

onde a integral de repulsão bieletrônica,  $(rs|tu)$ , é definida como

$$(rs|tu) \equiv \iint \left[ \frac{\chi_r^*(1) \chi_s(1) \chi_t^*(2) \chi_u(2)}{r_{12}} \right] dv_1 dv_2. \quad (2.2.30)$$

Trocando  $f$  por  $\chi_s$  em ((2.2.13)), e usando a expansão ((2.2.21))

$$\begin{aligned} \hat{K}_j(1) \chi_s(1) &= \varphi_j(1) \int \left[ \frac{\varphi_j^*(2) \chi_s(2)}{r_{12}} \right] dv_2 = \\ &= \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \chi_u(1) \int \left[ \frac{\chi_t^*(2) \chi_s(2)}{r_{12}} \right] dv_2. \end{aligned} \quad (2.2.31)$$

Multiplicando por  $\chi_r^*(1)$  e integrando sobre as coordenadas do elétron 1, resultará

$$\begin{aligned} \left\langle \chi_r(1) \left| \hat{K}_j(1) \chi_s(1) \right. \right\rangle &= \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \iint \frac{\chi_r^*(1) \chi_u(1) \chi_t^*(2) \chi_s(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \\ \left\langle \chi_r(1) \left| \hat{K}_j(1) \chi_s(1) \right. \right\rangle &= \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (ru|ts). \end{aligned} \quad (2.2.32)$$

Substituindo (2.2.32) e (2.2.29) em (2.2.27) e trocando a ordem do somatório, obtemos a expressão desejada para  $F_{rs}$  em termos das integrais das funções de base  $\chi$ :

$$F_{rs} = H_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b P_{tu} [(rs|tu) - 1/2 (ru|ts)] \quad (2.2.33)$$

onde

$$P_{tu} \equiv 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{uj}, \quad t = 1, 2, 3, \dots, b, \quad u = 1, 2, 3, \dots, b \quad (2.2.34)$$

$$H_{rs}^{core} \equiv \left\langle \chi_r(1) \left| \hat{H}^{core}(1) \right| \chi_s(1) \right\rangle. \quad (2.2.35)$$

A quantidade  $P_{tu}$  é conhecida como elemento de matriz de densidade ou carga, ou elementos da matriz de ordem de ligação.

Para expressar a energia Hartree-Fock em termos de integrais das funções de base  $\chi$ , através de (2.2.19) o valor de  $\sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$ , pode ser obtido

$$\sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core}. \quad (2.2.36)$$

Fazendo a substituição em (2.2.20)

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + V_{NN} \quad (2.2.37)$$

e através do desenvolvimento (2.2.21),

$$H_{ii}^{core} = \langle \varphi_i | \hat{H}^{core} | \varphi_i \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} \langle \chi_r | \hat{H}^{core} | \chi_s \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{core}. \quad (2.2.38)$$

Portanto,

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} H_{rs}^{core} + V_{NN} \quad (2.2.39)$$

Pode ser feita uma expressão alternativa para  $E_{HF}$ . A multiplicação da Equação (2.2.10) por  $\varphi_i^*$  e a integração, resultará em

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | \hat{F} | \varphi_i \rangle \quad (2.2.40)$$

A substituição da Equação (2.2.21) resultará em

$$\varepsilon_i = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} F_{rs}. \quad (2.2.41)$$

Usado a definição da Equação (2.2.34) para  $P_{rs}$ , a primeira soma da Equação (2.2.39) se transformará em

$$\sum_i \varepsilon_i = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} F_{rs} = \frac{1}{2} \sum_r \sum_s P_{rs} F_{rs}. \quad (2.2.42)$$

Logo a Equação (2.2.39) será

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} (F_{rs} + H_{rs}^{core}) + V_{NN}, \quad (2.2.43)$$

o qual expressa  $E_{HF}$  de uma molécula de camada fechada em termos dos elementos de matriz, da densidade, de Fock e do Hamiltoniano do caroço, calculados com a função de base  $\chi_r$ .

Geralmente, cada MO é escrito como combinação linear de funções monoelétrônicas (orbitais) centrados em cada átomo. Para representar moléculas diatômicas com um conjunto completo de funções de bases de orbital atômico (*Atomic Orbital* - AO) é preciso um número infinito de orbitais, porém a verdadeira função de onda molecular de Hartree-Fock pode apresentar uma aproximação satisfatória, com um número razoavelmente pequeno de orbitais cuidadosamente escolhidos [5]. Um conjunto de bases mínimas para um cálculo SCF molecular consiste de uma função de base simples para cada AO de camada interna e cada AO de camada de valência do átomo. Um conjunto de bases estendida é um conjunto de bases que é maior que a mínima. Os cálculos SCF com bases mínimas são mais simples do que os com bases estendidas, mas estes últimos produzem resultados consideravelmente mais acurados.

## 2.3 Forma matricial das Equações de Roothaan

As equações de Roothaan são resolvidas mais eficientemente com o método matricial. Nas equações de Roothaan (2.2.24),

$$\sum_{s=1}^b F_{rs} c_{si} = \sum_{s=1}^b S_{rs} c_{si} \varepsilon_i, \quad r = 1, 2, \dots, b. \quad (2.3.1)$$

Os coeficientes  $c_{si}$  relacionam os MO  $\varphi_i$  com as funções de base  $\chi_s$  de acordo com (2.2.21).

Seja  $\mathbf{C}$  uma matriz quadrada de ordem  $b$  cujos elementos são os coeficientes  $c_{si}$ . Seja  $\mathbf{F}$  uma matriz quadrada de ordem  $b$  cujos elementos são  $F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle$ . Seja  $\mathbf{S}$  uma matriz quadrada cujos elementos são  $S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$ . Seja  $\boldsymbol{\varepsilon}$  uma matriz quadrada cujos elementos da diagonal principal são as energias orbitais  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_b$ , de forma que os elementos de  $\boldsymbol{\varepsilon}$  são  $\varepsilon_{mi} = \delta_{mi}\varepsilon_i$ , onde

$$\delta_{mi} = \begin{cases} 0 & \text{para } m \neq i \\ 1 & \text{para } m = i \end{cases}. \quad (2.3.2)$$

é o delta de Kronecker.

Usando as regras de multiplicação de matrizes o elemento  $(\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon})_{si}$  do produto  $(\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon})$

$$(\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon})_{si} = \sum_m c_{sm}\varepsilon_{mi} = \sum_m c_{sm}\delta_{mi}\varepsilon_i = c_{si}\varepsilon_i. \quad (2.3.3)$$

Portanto, a Equação (2.3.1) pode ser escrita como

$$\sum_{s=1}^b F_{rs}c_{si} = \sum_{s=1}^b S_{rs}(\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon})_{si}. \quad (2.3.4)$$

A partir da regra de multiplicação, o primeiro membro de (2.3.4) é o elemento  $(\mathbf{FC})_{ri}$  de  $\mathbf{FC}$ , e o elemento a direita é  $(\mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon})_{ri}$  de  $\mathbf{S}(\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon})$ . Desde que o elemento geral de  $\mathbf{FC}$  é igual ao elemento geral de  $\mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}$ , estas matrizes são iguais:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}. \quad (2.3.5)$$

Logo esta é a forma matricial das equações de Roothaan.

O conjunto de funções de bases  $\chi_s$  usado para expandir os MO não é um conjunto ortogonal. Entretanto, um novo conjunto de funções de base  $\chi'_s$  que é ortonormal, pode ser gerado:

$$\chi'_s = \sum_t a_{ts}\chi_t \quad e \quad S'_{rs} = \langle \chi'_r | \chi'_s \rangle = \delta_{rs}. \quad (2.3.6)$$

Com este conjunto de bases ortonormal, a matriz de sobreposição é uma matriz unidade e as equações de Roothaan (2.3.5) tem a forma mais simples:

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.3.7)$$

onde  $F'_{rs} = \langle \chi'_r | \hat{F} | \chi'_s \rangle$  e  $\mathbf{C}'$  é a matriz de coeficientes que relaciona os MO  $\varphi_i$  com as funções de bases ortonormais:

$$\varphi_i = \sum_s c'_{si} \chi'_s. \quad (2.3.8)$$

A equação matricial (2.3.7) é uma equação de autovalores com matriz de autovetores  $\mathbf{C}'$  e matriz de autovalores  $\boldsymbol{\varepsilon}$  de  $\mathbf{F}'$ . Assim, as energias orbitais  $\varepsilon_i$  são autovalores da matriz de Fock  $\mathbf{F}'$ , e cada coluna de  $\mathbf{C}'$  é um autovetor de  $\mathbf{F}'$ . Devido o operador de Fock  $\hat{F}$  ser Hermitiano, a matriz de Fock  $\mathbf{F}'$  é uma matriz Hermitiana, portanto todos os autovalores são reais e autofunções pertencentes a diferentes autovalores são ortogonais.

## 2.4 Teoria de perturbação de Møller-Plesset

Vários métodos da teoria de perturbação são desenvolvidos para estudar sistemas de muitas partículas interagentes, tais métodos são conhecidos por teoria de perturbação de muitos corpos (*Many-Body Perturbation Theory* - MBPT). Para estudar a MBPT foi desenvolvido por C. Møller e M.S. Plesset [1] em 1934 um método que faz uma série de correções a partir das funções de HF. Com esse método pode-se fazer cálculos correlacionados (cálculos pós Hartree-Fock). Goldstone [58] provou através do teorema *linked-cluster* que a teoria de perturbação de Møller-Plesset é de tamanho consistente<sup>1</sup>, independente da ordem de perturbação. Aplicações moleculares para a teoria de Møller-Plesset começaram com os trabalhos de Pople e colaboradores em 1975 [5].

<sup>1</sup>Tamanho consistente: este termo foi proposto para qualificar um método para o qual a soma das energias de fragmentos de uma molécula, calculada por esse método, fosse igual à energia desses mesmos fragmentos, mas tratamos como uma supermolécula, ou seja, [59]

$$E_{AB-XY}(r_{BX} \rightarrow \infty) = E(AB) + E(XY)$$

Para o desenvolvimento da teoria de Møller-Plesset o ponto de partida é a Hamiltoniana não perturbada dada pela soma dos operadores de Fock

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^N \hat{f}(m), \quad (2.4.1)$$

onde  $m$  é o índice para os  $N$  elétrons e  $\hat{f}(m)$  é o operador de Fock definido por

$$\hat{f}(m) = -\frac{1}{2}\nabla_m^2 - \sum_{\alpha} \left( \frac{Z_{\alpha}}{r_{m\alpha}} \right) + \sum_{j=1}^N \left[ \hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m) \right], \quad (2.4.2)$$

onde  $\hat{J}_j(m)$  e  $\hat{K}_j(m)$  são definidos por

$$\hat{J}_j(1) f(1) = f(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (2.4.3)$$

e

$$\hat{K}_j(1) f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2) f(2)}{r_{12}} dv_2. \quad (2.4.4)$$

$f$  é uma função arbitrária e as integrais são definidas em todo o espaço. A função de onda Hartree-Fock do estado fundamental,  $\Phi_i^{(0)}$ , é o determinante de Slater  $|\phi_1\phi_2\phi_3\dots\phi_N|$  dos spin-orbitais, que é autofunção de  $\hat{H}^0$  com autovalor  $E_i^{(0)}$ . Este determinante de Slater é um produto antissimétrico de spin-orbitais, com termos que consideram permutações de diferentes elétrons nos spin-orbitais. Para cada spin-orbital, a equação Hartree-Fock para o elétron  $m$  é

$$\hat{f}(m) \phi_i(m) = \varepsilon_i \phi_i(m). \quad (2.4.5)$$

Desde que  $\Phi_i^{(0)}$  é uma combinação linear dos  $N!$  termos,  $\hat{H}^0$  agindo em  $\Phi_i^{(0)}$  temos

$$\hat{H}^0 \Phi_i^{(0)} \equiv \left( \sum_{m=1}^N \varepsilon_m \right) \Phi_i^{(0)}, \quad (2.4.6)$$

onde  $\sum_{m=1}^N \varepsilon_m$  é autovalor de  $\Phi_i^{(0)}$ .

O Hamiltoniano eletrônico molecular é

$$\hat{H} = \sum_i \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_i \sum_{\alpha} \left( \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right) + \sum_i \sum_{j>1} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.4.7)$$

A perturbação  $\hat{H}'$  é a diferença entre o  $\hat{H}^0$  e  $\hat{H}$ , portanto

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_l \sum_{m>1} \frac{1}{r_{lm}} - \sum_{m=1}^N \sum_{j=1}^N \left[ \hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m) \right]. \quad (2.4.8)$$

Conhecendo as autofunções,  $\Phi_i^{(0)}$ , e autovalores de  $\hat{H}^0$  o problema de autovalor de  $\hat{H}$  pode ser resolvido

$$\hat{H} |\Psi_i\rangle = \left( \hat{H}' + \hat{H}^0 \right) |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle, \quad (2.4.9)$$

onde  $|\Psi_i\rangle$  é autofunção de  $\hat{H}$  e com autovalor  $E_i$ . Se a perturbação  $\hat{H}'$  for pequena, é razoável considerar  $|\Psi_i\rangle$  como  $|\Phi_i^{(0)}\rangle$  e  $E_i$  como  $E_i^{(0)}$ . Para melhorar as autofunções e autovalores de  $\hat{H}^0$  para que fique cada vez mais próximo do valor de  $\hat{H}$ , um parâmetro empírico  $\lambda$  pode ser introduzido para escrever  $\hat{H}$

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}'. \quad (2.4.10)$$

Expandindo as autofunções e autovalores em série de Taylor,

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots, \quad (2.4.11)$$

$$|\Psi_i\rangle = |\Phi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_i^{(2)}\rangle + \dots. \quad (2.4.12)$$

e substituindo as Equações (2.4.11) e (2.4.12) na Equação (2.4.9), obtém-se

$$\begin{aligned}
& (\lambda \hat{H}' + \hat{H}^0) \left( |\Phi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_i^{(2)}\rangle + \dots \right) = \\
& = \left( E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \right) \left( |\Phi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_i^{(2)}\rangle + \dots \right).
\end{aligned} \tag{2.4.13}$$

Igualando os coeficientes de  $\lambda^n$ , será obtido

$$\hat{H}^0 |\Phi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Phi_i^{(0)}\rangle \quad n = 0 \tag{2.4.14}$$

$$\hat{H}' |\Phi_i^{(0)}\rangle + \hat{H}^0 |\Phi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)} |\Phi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\Phi_i^{(0)}\rangle \quad n = 1 \tag{2.4.15}$$

$$\hat{H}' |\Phi_i^{(1)}\rangle + \hat{H}^0 |\Phi_i^{(2)}\rangle = E_i^{(0)} |\Phi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\Phi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |\Phi_i^{(0)}\rangle \quad n = 2 \tag{2.4.16}$$

e assim por diante. Multiplicando cada um destes termos por  $\langle \Phi_i^{(0)} |$

$$\langle \Phi_i^{(0)} | \hat{H}^0 |\Phi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(0)}\rangle \quad n = 0 \tag{2.4.17}$$

$$\begin{aligned}
& \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{H}' |\Phi_i^{(0)}\rangle + \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{H}^0 |\Phi_i^{(1)}\rangle = \\
& = E_i^{(0)} \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(0)}\rangle \quad n = 1
\end{aligned} \tag{2.4.18}$$

$$\begin{aligned}
& \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{H}' |\Phi_i^{(1)}\rangle + \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{H}^0 |\Phi_i^{(2)}\rangle = E_i^{(0)} \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(2)}\rangle \\
& + E_i^{(1)} \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(0)}\rangle \quad n = 2.
\end{aligned} \tag{2.4.19}$$

Tomando as funções de onda de  $\hat{H}^0$  como normalizada e escolhendo a normalização de  $|\Psi_i\rangle$  tal que  $\langle \Phi_i^{(0)} | \Psi_i \rangle = 1$  Multiplicando  $|\Psi_i\rangle$  por  $\langle \Phi_i^{(0)} |$

$$\langle \Phi_i^{(0)} | \Psi_i \rangle = \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(0)} \rangle + \lambda \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(2)} \rangle + \dots = 1 \quad (2.4.20)$$

Os coeficientes de  $\lambda^n$  em ambos os lados devem ser igual, portanto

$$\langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(n)} \rangle = 0, \quad \text{para } n = 1, 2, \dots \quad (2.4.21)$$

Com está relação de ortogonalidade, Equação (2.4.21), as Equações (2.4.17), (2.4.18) e (2.4.19) torna

$$\langle \Phi_i^{(0)} | \hat{H}^0 | \Phi_i^{(0)} \rangle = E_i^{(0)} \quad n = 0 \quad (2.4.22)$$

$$\langle \Phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_i^{(0)} \rangle = E_i^{(1)} \quad n = 1 \quad (2.4.23)$$

$$\langle \Phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_i^{(1)} \rangle = E_i^{(2)} \quad n = 2, \quad (2.4.24)$$

onde  $E_i^{(n)}$  é chamado de energia de ordem  $n$ . A Equação (2.4.15), o qual determina a função de onda de primeira ordem,  $|\Phi_i^{(1)}\rangle$ , pode ser reescrita como

$$\left( \hat{H}' - E_i^{(1)} \right) | \Phi_i^{(0)} \rangle = \left( E_i^{(0)} - \hat{H}^0 \right) | \Phi_i^{(1)} \rangle. \quad (2.4.25)$$

Usando a Equação (2.4.23),

$$\left( \hat{H}' - \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_i^{(0)} \rangle \right) | \Phi_i^{(0)} \rangle = \left( E_i^{(0)} - \hat{H}^0 \right) | \Phi_i^{(1)} \rangle \quad (2.4.26)$$

para resolver a Equação (2.4.26), expande-se  $\Phi_i^{(1)}$  como

$$|\Phi_i^{(1)}\rangle = \sum_n c_n^{(1)} |\Phi_n^{(0)}\rangle \quad (2.4.27)$$

multiplica-se a Equação (2.4.27) por  $\langle \Phi_n^{(0)} |$ , as autofunções de  $\hat{H}^0$  são ortonormais,

$$\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_i^{(1)} \rangle = c_n^{(1)}. \quad (2.4.28)$$

Com a Equação (2.4.21) conclui-se que  $c_i^{(1)} = 0$ . Portanto a Equação (2.4.27), com exceção de  $n = i$ , resulta em

$$|\Phi_i^{(1)}\rangle = \sum_n |\Phi_n^{(0)}\rangle \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_i^{(1)} \rangle, \quad n \neq i. \quad (2.4.29)$$

Multiplicando a Equação (2.4.26) por  $\langle \Phi_n^{(0)} |$  e usando o fato que funções de onda de ordem zero são ortogonais

$$\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_i^{(1)} \rangle = (E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_i^{(1)} \rangle. \quad (2.4.30)$$

Colocando a expansão da Equação (2.4.29) na expressão para energia de segunda ordem da Equação (2.4.24)

$$E_i^{(2)} = \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_i^{(1)} \rangle = \sum_n \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_n^{(0)} \rangle \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_i^{(1)} \rangle. \quad (2.4.31)$$

Substituindo a Equação (2.4.30) na Equação (2.4.31)

$$E_i^{(2)} = \sum_n \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_n^{(0)} \rangle \frac{\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_n \frac{|\langle \Phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}, \quad i \neq n \quad (2.4.32)$$

esta é a expressão para a energia de segunda ordem.

O estado fundamental é designado por  $i = 0$ . A correção Møller-Plesset de primeira ordem para a energia do estado fundamental,  $E_0^{(1)}$ , é obtida através da Equação (2.4.23)

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0^{(0)} \rangle. \quad (2.4.33)$$

Portanto,

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{H}^0 | \Phi_0^{(0)} \rangle + \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0^{(0)} \rangle = \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{H} | \Phi_0^{(0)} \rangle \quad (2.4.34)$$

Desde que  $\langle \Phi_0^{(0)} | \hat{H} | \Phi_0^{(0)} \rangle$  é a integral variacional para função de onda Hartree-Fock, que é igual à energia Hartree-Fock,  $E_{HF}$ , têm-se

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{HF}. \quad (2.4.35)$$

A correção de segunda ordem,  $E_0^{(2)}$ , é obtida usando a Equação (2.4.32)

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Phi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}, \quad (2.4.36)$$

As funções de onda não perturbadas,  $\Phi_n^{(0)}$ , são todos os determinantes de Slater possíveis formados por todos spin-orbitais diferentes. Considerando  $\Phi_i^a$  como determinante simplesmente excitado pela troca do spin-orbital ocupado  $\phi_i$  pelo spin-orbital virtual  $\phi_a$ ;  $\Phi_{ij}^{ab}$  como determinante duplamente excitado pela troca de  $\phi_i$  e  $\phi_j$ , ocupados, por  $\phi_a$  e  $\phi_b$ , virtuais; e assim por diante.

Considerando os elementos de  $\langle \Phi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_n^{(0)} \rangle$  da Equação (2.4.36). Para monoexcitações

$$\langle \Phi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_i^a \rangle = \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{H} - \hat{H}^0 | \Phi_i^a \rangle = \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle + \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{H}^0 | \Phi_i^a \rangle. \quad (2.4.37)$$

O primeiro termo é nulo pelo teorema de Brillouin e o segundo devido aos spin-orbitais serem autofunção do operador de Fock [60]. O termo  $\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_a^r \rangle$  será nulo para todas as  $\Phi_n^{(0)}$  cujo nível de excitação seja igual ou maior que três, devido a regra de Condon-Slater [5]. Logo  $E_0^{(2)}$  contém apenas termos de dupla excitação.

A função duplamente excitada,  $\Phi_{ij}^{ab}$ , é autofunção de  $\hat{H}^0$ , com autovalores que diferem de  $\Phi_i^{(0)}$  pela troca de  $\varepsilon_i$  por  $\varepsilon_a$  e de  $\varepsilon_j$  por  $\varepsilon_b$ . Portanto

$$E_n^{(2)} = E_0^{(2)} - (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j), \quad (2.4.38)$$

para  $\Phi_n^{(0)} = \Phi_{ij}^{ab}$ . Substituindo as Equações (2.4.38) e (2.4.8) na Equação (2.4.36) e usando as regras de Condon-Slater

$$E_0^{(2)} = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^N \sum_{j=1}^{N-1} \frac{|\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ji \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \quad (2.4.39)$$

sendo  $N$  o número de elétrons e,

$$\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle = \iint \phi_a^*(1) \phi_b^*(2) r_{12}^{-1} \phi_i(1) \phi_j(2) dv_1 dv_2. \quad (2.4.40)$$

A correção de segunda ordem é chamada de Teoria de Perturbação de Segunda ordem de Møller-Plesset (MP2, o número 2 indica a correção de segunda ordem para a energia), esta correção é de tamanho consistente. As correções de energia ocorrem apenas a partir da correção de segunda ordem, desde que a correção de primeira ordem é exatamente a energia Hartree-Fock. Apenas as substituições duplas contribuem para a correção MP2. Uma forma para tornar os cálculos MP2 mais rápidos para moléculas grandes é usar o método MP2 direto; através deste método as integrais de repulsão eletrônica são recalculadas no lugar de serem armazenadas no disco.

Para a correção de terceira ordem (MP3) também inclui apenas substituições duplas (isto é verificado apenas com o uso de Hamiltoniano de Møller-Plesset e os orbitais Hartree-Fock [61]). Os cálculos MP3 levam muito mais tempo que cálculos MP2, mas os resultados para propriedades moleculares não apresentam melhorias significativas, por isso são raramente efetuados, exceto como parte do cálculo MP4 [5].

São acrescentadas para quarta ordem excitações simples, dupla, tripla e quádrupla. Mas os determinantes triplamente substituídos consomem muito tempo, por isso geralmente são desprezados para a correção, essa aproximação é chamada de MP4-SDQ [5]. Cada ordem de correção é formada com um número finito de substituições.

## 2.5 Método coordenada geradora Hartree-Fock

### 2.5.1 Método coordenada geradora Hartree-Fock - GCHF

No início dos anos 50 uma técnica capaz de superar o método Rayleigh-Ritz foi introduzida por Griffin, Hill e Wheeler [6, 62] o método coordenada geradora (*Generator Coordinate Method* - GCM). O GCM tem ampla aplicação na física nuclear [63] e reconhecimento para soluções aproximadas de problemas atômicos e moleculares [64, 65].

Mohallem *et al.* [7] apresentaram em 1986 uma formulação de Griffin-Hill-Wheeler das equações Hartree-Fock (GHW-HF), o método GCHF. Neste método as equações GHW-HF são resolvidas por meio de iteração. No método GCHF a parte radial do orbital  $i$ , de um elétron é dada por

$$\psi_i(1) = \int \phi_i(1, \alpha) f_i(\alpha) d\alpha, \quad i = 1, \dots, n, \quad (2.5.1)$$

onde  $\phi_i(1, \alpha)$ , são funções geradoras (orbitais STF ou GTF), que dependem da coordenada geradora  $\alpha$ ,  $f_i(\alpha)$  são funções peso desconhecidas e o índice 1 representa as coordenadas espaciais e de spin do elétron. Com as  $\psi_i$ , Equação (2.5.1), o determinante de Slater pode ser construído para função de onda multieletrônica

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = |\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\psi_2(3)\bar{\psi}_2(4) \dots \psi_n(2n-1)\bar{\psi}_n(2n)|. \quad (2.5.2)$$

A função de onda total é usada na construção do funcional da energia

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (2.5.3)$$

e a minimização do funcional da energia em relação às funções peso  $f_i$

$$\frac{\delta E(f_i)}{\delta f_i} = 0, \quad (2.5.4)$$

leva as equações de GHWHF

$$\int [F(\alpha, \beta) - \epsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (2.5.5)$$

onde  $\epsilon_i$  são autovalores para as energias orbitais HF,  $S(\alpha, \beta)$  e  $F(\alpha, \beta)$  são respectivamente o núcleo de recobrimento e de Fock, e são representados por

$$S(\alpha, \beta) = \langle \phi_i(1, \alpha) | \phi_i(1, \beta) \rangle \quad (2.5.6)$$

e

$$F(\alpha, \beta) = h(\alpha, \beta) + \sum_j^n [2J_j(\alpha, \beta) - K_j(\alpha, \beta)], \quad (2.5.7)$$

onde

$$\begin{bmatrix} h(\alpha, \beta) \\ J_j(\alpha, \beta) \\ K_j(\alpha, \beta) \end{bmatrix} = \left\langle \phi_i(1, \alpha) \left| \begin{array}{c} \hat{h}(1) \\ \hat{J}_j(1) \\ \hat{K}_j(1) \end{array} \right| \phi_i(1, \beta) \right\rangle. \quad (2.5.8)$$

A expressão explícita para núcleo de Coulomb,  $J_j(\alpha, \beta)$ , e de troca,  $K_j(\alpha, \beta)$ , são

$$J_j(\alpha, \beta) = \iint d\alpha' d\beta' f_j(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) \quad (2.5.9)$$

e

$$K_j(\alpha, \beta) = \iint d\alpha' d\beta' f_j(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') \quad (2.5.10)$$

com

$$V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') = \langle \phi_i(1, \alpha) \phi_j(2, \alpha') | r_{12}^{-1} | \phi_j(2, \beta') \phi_i(1, \beta) \rangle \quad (2.5.11)$$

e

$$V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') = \langle \phi_i(1, \alpha) \phi_j(2, \alpha') | r_{12}^{-1} | \phi_i(2, \beta) \phi_j(1, \beta') \rangle. \quad (2.5.12)$$

A Equação (2.5.5) é resolvida por um procedimento iterativo, começando com um  $f_i(\alpha)$  inicial [por exemplo,  $f_i(\alpha) = 0$  ou a solução da Equação (2.5.5) sem os termos de repulsão], com um critério numérico arbitrário para convergência. Em cada iteração as integrações são realizadas através de técnica de discretização integral (*Integral Discretization - ID*) [66], mantendo a representação contínua das equações de GWHF, ao contrário da discretização usual (Rayler-Ritz) que conduz às equações de Roothaan. Isto, além do refinamento formal, permite evitar a otimização de parâmetros não lineares  $\alpha$ . O procedimento simples é fazer uma malha de N pontos igualmente espaçados no espaço  $\alpha$ , o que proporciona uma boa descrição dos orbitais, enquanto que na discretização variacional os expoentes são obtidos em função da minimização da energia, assim os orbitais com maior importância para descrever a energia serão melhores descritos em detrimento dos outros. Em geral, uma troca de rótulos do espaço das coordenadas geradoras é feita [66]

$$\Omega = \frac{\ln \alpha}{A}, \quad A > 1, \quad (2.5.13)$$

onde  $\Omega$  se estende no intervalo  $[-\infty, +\infty]$  mas a função peso torna-se estreita e sujeita a discretização nesse novo espaço. O valor de A, um fator de escala, é 6,0 [67]. Mohallem *et al.* [7] propôs uma malha igualmente espaçada no novo intervalo.

A versão discretizada das equações GHW-HF torna

$$\sum_l^N [F(\alpha_k, \beta_l) - \epsilon_i S(\alpha_k, \beta_l)] f_i(\beta_l) = 0. \quad (2.5.14)$$

O  $J_j(\alpha_k, \beta_l)$  e  $K_j(\alpha_k, \beta_l)$  são discretizadas nos mesmos pontos, portanto:

$$J_j(\alpha_k, \beta_l) = \sum_m^N \sum_n^N f_j(\alpha'_m) f_j(\beta'_n) V(\alpha_k, \alpha'_m; \beta'_n, \beta_l) \quad (2.5.15)$$

e

$$K_j(\alpha_k, \beta_l) = \sum_m^N \sum_n^N f_j(\alpha'_m) f_j(\beta'_n) V(\alpha_k, \alpha'_m; \beta_l, \beta'_n). \quad (2.5.16)$$

A energia total é calculada por duas formas distintas

$$E = \sum_i^n (\epsilon_i + h_{ii}) \quad (2.5.17)$$

ou

$$E = \sum_i^n h_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.5.18)$$

com

$$h_{ii} = \sum_k^N \sum_l^N f_i(\alpha_k) f_i(\beta_l) h(\alpha_k, \beta_l) \quad (2.5.19)$$

e

$$\begin{bmatrix} J_{ij} \\ K_{ij} \end{bmatrix} = \sum_k^N \sum_l^N f_i(\alpha_k) f_i(\beta_l) \begin{bmatrix} J_j(\alpha_k, \beta_l) \\ K_j(\alpha_k, \beta_l) \end{bmatrix}. \quad (2.5.20)$$

e são obtidos resultados que coincidem em todos os algoritmos [7].

O valor médio de  $r$  para o orbital  $i$  é calculado a partir de

$$\langle r_i \rangle = \sum_k^N \sum_l^N f_i(\alpha_k) f_i(\beta_l) r_i(\alpha_k, \beta_l), \quad (2.5.21)$$

onde

$$r_i(\alpha, \beta) = \langle \phi_i(i, \alpha) | r_i | \phi_i(i, \beta) \rangle. \quad (2.5.22)$$

O método pode ser aplicado no átomo de He com orbital Gaussiano

$$\phi(r, \alpha) = \exp(-\alpha r^2), \quad (2.5.23)$$

com

$$S(\alpha, \beta) = \left[ \frac{\pi}{(\alpha + \beta)} \right]^{1,5} \quad (2.5.24)$$

e

$$h(\alpha, \beta) = \left[ \frac{3\pi^{1,5}\alpha\beta}{(\alpha + \beta)^{2,5}} \right] - \frac{(2\pi Z)}{(\alpha + \beta)}. \quad (2.5.25)$$

O potencial de Coulomb e troca são dados por

$$V(a, b; c, d) = \frac{2\pi^{2,5}}{[(a + d)(b + c)(a + b + c + d)^{0,5}]}. \quad (2.5.26)$$

O método GCHF tornou uma técnica poderosa na geração de bases de GTF e de STF para uso em cálculos atômicos e moleculares. O método GCHF foi testado com sucesso na geração de conjuntos de bases Gaussianas universal (*Universal Gaussian Basis Sets - UGBS*) [39, 40] e conjuntos de bases adaptadas (*Adapted Gaussian Basis Sets - AGBS*) [19, 68] para átomos leves e pesados. Além desses conjuntos, de Castro e Jorge [41] geraram uma UGBS para todos os átomos da tabela periódica com o método GCHF e Jorge e Martins em 1998 desenvolveram uma base universal do H até o Xe [38]. Da Silva

*et al.* aplicaram o método na construção de bases Universais do tipo Gaussiana e Slater para os átomos de H até Xe [69]. O método GC foi aplicado em 2012 por Angelotti para um formalismo HF não restrito [70].

## 2.5.2 Método coordenada geradora Hartree-Fock melhorado - IGCHF

O método coordenada geradora Hartree-Fock melhorado(IGCHF) [8] foi proposto como aperfeiçoamento do método GCHF. O IGCHF permite uso de três sequências de funções de bases para cada simetria, em vez de apenas uma sequência, na geração de conjuntos de bases com o método GCHF [7].

No método GCHF, as funções de um elétron são escolhidas como transformadas integrais [Equação (2.5.1)]. As equações de GHWHF são resolvidas pela discretização através da técnica chamada de discretização integral (ID) [66] o qual preserva a representação contínua (caráter integral) das funções de um elétron do método GC [6, 62]. Esta técnica é implementada através da troca do espaço de coordenada geradora, ou seja,

$$\Omega = \frac{\ln \alpha}{A}, \quad A > 1, \quad (2.5.27)$$

onde  $A$  é um parâmetro de escala determinado numericamente. O novo espaço de coordenada geradora  $\Omega$  é discretizado para cada simetria s, p, d e f na malha igualmente espaçada  $\{\Omega\}$  de modo que

$$\Omega_k = \Omega_{min} + (k - 1) \Delta\Omega, \quad k = 1, \dots, N. \quad (2.5.28)$$

Na Equação (2.5.28),  $N$  corresponde ao número de pontos de discretização definindo o tamanho do conjunto de bases,  $\Omega_{min}$  é o ponto inicial, e  $\Delta\Omega$  é o incremento. Então, o método GCHF original corresponde ao uso de apenas uma sequência numérica (Equação (2.5.28)) dos pontos igualmente espaçados  $\{\Omega\}$  para gerar conjunto de base Gaussiana simplesmente otimizados (*Single-Optimized Gaussian Basis Sets* - SOGBS).

Os resultados obtidos com as Equações (2.5.27) e (2.5.28) podem ser melhorados através da estrutura do método GCHF sem adição de funções de base (GTF no nosso caso), através de uma modificação simples que pode ser implementada nas energias atômicas HF. A melhora dos resultados é obtida usando duas ou três sequências com o mesmo número quântico principal. Isto permite a formação de diferentes distribuições para expoentes pequenos, intermediários e grandes.

Nesta nova aproximação, o novo espaço de coordenadas geradoras  $\Omega$  é discretizado para cada simetria s, p, d e f em três sequências aritméticas independentes

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, j, \\ \Omega'_{min} + (k-1)\Delta\Omega', & k = j+1, \dots, M, \\ \Omega''_{min} + (k-1)\Delta\Omega'', & k = M+1, \dots, N, \end{cases} \quad (2.5.29)$$

Dessa forma, quando o número de pontos de duas sequências é igual a zero, temos o método GCHF. Para um dado valor de  $N$ , o número de parâmetros para otimização agora para cada simetria quando é usada a Equação (2.5.29) é, respectivamente, duas e três vezes maior do que o método GCHF original. Quando o número de pontos de discretização de apenas uma simetria é nulo, temos somente duas sequências de pontos de discretização para cada simetria.

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, M, \\ \Omega'_{min} + (k-1)\Delta\Omega', & k = M+1, \dots, N. \end{cases} \quad (2.5.30)$$

Os conjuntos de bases Gaussianas gerados através das Equações (2.5.27) e (2.5.30) e das Equações (2.5.27) e (2.5.29) são chamados respectivamente de DOGBS (*Double-Optimized Gaussian Basis Sets*) e de TOGBS (*Triple-Optimized Gaussian Basis Sets*).

Quando as Equações (2.5.29) ou (2.5.30) são usadas, pontos de discretização  $\{\Omega_j\}$  não mais são igualmente espaçados, pois agora existem duas ou três sequências aritméticas, para gerar os expoentes das funções de base para cada simetria. Esta metodologia é chamada IGCHF e foi aplicada com sucesso para a geração de conjuntos de bases Gaussianas

para átomos da primeira fila [8], da segunda fila e íons [71] e na geração de uma série isoeletrônica dos átomos do He até Ne [72].

## 2.6 GCHF para sistemas moleculares

### 2.6.1 O método coordenada geradora Hartree-Fock para sistemas moleculares - MGCHF

O GCHF foi estendido para sistemas moleculares através do método MGCHF [9]. As equações resultantes são integradas numericamente através da discretização.

No método GCHF a função de um elétron é uma transformada integral dada pela Equação (2.5.1). As equações GWHF são resolvidas através da técnica de discretização integral.

Então, o conjunto de expoentes das bases é interpretado como uma malha de pontos de discretização integral. O intervalo de integração numérica é escolhido a partir da forma de  $f(\alpha)$  de modo a assegurar que a parte mais relevante do espaço da coordenada geradora seja coberta.

O formalismo GCHF pode ser estendido para sistemas moleculares. Escrevendo-se o  $i$ -ésimo orbital molecular (*molecular orbital* - MO) para o elétron  $\gamma$  como

$$\psi_i(\gamma) = \sum_n^N \sum_p^P \int f_{inp}(\varsigma_{np}) \phi_p(\varsigma_{np}, \mathbf{r}_\gamma - \mathbf{R}_n) d\varsigma_{np}. \quad (2.6.1)$$

Na Equação (2.6.1) o índice  $n$  refere-se aos  $N$  núcleos atômicos e  $p$  às  $P$  simetrias das funções atômicas ( $\phi_p$ ) s, p, d, ...;  $\mathbf{r}_\gamma$  é a coordenada do elétron  $\gamma$  e  $\mathbf{R}_n$  do núcleo  $n$ . Os índices para as coordenadas geradoras  $\varsigma_{np}$  na função de prova  $f_{inp}$  descrevem a possibilidade de coordenadas geradoras diferentes para diferentes espécies atômicas e simetria; no caso de núcleo igual ou base universal podemos escrever apenas  $\varsigma_p$ .

Para molécula de camada fechada de  $2I$  elétrons o valor esperado da energia é

$$E = 2 \sum_i^I h_{ii} + \sum_i^I \sum_j^I (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.6.2)$$

onde,

$$h_{ii} = \langle \psi_i(1) | h(1) | \psi_i(1) \rangle, \quad (2.6.3)$$

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_n \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_n|}, \quad (2.6.4)$$

$$J_{ij} = \langle \psi_i(1) | J_j(1) | \psi_i(1) \rangle, \quad (2.6.5)$$

$$J_i = \langle \psi_j(2) | r_{12}^{-1} | \psi_j(2) \rangle, \quad (2.6.6)$$

$$K_{ij} = \langle \psi_i(1) | K_j(1) | \psi_i(1) \rangle, \quad (2.6.7)$$

e

$$K_j(1) | \psi_i(1) \rangle = \langle \psi_j(2) | r_{12}^{-1} | \psi_j(2) \rangle | \psi_i(1) \rangle. \quad (2.6.8)$$

A variação de E em relação à função peso  $f_{inp}$  leva às equações moleculares de Griffin-Wheeler HF (GWHF), para um sistema com 2I elétrons

$$\sum_n^N \sum_p^P \int d\varsigma_{np} [F_{np,n'p'}(\varsigma_{np}, \varsigma_{n'p'}) - \epsilon_i S_{np,n'p'}(\varsigma_{np}, \varsigma_{n'p'})] f_{inp}(\varsigma_{np}) = 0, \quad (2.6.9)$$

$$i = 1, \dots, I,$$

onde os  $\epsilon_i$  são as energia orbital,

$$F_{np,n'p'}(\varsigma_{np}, \varsigma_{n'p'}) = \left\langle \phi_p(\varsigma_{np}, \mathbf{r}_\gamma - \mathbf{R}_n) \left| h(\gamma) + \sum_j^I [2J_j(\gamma) - K_j(\gamma)] \right| \phi_{p'}(\varsigma_{n'p'}, \mathbf{r}_\gamma - \mathbf{R}_{n'}) \right\rangle \quad (2.6.10)$$

e

$$S_{np,n'p'}(\varsigma_{np}, \varsigma_{n'p'}) = \langle \phi_p(\varsigma_{np}, \mathbf{r}_\gamma - \mathbf{R}_n) | \phi_{p'}(\varsigma_{n'p'}, \mathbf{r}_\gamma - \mathbf{R}_{n'}) \rangle. \quad (2.6.11)$$

A discretização da integração sobre as coordenadas geradoras na Equação (2.6.9) leva à

$$\sum_n^N \sum_p^P \sum_t^T [F_{np,n'p'}(\varsigma_{npt}, \varsigma_{n'p't'}) - \epsilon_i S_{np,n'p'}(\varsigma_{npt}, \varsigma_{n'p't'})] f_{inp}(\varsigma_{npt}) \Delta\varsigma_{npt} = 0, \quad (2.6.12)$$

onde  $\Delta\varsigma_{npt}$  é o tamanho do incremento e  $T$  é o número de pontos de discretização.

Deste modo o conjunto de integral da Equação (2.6.9) se torna um conjunto de equações lineares suscetíveis à solução por técnica padrão. Pode-se identificar a Equação (2.6.12) como combinação linear dos orbitais atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals - LCAO*) e reconhecer

$$C_{inpt} = \Delta\varsigma_{npt} f_{inp}(\varsigma_{npt}), \quad (2.6.13)$$

$$\psi_i^{(LCAO)}(\gamma, T) = \sum_n^N \sum_p^P \sum_t^T C_{inpt} \phi_p(\varsigma_{npt}; \mathbf{r}_\gamma - \mathbf{R}_n). \quad (2.6.14)$$

A interpretação mais geral para a Equação (2.6.12) é obtida pela troca  $\Delta\varsigma_{npt}$  por  $w_{npt}$ , o peso da quadratura  $T$  com abscissa  $\varsigma_{npt}$ . É importante enfatizar que uma vez tomado um conjunto arbitrário de abscissas (ou seja, expoentes), o LCAO produzirá automaticamente o peso encontrado que não tem intenção de minimizar o erro nos cálculos da função de onda (2.6.1), mas fazer a minimização do erro nos cálculos simultâneos das  $I$  integrais na Equação (2.6.9).

O coeficiente linear  $C_{inpt}$  pode ser considerado dependente funcionalmente de  $\varsigma_{npt}$  e dependente parametricamente da escolha de pontos discretos. Em casos mais gerais podem existir coeficientes diferentes para o mesmo  $\varsigma_{npt}$  no mesmo sistema se os pesos são diferentes.

A fim de estabelecer regras de integração simples foi introduzida uma troca de rótulos do espaço das coordenadas geradoras, de acordo com

$$\Omega = \frac{\ln \varsigma}{A}, \quad A > 1. \quad (2.6.15)$$

Uma malha de discretização igualmente espaçada  $\{\Omega_{npt}\}$  para a coordenada geradora  $\Omega$  é escolhida. Neste caso os coeficientes LCAO relacionam-se com as funções peso através de

$$C_{inpt} = A\Delta\Omega_{npt} \exp(A\Omega_{npt}) f_{inp}(\Omega_{npt}), \quad (2.6.16)$$

o menor valor ( $\Omega_{np}^{min}$ ) e o maior ( $\Omega_{np}^{max}$ ) para coordenada geradora são escolhidos para cada simetria, de modo a englobar o intervalo de integração adequado para  $f_{inp}$ . Os valores anteriores são relacionados por

$$\Omega_{np}^{max} = \Omega_{np}^{min} + (N_{np} - 1) \Delta\Omega_{np}, \quad (2.6.17)$$

onde  $N_{np}$  é o número de pontos de discretização para o átomo  $n$  e simetria  $p$ . O valor de  $N_{np}$  está relacionado com  $T$  na da Equação (2.6.12) através da equação:

$$T = \sum_n^N \sum_p^P N_{np}. \quad (2.6.18)$$

Na Equação (2.6.17),  $\Omega_{np}$  não requer o terceiro índice por causa da escolha de um tamanho único para cada intervalo de simetria em cada átomo.

Assim cada iteração de campo auto consistente (SCF) produz integrações que devem ser resolvidas numericamente através da discretização. Esta aproximação leva formalmente

às equações HF Roothaan [9], com a vantagem de permitir o uso dos códigos disponíveis. No entanto, pontos de discretização, expoentes, são escolhidos de modo a preservar todas as características do método coordenada geradora. Tecnicamente, este procedimento é implementado como segue: primeiro, um teste SCF é executado com uma malha de discretização arbitrária. Isto permite plotar funções peso  $f_{inp}$  a partir dos valores do resultado da expansão de coeficientes  $C_{inpt}$  através da Equação (2.6.16). A partir disso, valores para  $\Omega_{min}$  e  $\Omega_{max}$  podem ser adequadamente selecionados. Quando o número de pontos de discretização é alto,  $\Omega_{min}$  pode ser menor do que aparentemente seria necessário para acomodar estes pontos sem dependência linear [9]. O método MGCHF foi usado para gerar bases para as moléculas  $H_2$ ,  $LiH$  e  $Li_2$  [9], para calcular algumas propriedades de moléculas diatômica com 14 elétrons  $N_2$ ,  $CO$  e  $BF$  [31].

## 2.6.2 Método Coordenada geradora Hartree-Fock melhorado para sistemas moleculares - MIGCHF

Em 2000 o método IGCHF foi estendido para sistemas moleculares, através do método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado para sistemas moleculares (MIGCHF) [10].

O uso de expansão finita nas funções de base está no coração da teoria computacional da estrutura eletrônica molecular [73, 74]. A escolha do conjunto de base determina a função de onda a ser usada e em última análise, a precisão dos cálculos.

A aproximação usada para seleção do conjunto de bases vem do método GCHF. No método GCHF as funções de um elétron são transformada integral (Equação (2.5.1)). A aplicação do princípio variacional para calcular o valor esperado da energia construído com funções de um elétron leva as equações GWHF. As equações GWHF são resolvidas através de integração numérica. Isto é realizado preservando o caráter integral.

Para o orbital molecular a Equação (2.5.1) tem a forma explícita, dada pela Equação (2.6.1).

A variação do valor esperado da energia total em relação à função peso,  $f_{inp}$ , leva as equações moleculares GWHF (Equação (2.6.9)).

A Equação (2.6.9) é resolvida através da técnica da ID que leva a Equação (2.6.1) a

$$\psi_i(\gamma, T) = \sum_n \sum_p \sum_t f_{inp}(\alpha_{npt}) \phi_p(\alpha_{np}; \mathbf{r}_\gamma - \mathbf{R}_n) \Delta\alpha_{npt} \quad (2.6.19)$$

e, pode-se interpretar

$$C_{inpt} = \Delta\alpha_{npt} f_{inp}(\alpha_{npt}), \quad (2.6.20)$$

como combinação linear dos orbitais atômicos no orbital molecular. A fim de fazer integração numérica através da eficiente discretização, a troca de rótulo do espaço de coordenada geradora foi introduzida de acordo com a Equação (2.6.15). Então, o coeficiente que aparece na Equação (2.6.20) toma a forma

$$C_{inpt} = A\Delta\Omega_{npt} \exp(A\Omega_{npt}) f_{inp}(\Omega_{npt}), \quad (2.6.21)$$

O novo espaço de coordenada geradora,  $\Omega$ , é discretizado para cada simetria s, p, d, ... de cada átomo em uma malha de pontos igualmente espaçados (Equação (2.6.17)). Através da Equação (2.6.17) pode-se verificar que o método MGCHF original usa apenas uma sequência aritmética de pontos igualmente espaçados  $\{\Omega_{np}^{max}\}$  para gerar conjuntos de bases.

Os resultados obtidos com as Equações (2.6.15) e (2.6.17) podem ser melhorados através da estrutura do método MGCHF [9] sem adição de funções de base (GTF no nosso caso), para isto pode ser feito uma analogia com o método IGCHF [8] pela proposta de uma modificação simples que produz melhora nas funções de onda HF. A modificação consiste na introdução de três sequências de pontos de discretização (quando necessário) com o mesmo número quântico principal. Isto permite distribuições diferentes para expoentes pequenos, intermediários e grandes de GTF serem encontrados.

Nesta nova aproximação o espaço das coordenadas geradoras,  $\Omega$ , é discretizado a cada simetria s, p, d, f, ... em três sequências aritméticas independentes

$$\Omega_{np}^k = \begin{cases} \Omega_{np}^{min} + (k-1)\Delta\Omega_{np}, & k = 1, \dots, K_{np} \\ \Omega'_{np}{}^{min} + (k-1)\Delta\Omega'_{np}, & k = K_{np} + 1, \dots, M_{np} \\ \Omega''_{np}{}^{min} + (k-1)\Delta\Omega''_{np}, & k = M_{np} + 1, \dots, N_{np}. \end{cases} \quad (2.6.22)$$

Para um dado valor de  $N_{np}$ , o número de parâmetro a ser otimizado para cada simetria de cada átomo é três vezes maior que o método MGCHF original (ver Equação (2.6.17)).

A Equação (2.6.22), não há mais os pontos igualmente espaçados  $\{\Omega_{np}^{max}\}$ , como ocorrem na Equação (2.6.17), pois são três sequências aritméticas usadas para gerar os expoentes das funções de base para cada simetria de cada átomo.

Em cada iteração SCF o procedimento de integração é implementado numericamente. Esta abordagem leva formalmente as equações Roothaan-HF (RHF), com a vantagem de permitir o uso dos códigos RHF disponível. No entanto, os pontos de discretização (expoentes) são escolhidos para preservar o caráter integral das equações de GWHF moleculares (Equação (2.6.9)).

O método MGCHF foi usado para gerar bases para as moléculas diatômicas com 14 elétrons  $N_2$ ,  $BF$  e  $CO$  [45] e  $N_2$ ,  $BF$ ,  $CO$ ,  $NO^+$  e  $CN^-$  [32], para as moléculas de  $H_2O$  [33],  $CO_2$  [34] e  $CS$  [35].

## 2.7 Método Monte Carlo

Em 1945 as técnicas de amostragem estatística estavam em desuso devido aos longo e tediosos cálculos. Com o desenvolvimento do ENIAC (primeiro computador) e das aplicações de Stanislaw Ulam, as técnicas estatísticas foram ressuscitadas, Stan discutiu a ideia com John von Neumann. Assim foi desencadeada a centelha que levou ao método de Monte Carlo. O nome do método Monte Carlo foi sugerido por Metropolis [12]. O Método Monte Carlo é usado para simulação de sistema de muitas partículas introduzindo uma dinâmica artificial baseada em números aleatórios [56]. São três os tipos principais da simulação Monte Carlo: (i) Monte Carlo Direto, os números aleatórios são usados para modelar os efeitos de processos complicados [56]. Um exemplo é o modelo complicado

de tráfego onde o comportamento dos carros é estimado por números aleatórios. (ii) A integração Monte Carlo, é o método para calcular integrais usando número aleatório [56]. (iii) O método Monte Carlo Metropolis na qual uma sequência de distribuições de um sistema é com a cadeia de Markov [56].

### 2.7.1 *Simulated Annealing*

A ideia fundamental do método *simulated annealing* [75] é a existência de um parâmetro de mudança de escala, chamado temperatura. O método *simulated annealing* consiste em primeiro "*fundir*" o sistema a ser otimizado em uma temperatura elevada eficaz, depois a temperatura é reduzida lentamente para que o sistema "congele" e não mais seja alterado. Em cada passo da simulação a temperatura deve ser mantida por um tempo suficiente para o sistema chegar ao equilíbrio. Este procedimento difere do algoritmo de Metropolis, pois possibilita fuga dos extremos locais do espaço de configurações, uma vez que transições são permitidos para qualquer temperatura diferente de zero [76].

*Annealing* é um processo físico, para a obtenção de estados de baixa energia de um sólido em um banho quente. O procedimento é feito através de dois passos: (i) A temperatura do banho quente é aumentada para um valor máximo no qual o sólido funde (ii) diminui-se lentamente a temperatura do banho quente até que as partículas se organizem tendendo para o estado fundamental do sólido. Na fase líquida todas as partículas do sólido se organizam aleatoriamente. No estado fundamental as partículas estão dispostas numa estrutura altamente organizada e a energia do sistema tende a um mínimo. O estado fundamental do sólido é obtido somente se a temperatura máxima for suficientemente alta e o resfriamento suficientemente lento. Caso contrário, o sólido poderá ser congelado em algum estado meta-estável diferente do estado fundamental [77].

O algoritmo de otimização baseado na simulação de um processo físico *de annealing* foi proposto por Kirkpatrick *et al.* [76], em 1983, para encontrar soluções ideais de problemas relacionados a projeto computacional. O algoritmo *Simulated Annealing*, SA, para resolver o problema conhecido do caixeiro viajante foi proposto independentemente por Cerny [78],

em 1985.

Seja  $S$  um conjunto e uma função real  $f : S \rightarrow \mathbb{R}$ , chamada função custo, a ser minimizada. SA é formulado como um algoritmo de busca cujo objetivo é encontrar uma solução com menor valor entre um número potencialmente grande de soluções possíveis para  $S$ . Para isto assume uma analogia entre um sistema físico de muitas partículas e um problema de otimização baseado nas seguintes equivalências: soluções de um problema de otimização são equivalentes aos estados de um sistema físico e os custos das soluções é equivalente à energia de um estado. Baseado nesta correspondência o SA foi implementado usando o algoritmo de Metropolis [13, 79]. O SA pode ser visto como uma iteração de algoritmos Metropolis calculando valores decrescentes de temperatura. A ideia básica é a utilização de uma busca aleatória em termos de uma cadeia de Markov, que não aceita somente mudanças que melhorem a função custo para o problema, mas também mantém algumas alterações que não são ideais. Entretanto algumas modificações que aumentam o valor da função custo também serão aceitas com uma determinada probabilidade.

Formalmente o SA pode ser descrito como se segue. Para cada solução  $x$  em  $S$ , considere que existe um subconjunto  $V(x)$  de  $S$ , chamado de vizinhança de  $x$ . Para uma temperatura fixa  $T$ , supor que a solução atual é  $x$ . Um mecanismo específico é aplicado para gerar aleatoriamente um candidato solução  $y$  em  $V(x)$ . A nova solução  $y$  é aceita no lugar de  $x$  aplicando a seguinte probabilidade:

$$Pr(x \rightarrow y) = \begin{cases} 1 & \text{se } f(y) \leq f(x) \\ \exp(\Delta f/T) & \text{se } f(y) > f(x) \end{cases} \quad (2.7.1)$$

onde  $\Delta f = f(x) - f(y)$  e  $T$  é a temperatura atual. O algoritmo continua selecionando e testando novas soluções e define as suas soluções atuais desta forma. Depois a temperatura é reduzida e o processo é repetido. Inicialmente, a temperaturas elevadas, a solução menos favorável será aceita com alta probabilidade. Esta característica significa que o algoritmo SA, ao contrário de algoritmos de busca local, pode escapar de mínimos locais. Em temperaturas muito baixas, uma solução menos favorável será aceita com

baixa probabilidade, e SA torna-se mais como um algoritmo ganancioso. O SA termina quando a temperatura é muito baixa (quase zero). Se este resfriamento é feito de forma suficientemente lenta, o algoritmo tem uma alta probabilidade de obter uma solução global ideal. Os leitores interessados em detalhes técnicos relacionados com a convergência assintótica do algoritmo SA podem consultar a referência [77].

Neste trabalho usamos o algoritmo SA (ver apêndice) que otimiza funções de bases no ambiente molecular para gerar bases gaussianas de tamanhos diversos para um conjunto de moléculas formadas por dois ou três átomos.

O algoritmo de otimização baseado na simulação do processo de resfriamento físico foi originalmente proposto para encontrar as melhores soluções de problemas relacionados com projetos computacionais [76]. A metodologia desenvolvida neste trabalho o SA foi combinado com os métodos MP2 e HF para minimizar a energia total. A eficácia do algoritmo SA depende do protocolo de resfriamento utilizado no processo de otimização. Se o resfriamento é realizado de maneira suficientemente lenta, o algoritmo tem uma probabilidade elevada de obter uma solução global ideal. A metodologia desenvolvida neste trabalho para o protocolo de resfriamento permite controlar o número de passos de otimização. O protocolo de resfriamento é baseada na seguinte equação paramétrica para temperatura (ver 2.7.1)

$$T_{np} = \frac{a}{\ln(bn + c)} \quad (2.7.2)$$

onde  $a$ ,  $b$ , e  $c$  são constantes reais, ajustado pelo usuário, e  $n$  é o contador de iteração. Começamos o algoritmo SA com um valor de alta temperatura (1200 K) e o valor final da temperatura de 20 K. Para melhorar a eficácia do algoritmo SA, foi utilizada uma distribuição Gaussiana com a redução do coeficiente de variação para gerar aleatoriamente novas possíveis soluções candidatas no espaço de busca. Neste trabalho o conjunto  $S$  é representado por expoentes, para o expoente  $x$  sua respectiva energia será dada por  $f(x)$ . A nova solução de  $y$  (vizinha de  $x$ ) será aceita com uma probabilidade de acordo com a Equação (2.7.1), esta probabilidade depende de  $f(x)$  e  $f(y)$ . Em todas as iterações

os algoritmo SA, a técnica LCAO foi usada para construir a função de onda molecular e cálculos de energia moleculares foram realizados com o método MP2, disponível no programa Gaussian 09 [80].

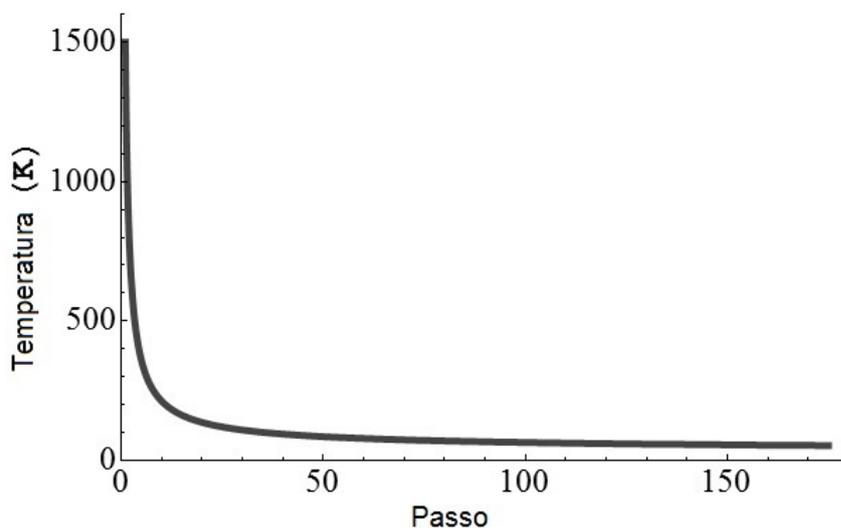


Figura 2.1: Protocolo adaptativo usado no algoritmo SA

## 2.8 Teoria do Funcional Densidade

Os métodos *ab initio* partem da aproximação HF, nestes métodos as equações HF são resolvidas para obter spin-orbitais, que por sua vez são usados para construir funções de estado. Apesar de serem amplamente usados pelos químicos quânticos, eles tem limitações, em particular, a dificuldade computacional para realizar cálculos precisos com conjuntos de bases grandes para moléculas contendo muitos átomos.

A teoria do funcional da densidade (*Density functional theory*, DFT) surgiu como uma alternativa a métodos de estrutura eletrônica molecular convencional. Em contraste a métodos *ab initio*, que usam funções de estado, a DFT usa o conceito de densidade de probabilidade eletrônica. Como a DFT, geralmente, demanda menos tempo computacional que outros métodos que consideram correlação eletrônica, como CI (*Configuration Interaction*) e MP2, esta se mostra mais eficiente quando usada para fazer cálculos em moléculas de cem ou mais átomos. A DFT conduz a resultados que frequentemente estão em melhor concordância com o experimento do que cálculos HF.

A ideia básica da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade de probabilidade eletrônica total,  $\rho$  [81]. Para um sistema de  $n$  elétrons,  $\rho(\mathbf{r})$  denota a densidade eletrônica total em um ponto  $\mathbf{r}$  do espaço. A energia eletrônica  $E$  é dita ser um funcional da densidade eletrônica, representada como  $E[\rho]$ , no sentido que para uma dada função  $\rho(\mathbf{r})$  existe uma única energia correspondente.

### 2.8.1 Funcional híbrido

Um funcional híbrido mistura o funcional de energia de troca com os funcionais de troca e correlação de gradiente generalizado. Por exemplo, o funcional híbrido B3LYP (onde o 3 indica um funcional de três parâmetros) [82] é definido por

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{exato} + a_x E_x^B + (1 - a_c) E_C^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (2.8.1)$$

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

$$E_x \equiv -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \right\rangle \quad (2.8.2)$$

$E_c^{VWN}$  representa o funcional energia de correlação dado por Vosko, Wilk e Nusair [83], onde os valores dos parâmetros  $a_0 = 0,20$ ,  $a_x = 0,72$  e  $a_c = 0,81$ , foram ajustados de modo a darem boas energias de atomização molecular experimental e

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho^\sigma)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] d\mathbf{r} \quad (2.8.3)$$

## 2.9 Interação de Configurações

A aproximação de Hartree-Fock é a base da teoria orbital molecular, apesar das interações entre os elétrons serem consideradas através do campo médio, não se levam em conta as

interações instantâneas entre eles. A energia de correlação,  $E_{corr}$  é definida através da diferença entre a energia exata não-relativística ( $\varepsilon_0$ ) e a energia de Hartree-Fock ( $E_0$ ), portanto

$$E_{corr} = \varepsilon_0 - E_0 \quad (2.9.1)$$

Uma das maneiras de se fazer correções sobre a função de onda Hartree-Fock é adicionando contribuições associadas aos estados excitados do sistema, chamado de interação de configurações (CI). O método de correlação eletrônica CI está fundamentado no princípio variacional, análogo ao método de HF. A função de onda inicial é escrita como uma combinação linear de determinantes cujos coeficientes da expansão são determinados exigindo a minimização da energia, ou pelo menos uma energia estacionária. Para uma base atômica, esses determinantes podem ser gerados com todas as possíveis excitações de elétrons de um ou mais orbitais ocupados para os orbitais virtuais gerados por essa base. Dessa forma, foi desenvolvido uma nomenclatura para expressar o grau de excitação dos elétrons, por exemplo, CISD (*Configuration Interaction including Single and Double electronic excitations*) para a função de onda gerada com excitações simples e duplas a partir do determinante Hartree-Fock. O tamanho dessa expansão depende do tamanho da base atômica. [59]

## 2.10 Coupled Cluster

O método de Coupled Cluster (CC) foi introduzido por Coester e Kümmel [84, 85] para tratar de partículas interagentes. O método CC é muito eficaz na obtenção da energia de correlação eletrônica. A equação fundamental do método CC é

$$\psi = e^{\hat{T}}\Phi_0 \quad (2.10.1)$$

onde  $\psi$  é a função de onda eletrônica molecular não relativística do estado fundamental,  $\Phi_0$  é a função de onda HF do estado fundamental normalizada e o operador de cluster

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots + \hat{T}_n \quad (2.10.2)$$

é definido de tal maneira que ele cria excitações independentes de uma partícula. O operador de excitação de uma partícula  $\hat{T}_1$  e o operador de excitação de duas partículas  $\hat{T}_2$  se definem como

$$T_1\Phi_0 \equiv \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n c_i^a \Phi_i^a \quad (2.10.3)$$

e

$$T_2\Phi_0 \equiv \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (2.10.4)$$

e assim por diante, de forma que obtém-se configurações simplesmente, duplamente excitadas, etc. Os coeficientes  $c_i^a$  e  $c_{ij}^{ab}$  são reais e chamados de amplitudes de cluster.

# Capítulo 3

## Funções de bases e Bases

### 3.1 Introdução

A precisão de grande parte dos cálculos atômicos e moleculares da atualidade depende direta ou indiretamente da escolha apropriada de algum conjunto de bases. Diversos tipos de funções de bases são usadas no método Hartree-Fock-Roothan para cálculos atômicos e moleculares. As funções tipo Slater são utilizadas com sucesso em cálculos atômicos [86]. Boys [87] propôs o uso de funções tipo Gaussianas em cálculos moleculares, para facilitar a resolução de integrais envolvendo mais de um núcleo.

Os conjuntos de bases adaptadas são formados por bases específicas para cada átomo. Também pode ser escolhido um conjunto único de expoentes para representar um conjunto de átomos, nesse caso é chamado de conjunto de bases universal.

Com a evolução dos computadores, conjuntos de bases Gaussianas cada vez maiores e/ou mais precisos foram surgindo para aplicação em cálculos *ab initio* atômicos e moleculares. Conjuntos de bases universais com aplicações moleculares de alta precisão requerem o uso de computação de alta performance e algoritmos adequados.

Cade e Huo [88] mostraram que é mais vantajoso adicionar funções extras à base ao invés de otimizar os expoentes das funções existentes para obtenção de melhores resultados de propriedades físicas e químicas de átomos e moléculas. Usando esse fato, em

1973 Ruedenberg *et al.* [89] propuseram o uso de um conjunto de base igualmente temperada (*even-tempered*) para realização de cálculos *ab initio* atômicos e moleculares. O esquema igualmente temperado foi proposto em 1979 por Schmidt e Ruedenberg [90] para estender sistematicamente conjuntos de bases Gaussianas. Este esquema foi amplamente utilizado para desenvolver conjuntos de bases precisos. Moncrieff e Wilson usaram a fórmula igualmente temperada para gerar conjuntos de bases Gaussianas para alguns sistemas diatômicos e triatômicos [47, 91, 48].

Em 1953 surgiu o método GC com Hill e Wheeler [6] com o objetivo de relacionar o movimento coletivo de núcleos atômicos com o movimento de suas partículas individuais. Griffin e Wheeler [62] apresentaram uma formulação variacional para esse método. Com a analogia feita por Wong [92] (1970) entre o método GC e a equação de Schrödinger em um espaço truncado o método GC tornou-se efetivamente aplicável. Com um procedimento semelhante ao do método GC, Mohallem *et al.* [7] em 1986 desenvolveram o método GCHF para geração de bases atômicas.

Quando bases precisas são otimizadas em ambiente atômico as distorções que aparecem nas ligações químicas podem ser representadas com a inclusão de funções de polarização. A inclusão de funções difusas faz-se necessária para sistemas no qual existam cargas eletrônicas distribuídas em regiões mais afastadas do núcleo. Para bases geradas em ambiente molecular específico as adaptações aparecem como uma consequência natural. O custo computacional associado à otimização em átomos é menor, em geral, que o custo da otimização em moléculas, portanto é desejada uma metodologia de otimização mais eficiente quando optamos por otimização em ambiente molecular.

Neste trabalho foi escolhida uma sequência única de expoentes para compor as funções Gaussianas dos átomos H até Xe constituindo um conjunto de bases universal. Também foram desenvolvidas bases adaptadas para alguns sistemas moleculares simples que chamamos de bases híbridas cuja otimização ocorreu parte no ambiente atômico e parte no ambiente molecular. Finalmente bases adaptadas correlacionadas para alguns sistemas moleculares foram geradas completamente no ambiente molecular. Nas próximas seções serão abordadas bases universais e bases adaptadas geradas em ambiente atômico e em

ambiente molecular.

## 3.2 Funções de base

### 3.2.1 Funções Tipo Slater

A função tipo Slater pode ser escrita como [93]:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} \exp[-\zeta r], \quad (3.2.1)$$

onde  $N$  é uma constante de normalização,  $Y_{l,m}$  são as funções harmônicas esféricas e  $\zeta = \frac{Z-W}{n}$  é uma constante. O termo  $Z - W$  representa a carga nuclear efetiva, onde  $W$  é uma constante de blindagem. Os expoentes  $\zeta$  são números positivos e determinam as características das funções. Para  $\zeta > 1$  tem-se uma representação aproximada dos orbitais mais contraídos, que são os orbitais nos quais a distribuição de densidade de probabilidade se encontra mais concentrada próximo do núcleo. Embora a parte exponencial das STFs represente bem a dependência da distância entre núcleo e elétron para o átomo de hidrogênio, elas não têm nenhum nó radial, estes são introduzidos fazendo-se combinações lineares de STFs. A dependência exponencial garante uma rápida convergência com o aumento do número de funções, contudo, o cálculo de integrais de dois elétrons de três e quatro centros não pode ser feita analiticamente [93]. Dessa forma, o uso de STFs é apropriado para o cálculo de propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos e diatômicos (permitindo atingir-se alta precisão nos cálculos) e em métodos semiempíricos onde as integrais de três e quatro centros são desprezadas.

### 3.2.2 Funções Tipo Gaussiana

Com a finalidade de simplificar os cálculos computacionais de integrais multicêntricas, Boys [87] propôs o uso de GTFs ao invés de STFs na expansão linear das funções de um elétron. Elas podem ser escritas em termos de coordenadas polares na forma [93]:

$$\chi_{\varsigma,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2(n-1)} \exp[-\varsigma r^2], \quad (3.2.2)$$

ou em termos de coordenadas cartesianas na forma

$$\chi_{\varsigma,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z} \exp[-\varsigma r^2], \quad (3.2.3)$$

onde a soma de  $l_x$ ,  $l_y$  e  $l_z$  determina a simetria orbital. Há uma diferença sutil entre as duas formas apresentadas acima, por exemplo, uma GTF tipo d escrita em termos das funções harmônicas esféricas tem cinco componentes ( $Y_{2,2}$ ,  $Y_{2,1}$ ,  $Y_{2,0}$ ,  $Y_{2,-1}$  e  $Y_{2,-2}$ ), enquanto temos seis componentes em coordenadas cartesianas ( $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ,  $xy$ ,  $xz$  e  $yz$ ) que podem ser transformadas em cinco funções esféricas d e uma função adicional s ( $x^2 + y^2 + z^2$ ). Programas modernos para cálculo de integrais de dois elétrons fazem uso de Coordenadas Cartesianas, gerando funções esféricas d puras pela transformação das seis componentes Cartesianas em cinco funções esféricas. Quando somente uma função d por átomo está presente, a economia pela remoção da função s extra é pequena, mas se muitas funções d e/ou funções de momento angular mais alto (f, g, h, etc.) estiverem presentes, a economia pode ser significativa. Além disso, o uso de apenas componentes esféricas reduz o problema de dependência linear para conjuntos de base grandes. Considerando-se a aproximação de núcleo puntiforme, o uso de GTFs em comparação ao uso STF's leva a prejuízos em dois aspectos: i) No núcleo, as GTFs têm derivada zero, em contraste as STF's que têm um "bico" (derivada descontínua) e, uma vez que a energia potencial de atração núcleo-elétron vai para infinito no núcleo, isso está de acordo com o comportamento apropriado na região do núcleo. ii) As GTFs caem mais rapidamente para pontos afastados do núcleo do que as STF's e, dessa forma, a parte mais afastada da função de onda em relação ao núcleo é representada em menos detalhes pelas GTFs. Por esses motivos, deve-se usar mais GTFs do que STF's para obtenção da mesma precisão nos cálculos. Devemos lembrar que o número de integrais de dois elétrons é proporcional à quarta potência do número de funções de base, contudo, o uso de GTFs é preferível em relação ao uso de STF, devido à maior rapidez nos cálculos das integrais multicêntricas. A principal vantagem

no uso de GTFs é que o produto de duas funções gaussianas centradas em dois pontos diferentes é equivalente a uma única gaussiana centrada em um terceiro ponto, entre eles. Assim, todas as integrais de repulsão de três e quatro centros de dois elétrons podem ser reduzidas a integrais de dois centros (permitindo uma maior facilidade na realização de cálculos moleculares). Verifica-se também que o número de GTFs é significativamente reduzido quando se consideram núcleos finitos ao invés de núcleos puntiformes [94]. Devido à eficiência computacional atingida com o uso das GTFs, elas são preferidas e largamente utilizadas como funções de base nos cálculos de estrutura eletrônica.

### 3.3 Base universal

Uma das dificuldades para o cálculo da estrutura eletrônica de moléculas surgiu devido ao uso de bases diferentes para cada átomo de uma dada molécula. Silver e Nieuwpoort perceberam que ocorreria uma economia de custos para os cálculos moleculares se uma mesma base fosse utilizada em todos os átomos. A partir destas considerações Silver e Nieuwpoort [37] apresentaram o conceito de base universal.

Para melhorar a precisão dos cálculos teóricos envolvendo bases, geralmente acrescentam-se funções a cada base ou utilizam-se bases mais extensas. Em geral, durante o processo de otimização variacional das bases Gaussianas observa-se que, à medida que a base torna-se mais extensa a otimização das funções de base apresenta menor importância. Dessa forma, para bases moderadamente grandes, um conjunto de expoentes único pode ser escolhido para compor as funções de bases Gaussianas de átomos diferentes sem grande perda de precisão em cálculos moleculares. A escolha de um conjunto de bases único permite a transferência de integrais de um cálculo molecular para outro [95], sendo essa a principal vantagem das bases universais. Os primeiros conjuntos de base universal foram feitos por Silver *et al.* [95, 37, 96] e as aplicações de conjuntos de bases universal para sistemas moleculares iniciaram com Cooper e Wilson [42, 43]. Devido à importância energética do caroço boa parte das funções de base são usadas para descrever essas regiões, que não sofrem grandes distorções em ligações químicas. Uma maneira de reduzir o número dessas

funções é trocar os orbitais atômicos de caroço por um pseudo potencial [97]. Outra forma é usar um esquema de contração nas bases atômicas de forma que as funções contraídas sejam aquelas que descrevam os orbitais mais internos, deixando funções primitivas para descrever os orbitais de valência. Destacamos que, em geral, bases universais não possuem funções de polarização e difusas específicas, que são importantes para cálculos de propriedades moleculares para descreverem possíveis distorções dos orbitais mais externos que ocorrem em ligações químicas. Uma alternativa para descrever essas distorções seria a inclusão de funções centradas no centro da ligação, como o usado na base universal de Moncrieff e Wilson [98], aperfeiçoando a descrição dos orbitais moleculares. Outra alternativa (usada neste trabalho) é a escolha de funções de polarização e difusas constituídas com expoentes extraídos do próprio conjunto de expoentes usado na construção do UGBS.

### 3.3.1 Base universal atômica

Pode-se encontrar na literatura diversos métodos para gerar conjuntos de bases universal atômicas. Como exemplo, pode ser citado o conjunto de bases de funções tipo Slater de Silver e Nieuwpoort [37] gerados a partir da fórmula igualmente temperada.

O método GCHF [7] surge como um dos formalismos mais flexíveis na construção de conjunto de base universal. A técnica de discretização integral proposta no método GCHF permite a geração de conjuntos de bases universal capazes de descrever com boa precisão a energia total HF para um grande número de átomos. Na técnica ID, a escolha de pontos de discretização determina o número de expoentes das funções de base, e o procedimento complicado da otimização variacional de expoentes orbitais é evitado. Como exemplo de conjuntos de base universal gerados através do método GCHF podemos citar o conjunto de Jorge *et al.* [39], um conjunto de bases Gaussianas universal que descreve átomos pesados do Ce até Lr; o conjunto de bases Gaussianas universal de Jorge *et al.* [40] envolvendo os átomos do H até La; o conjunto de bases Gaussianas universal de Castro e Jorge [41] para H até Lr; o conjunto de bases de Slater universal de Jorge e Martins [38] para átomos H até Xe.

O método coordenada geradora Dirac-Fock (*Generator Coordinate Dirac-Fock* - GCDF) [16, 17] foi usado para gerar conjuntos de bases universais de alta precisão com correção relativística para átomos. Jorge e da Silva [16] aplicaram o método GCDF para gerar um conjunto de bases Gaussianas universal para átomos de camada fechada entre o Zn e No. Jorge e da Silva [17] incluíram o termo de Breit no método GCDF e geraram o novo conjunto de base Gaussianas universal para os átomos de camada fechada Zn até No. Em 1997 Jorge e da Silva [49] utilizaram o método GCDF para gerar um conjunto de bases Gaussianas universal para átomos do He até Ca. Estes conjuntos podem ser usados em cálculos relativísticos atômicos e moleculares.

Um dos objetivos deste trabalho é gerar um Conjunto de Bases Gaussianas Universal de tamanho pequeno para átomos de H até Ar, com inclusão funções de polarização e difusas, e com escolha de um esquema de contração apropriado, de forma que esse UGBS seja viável, do ponto de vista computacional, para cálculos de propriedades de sistemas moleculares diversos.

### 3.3.2 Base universal molecular

Em 1982 Cooper e Wilson [42] apresentaram um conjunto de bases universal constituído por nove funções 1s, seis funções 2p e três funções 3d em cada átomo deste conjunto foi usado para calcular a energia total e constante de acoplamento spin-órbita das moléculas OH, CH, LiO e os íons moleculares  $\text{HeNe}^+$ ,  $\text{BH}^+$ ,  $\text{CO}^+$ . Cooper e Wilson [43] geraram em 1983 conjuntos de funções tipo exponencial para íons moleculares negativos  $\text{CH}^-$  e  $\text{OH}^-$ , mostrando ser necessária a inclusão de funções difusas em conjuntos de espécies neutras a fim de proporcionar uma descrição satisfatória do correspondente ânion. Moncrieff e Wilson [44] apresentaram um conjunto de bases universal Gaussianas para as moléculas  $\text{N}_2$ , CO e BF e o íon de  $\text{NO}^+$ , gerado a partir da molécula  $\text{N}_2$ , através da fórmula bem temperada.

Em cálculos moleculares que empregam conjuntos de bases universais compostas por GTFs de mesmos expoentes, em geral, estão centradas em átomos distintos da molécula, inde-

pendente da carga nuclear. Quando usam-se conjuntos de bases moleculares universais, surgem propriedades simétricas adicionais que não ocorrem quando um conjunto de bases adaptadas é usado. Entretanto um conjunto de base universal não é o melhor conjunto de base para cada átomo (ou molecular) específico, embora seja em geral mais flexível que conjuntos de bases adaptadas e permita a transferência de integrais de um cálculo para outro.

## 3.4 Base adaptada

### 3.4.1 Base adaptada gerada em ambiente atômico

Conjuntos de bases adaptadas são conjuntos de bases específicas para cada átomo. Diversos métodos podem ser usados para geração de bases adaptadas atômicas ou moleculares. Para reduzir sistematicamente o erro de truncamento do conjunto de bases, Dunning e colaboradores [28, 29, 30] introduziram conjuntos de bases de correlação consistente com valência polarizada (cc-pVXZ,  $X = D, T, Q$  e 5) e aumentada cc-pVXZ (aug-cc-pVXZ,  $X = D, T, Q$  e 5) como conjuntos de bases hierárquicos. Conjuntos de bases hierárquicas de conjuntos de bases com contração segmentada mais funções de polarização (XZP,  $X = D, T, Q$  e 5) e aumentada com funções difusas (AXZP,  $X = D, T, Q$  e 5) foram desenvolvidos por Jorge e colaboradores [22, 50, 51, 52, 53]. A sequência hierárquica de conjuntos de bases pode ser usada para estudar o limite do conjunto de bases completo [99].

Uma alternativa para gerar bases Gaussianas surgiu com o método GCHF [7]. Jorge *et al.* [19] desenvolveram um conjunto de bases Gaussianas para os átomos do Césio até Laurêncio. De Castro e Jorge [20] apresentaram um conjunto de bases Gaussianas para os átomos entre o Lítio e Xenônio. Este método foi usado também para gerar íons do conjunto de base Gaussiana para os cátions entre  $\text{He}^+$  e  $\text{Xe}^+$  e os ânions do  $\text{H}^-$  até  $\text{I}^-$  [21]. Este método foi empregado por Custodio [26] para gerar um conjunto de bases Gaussianas para sistemas atômicos com dois e quatro elétrons e a molécula de  $\text{H}_2$ . Treu *et al.* [27] construíram conjuntos de bases Gaussianas de contração segmentada para o enxofre e

para a platina [100].

Dunning [28] desenvolveu conjuntos de bases Gaussianas com expoentes dados pela expansão igualmente temperada para o hidrogênio e todos os átomos entre o B e o Ne. Cálculos atômicos do oxigênio conduziram ao conceito de conjunto de base de correlação consistente. O nome correlação consistente refere às funções, que contribuem com quantidades semelhantes para a energia de correlação, incluídas no mesmo estágio, independente do tipo de função. Os conjuntos (sp) [28] para H e B-Ne foram obtidos a partir de cálculos atômicos HF, enquanto que conjuntos de polarização (d, f, g,...) foram determinados a partir de cálculos atômicos correlacionados. Os conjuntos de Dunning [28] foram denominados de conjunto de correlação consistente de valência polarizada de qualidade dupla zeta (*Correlation Consistent Polarized Valence Double Zeta* - cc-pVDZ), tripla zeta (cc-pVTZ) e quádrupla zeta (cc-pVQZ). Esses conjuntos são contraídos através da contração geral [101], os tamanhos dos conjuntos para átomos da primeira fila são (9s4p1d)/[3s2p1d], (10s5p2d1f)/[4s3p2d1f] e (12s6p3d2f1g)/[5s4p3d2f1g] para cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ respectivamente. Kendall *et al.* [29] aumentaram os conjuntos de bases de correlação consistente com funções que descrevem o caráter mais difuso de anion atômico para prever de modo preciso as afinidades eletrônicas do H, B, C, O e F. Os conjuntos de bases aumentados de correlação consistente de valência polarizada dupla zeta, tripla zeta e quádrupla zeta obtidos deste modo têm 23, 46 e 80 funções de bases, respectivamente; os conjuntos de bases são referidos como aug-cc-pVDZ (*Augmented cc-pVDZ*), -pVTZ e -pVQZ, respectivamente. Os conjuntos de bases aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ, possuem os seguintes tamanhos para átomos da primeira fila, (10s5p2d)/[4s3p2d], (11s6p3d2f)/[5s4p3d2f] e (13s7p4d3f2g)/[6s5p4d3f2g]), respectivamente. Woon e Dunning [30] determinaram os conjuntos de bases de correlação consistente e os tamanhos das bases dupla zeta (12s8p1d)/[4s3p1d], tripla zeta (15s9p2d1f)/[5s4p2d1f] e quádrupla zeta (16s11p3d2f1g)/[6s5p3d2f1g] para átomos da segunda fila do Al até Ar e estes conjuntos foram aumentados para melhor descrever a afinidade eletrônica e propriedades moleculares. Nesses conjuntos funções s e p foram obtidas pela otimização da energia HF do ânion, enquanto cada função de polarização adicional de cada simetria presente

no conjunto padrão foi otimizada para a energia HF+1+2 do ânion [30]. Os tamanhos dos conjuntos de bases aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ são, respectivamente, (13s9p2d)/[5s4p2d], (16s10p3d2f)/[6s5p3d2f] e (17s12p4d3f2g)/[7s6p4d3f2g].

Uma sequência hierárquica de conjuntos de bases Gaussianas adaptadas de contração segmentada está sendo desenvolvida pelo grupo de Química Quântica de Vitória (*Quantum Chemistry Group of Vitória - QCGV*) desde 2005. Inicialmente Canal Neto *et al.* [22] geraram bases Dupla Zeta de valência para os átomos do H até Ar. A metodologia de geração do conjunto DZP (*basis sets of Double Zeta valence qualities plus Polarizations functions*) consistiu em inicialmente usar o método IGCHF para gerar expoentes de simetria s e p para os átomos de H até Ar. Depois como o número de expoentes é pequeno e com o objetivo de melhorar a energia total HF, os expoentes foram totalmente otimizados. A seguir, através do esquema de contração segmentada proposto por Dunning [102] este conjunto foi contraído formando um conjunto de base dupla zeta (DZ). O tamanho do conjunto DZ é (4s)/[2s] para H e He, (9s5p)/[4s2p] para Li até Ne, (12s9p)/[7s4p] para Na até Ar. Funções de polarização p e d foram acrescentadas e determinadas a partir de cálculos atômicos correlacionados, usando a teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset de camada aberta restrita (*Restricted Open-shell Møller-Plesset second order perturbation theory - ROMP2*), logo, para obtenção do conjunto DZP, a correção da energia de correlação eletrônica foi incluída, apenas nos orbitais atômicos de valência. O tamanho do conjunto DZP é (4s1p)/[2s1p] para H e He, para Li até Ne é (9s5p1d)/[4s2p1d], para Na até Ar é (12s9p1d)/[7s4p1d]. Além disso, o conjunto DZP de Canal Neto *et al.* [22] foi aumentando com funções difusas, sendo chamado de conjunto ADZP. No conjunto ADZP as funções difusas das simetrias do estado fundamental do átomo foram otimizadas visando-se minimização da energia ROHF (*Restricted Open-Shell Hartree-Fock - ROHF*) do ânion, do respectivo átomo, e as funções difusas das demais simetrias otimizadas através da minimização energia ROMP2 do ânion. O tamanho do conjunto de bases ADZP é [3s2p], [5s3p2d] e [8s5p2d] para H, Li-Ne e Na-Ar, respectivamente. De forma semelhante o conjunto DZP foi estendido para outros átomos da tabela periódica do K-Kr [23], do Rb-Xe [24], da Pt [103], do Cs-La [104], do Hf-Ir

[104] e do Au-Rn [104]. Bases ADZP correspondentes foram geradas para K-Kr [105], Rb-Xe [106], Pt [25], Cs-La [104], Hf-Ir [104] e Au-Rn [104]. O conjunto de bases TZP foi desenvolvido para H-Ar [50], para K-Kr [107] e para Rb-Xe [108]. O conjunto ATZP para H-Ar foi desenvolvido por Fantin *et al.* [51], para K-Kr foi desenvolvido por Camilletti *et al.* [105] e para Rb-Xe foi desenvolvida por Campos e Jorge [109]. Foram ainda desenvolvidos conjuntos de bases QZP [50, 110], AQZP [51, 109], 5ZP [52], A5ZP [53] e 6ZP [111] para átomos de Hidrogênio até Argônio.

Pinheiro *et al.* [112] estenderam o conjunto não contraído (18s13p) de Castro *et al.* [71] dos elementos da segunda fila (Al-Cl) através do método IGCHF para (23s13p), depois este foi contraído para [8s5p] e [8s6p]. O conjunto da primeira fila (B-F) também foi estendido para [6s4p] a partir do conjunto de Pinheiro *et al.* [113]. Os conjuntos de bases Gaussianas gerados de Pinheiro *et al.* [112] para primeira fila [6s4p3d1f] e segunda fila [8s6p3d1f] foram aplicados nas moléculas diatômicas AlF, SiO, PN, SC, ClB e P<sub>2</sub>. Para este conjunto a primeira e segunda funções de polarização foram escolhidas usando-se o critério de energia mínima em cálculos moleculares. As funções de polarização subsequentes foram geradas através do uso do método IGCHF.

Jorge *et al.* [15] geraram um conjunto de bases Gaussianas, usando o GCDF [16, 17], para átomos de camada fechada do He até o Ba. Jorge *et al.* [18] desenvolveram conjunto de bases Gaussianas para átomos pesados do Sm até No, usado em cálculos de propriedades eletrônica de sistemas moleculares e atômicos.

### 3.4.2 Base adaptada molecular

O método coordenada geradora Hartree-Fock (GCHF) de Mohallem *et al.* [7] foi estendido para sistemas moleculares através do método MGCHF [9]. A primeira aplicação do método MGCHF foi gerar bases moleculares para N<sub>2</sub>, CO e BF [31] de tamanho (26s18p10d7f) para cada átomo. Os resultados de energia total calculados com essas bases aproximam-se dos resultados numéricos HF.

Outro método específico usado para geração de conjuntos de bases moleculares é o MIGCHF.

Este método foi aplicado primeiramente na geração de GBS para  $\text{Li}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{LiH}$  [10]. Um conjunto de bases de funções primitivas tipo Gaussianas de 14 elétrons foi gerado por Canal *et al.* [32] para as moléculas de  $\text{N}_2$ ,  $\text{BF}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}^+$  e  $\text{CN}^-$ . Bases precisas para a molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  foram geradas por Centoducatte *et al.* [33], dentre essas bases a que produziu resultados mais precisos para energia foi a base com 364 GTF, com  $\text{O}(24\text{s}14\text{p}8\text{d}5\text{f}2\text{g}1\text{h})$ ;  $\text{H}(22\text{s}9\text{p}5\text{d}2\text{f}1\text{g})$ . Barreto *et al.* [34] geraram conjuntos de bases Gaussianas para o  $\text{CO}_2$ , obtendo seu resultado mais preciso com 466 GTF, para a base  $\text{C}(24\text{s}16\text{p}8\text{d}3\text{f}2\text{g}1\text{h})$ ;  $\text{O}(24\text{s}16\text{p}6\text{d}3\text{f}2\text{g}1\text{h})$ . Para a molécula  $\text{CS}$  foram gerados conjuntos de bases Gaussianas por Barreto *et al.* [35], o resultado mais preciso foi obtido com a base de tamanho  $\text{C}(25\text{s}14\text{p}7\text{d}4\text{f}2\text{g}1\text{h})$  e  $\text{S}(29\text{s}18\text{p}7\text{d}4\text{f}2\text{g}1\text{h})$ , correspondendo a 334 GTF.

A fórmula bem temperada [114] foi aplicada inicialmente para bases Gaussianas dos átomos H, He, Be e N, da molécula  $\text{H}_2$  e do radical  $\text{NH}$ . Em 1963 Reeves e Harrison [36] geraram conjuntos de bases Gaussianas para molécula de  $\text{NH}_3$ .

### C. Extrapolação para o conjunto de bases completo

Um conjunto de base infinito não é computacionalmente praticável, portanto deve-se usar um conjunto finito, que leva a um erro devido à incompletude é chamado de erro de truncamento de conjunto de bases.

O limite do conjunto de base completo (*Complete Basis Set* - CBS) pode ser explorado por diferentes maneiras. Uma ferramenta direta e eficiente para este objetivo é o método R12 correlacionado explicitamente [115]. Este método produz resultados próximos aos CBS, porque inclui termos lineares na distância intereletrônica  $r_{ij}$  na função de onda, como requerido pela condição “cusp” de Coulomb. O uso de extrapolação para o ajuste de resultado obtido com uma sequência hierárquica de conjuntos de bases representa outro modo de explorar o limite CBS, que pode ser aplicado para casos que são proibitivamente grandes para o método R12 [116, 117, 118, 119]. É importante estabelecer a precisão dos diferentes esquemas de extrapolação, desde que resultados calculados de conjuntos de bases finitos não necessariamente resultarão em um limite CBS correto quando extrapolados

[120].

Martin [118, 121] e Halkier *et al.* [120] apresentaram estudos muito úteis de convergência de conjunto de bases e sugestões práticas para extrapolação para o limite. A ênfase foi na obtenção de resultados muito precisos para moléculas pequenas pela extrapolação de grandes conjuntos de bases. Em particular eles notaram que a inclusão dos resultados cc-pVDZ ou cc-pCVDZ (conjuntos de base de Correlação Consistente do Carço-Valência Polarizado de qualidade Dupla Zeta (*Correlation-Consistent Polarized Core-Valence Double Zeta*) nas extrapolações reduz consistentemente a precisão e eles recomendaram omitir estes resultados das extrapolações, embora estes cálculos sejam de custo mais baixo. Para muitos casos de interesse, até mesmo conjuntos de bases cc-pVTZ possuem um custo computacional alto, e aumento das bases com funções difusas, a correlação dos orbitais do caroço, ou o uso de conjuntos de qualidade quádrupla zeta com polarização podem recair em extrapolações de custos exorbitantes. Assim, para possíveis aplicações em moléculas grandes, extrapolações a partir de cálculos cc-pVDZ e cc-pVTZ seriam muito úteis, se a precisão for melhorada. Truhlar [122] considerou essa precisão em uma nova regra para extrapolação.

A fim de obter a extrapolação da energia Hartree-Fock e a energia de correlação, Helgaker [123] assumiu uma forma analítica simples para apresentar o comportamento assintótico da energia, o qual permite ajustes precisos de cálculos de energia com apenas poucos parâmetros. Dunning *et al.* [28, 29, 30, 124] apresentaram cálculos correlacionados e a energia reduziu ao longo da sequência cc-pVXZ (onde X varia de 2 a 6) de forma aproximadamente geométrica. Helgaker [123] mostrou o ajuste da energia cc-pVXZ para a molécula segundo a forma

$$E_X^F = E_\infty^F + b \exp(-cX), \quad (3.4.1)$$

como sugerido por Feller [116, 99], com três parâmetros ( $E_\infty^F$ ,  $b$  e  $c$ ).  $E_X^F$  é a energia para uma dada hierarquia (Dupla, Tripla, Quádrupla ou Quíntupla),  $E_\infty^F$  é a energia no limite CBS (HF ou E2). Este ajuste apresenta um erro de cerca de  $0,1 mE_h$  para o limite CBS.

Por analogia ao trabalho Schwartz com o Hélio [125, 126], Helgaker escolheu como ajuste das energias cc-p(c)VXZ (cc-pVXZ e cc-pCVXZ) calculado nos níveis tripla zeta e mais alto, uma para a expressão da forma

$$E_{corr} = a + bX^{-3}, \quad (3.4.2)$$

esta forma funcional foi escolhida por sua simplicidade. Ela contém apenas dois parâmetros e apresenta o mesmo comportamento assintótico que a expansão integral de Schwartz para o átomo de Hélio

$$E_{SCF} \int_{L+1/2}^{\infty} \left(l + \frac{1}{2}\right)^{-4} dl = \frac{1}{3} (L+1)^{-3}, \quad (3.4.3)$$

onde  $l$  representa o número quântico de momento angular orbital. Para chegar a expansão 3.4.2 para as séries de correlação consistente,  $L+1$  na expansão de Schwartz 3.4.3 foi relacionado ao número cardinal de conjuntos de bases cc-p(c)VXZ. O número de funções de bases,  $N$ , cresce com a terceira potência de  $X$ , o ajuste da inversa da potência 3.4.2 está relacionado com a razão da convergência com um termo principal em  $1/N$ . O ajuste na potência de  $1/N$  foi realizado em um trabalho anterior para a energia de correlação de camada de valência de segunda ordem cc-pVXZ [127].

Partindo do ajuste de Helgaker, 3.4.2, Halkier [120] definiu como a expansão

$$E_X^H = E_\infty^H + AX^{-3}, \quad (3.4.4)$$

sendo  $E_X^H$  a energia de correlação obtida com o conjunto de bases com número cardinal  $X$ , e  $E_\infty^H$  é a energia limite CBS (HF ou E2).  $A$  é um parâmetro de ajuste sem significado físico.

Truhlar [122] combinou a otimização de expoentes extrapolados com a ideia de Martin [121], usando expoentes separados para as partes HF e de correlação. A energia total é a soma das partes HF e correlacionada:

$$E^{tot} = E^{HF} + E^{corr}. \quad (3.4.5)$$

Os limites CBS para as componentes da energia são considerados pelas leis de potência:

$$E_X^{HF} = E_\infty^{HF} + A^{HF} X^{-\alpha}. \quad (3.4.6)$$

e

$$E_X^{cor} = E_\infty^{cor} + A^{cor} X^{-\beta}. \quad (3.4.7)$$

Onde  $X=2$  para as bases cc-pVDZ e  $X=3$  para as bases cc-pVTZ. Então o conjunto de bases limite para a energia total é obtido por:

$$E_\infty^{tot} = E_\infty^{HF} + E_\infty^{cor}. \quad (3.4.8)$$

Combinando estas equações para  $X=2$  e  $X=3$ , obtemos:

$$E_\infty^{tot} = \frac{3^\alpha}{3^\alpha - 2^\alpha} E_3^{HF} + \frac{2^\alpha}{3^\alpha - 2^\alpha} E_2^{HF} + \frac{3^\beta}{3^\beta - 2^\beta} E_3^{corr} + \frac{2^\beta}{3^\beta - 2^\beta} E_2^{corr}. \quad (3.4.9)$$

Após otimizar os expoentes Truhlar escolheu como parâmetros  $\alpha = 3, 4$ ,  $\beta_{MP2} = 2, 2$  e  $\beta_{CCSD} = \beta_{CCSD(T)} = 2, 4$  [122].

# Capítulo 4

## Geração de conjuntos de bases

### 4.1 Conjunto de bases atômicas

#### 4.1.1 Conjunto de bases universal para os átomos de Hidrogênio até Argônio

Um Conjunto de Bases Gaussianas Universal (UGBS) relativamente pequeno e preciso para os átomos de H ( $Z = 1$ ) até Xe ( $Z = 54$ ) foi desenvolvido em colaboração com outros membros do grupo FAM (Física Atômica e Molecular) da UFES. Neste trabalho são apresentadas as bases para os átomos de H ( $Z = 1$ ) até Ar ( $Z = 18$ ), que compõem o conjunto UGBS de H até Xe. As bases dos átomos K ( $Z = 19$ ) até Kr ( $Z = 36$ ) são apresentadas na referência [128], e as dos átomos de Rb ( $Z = 37$ ) até Xe ( $Z = 54$ ) são apresentadas na referência [129]. O conjunto UGBS proposto a partir de uma sequência única de expoentes foi criado através do método GCHF [7] e dos conjuntos DZP [23]. A sequência única de expoentes é usada para compor as bases Gaussianas de todas as simetrias dos átomos de H ( $Z = 1$ ) até Ar ( $Z = 18$ ), incluindo funções de polarização e difusa.

O método GCHF [7] foi utilizado com sucesso na geração de bases universais, como por exemplo o conjunto universal de de Castro e Jorge [41] formado a partir de uma sequência de 34 expoentes de funções tipo Gaussianas. Tal conjunto de bases produziu

resultados para energia HF próximos dos valores NHF (*Numerical* Hartree-Fock - NHF). Aqui fizemos uso da mesma expressão (Equação 2.5.28) usada na técnica de ID, dentro do método GCHF [7]:

$$\Omega_{m\acute{a}x} = \Omega_{min} + (N - 1) \Delta\Omega, \quad (4.1.1)$$

porém consideramos os valores para os parâmetros  $(\Omega_{m\acute{a}x}, \Omega_{min}, \Delta\Omega)$  que representassem, em média, o comportamento do conjunto de bases adaptadas DZP [23] usado no início do processo de geração do UGBS proposto. Dessa forma, foi gerada uma malha igualmente espaçada com os parâmetros de discretização  $\Delta\Omega = 0,15257299$ ;  $\Omega_{min} = 0,00466982$  e  $N = 26$  que foram usados para gerar as bases para os átomos de Hidrogênio até Xenônio. Inicialmente foram escolhidos expoentes para compor a sequência única de expoentes, considerando o comportamento médio de todas as simetrias do estado fundamental dos átomos. Posteriormente essa sequência inicial de expoentes foi estendida para possibilitar inclusão de funções de polarização e difusas, resultando num total de 19 expoentes (Tabela 4.1) usados nos átomos de H até Ar (este trabalho). As bases para cada átomo do H até Ar foram construídas a partir de subconjuntos da sequência única de expoentes gerados a partir da Equação 4.1.1.

Tabela 4.1: Sequência única de expoentes de Gaussianas usada na geração das bases dos átomos  $H$  até  $Ar$ .

Nº	Expoentes
1	0,00466982
2	0,01166460
3	0,02913664
4	0,07277951
5	0,18179368
6	0,45409679
7	1,13427427
8	2,83326845
9	7,07713323
10	17,67775121
11	44,15670549
12	110,29766266
13	275,50910452
14	688,18563186
15	1718,99750729
16	4293,83046271
17	10725,42569972
18	26790,70760696
19	66919,67612067

A escolha do subconjunto de expoentes a ser usado na base de cada átomo foi realizada através do critério de minimização da energia atômica HF total para o estado fundamental de cada átomo. O número de funções escolhidas para cada átomo foi definido de modo a ficar próximo do número de funções da DZP [22]. Além das funções correspondentes ao estado fundamental dos átomos de H até Ar, foram acrescentadas funções de polarização e funções difusas com expoentes extraídos da mesma sequência única de expoentes utilizada para descrever as simetrias do estado fundamental dos átomos. As funções de polarização foram escolhidas a partir do critério de minimização da energia total MP2 e as funções difusas foram escolhidas pelo critério de minimização da energia total dos respectivos ânions dos átomos (energia total HF para simetrias do estado fundamental e MP2 para simetrias de polarização) critérios adicionais como interpolação e polarizabilidade média máxima também foram usados. A inclusão de funções de polarização e funções difusas torna a base de cada átomo mais adequada para o cálculo de propriedades moleculares. Depois da escolha das bases atômicas (ver primitivas da Tabela 4.2) um esquema de contração segmentado foi proposto para cada simetria do estado fundamental dos átomos.

O esquema de contração de cada átomo, usado na base foi escolhido através de uma rotina computacional (desenvolvida por nosso grupo de pesquisa) que utiliza o critério de mínima perda de energia HF total após a contração e agrupa, preferencialmente, as funções mais internas de cada átomo. Na Tabela 4.2 são apresentados os números dos expoentes escolhidos para cada simetria dos átomos de H até Ar. Os expoentes correspondentes são apresentados na Tabela 4.1. Apresentamos também na Tabela 4.2 os tamanhos do nosso conjunto de base universal não contraída (UGBS não contraída - UGBS-NC) para cada átomo.

Tabela 4.2: Expoentes escolhidos e tamanhos UGBS-NC para H-Ar (este trabalho)

Átomos	Expoentes escolhidos <sup>a</sup>			Tamanhos do UGBS-NC
	<i>Simetria s</i>	<i>Simetria p</i>	<i>Simetria d</i>	
<i>H</i>	3-7,9	5,7		(6s 2p)
<i>He</i>	5-8,10	7		(5s 1p)
<i>Li</i>	2-4,6-12,14	2-6,8	4,5	(11s 6p 2d)
<i>Be</i>	3-5,7-14	3-8	4,5	(11s 6p 2d)
<i>B</i>	4-13,15	3-7,9	5,6	(11s 6p 2d)
<i>C</i>	4-13,15	4-9	4,6	(11s 6p 2d)
<i>N</i>	4-13,15	4-10	6,7	(11s 7p 2d)
<i>O</i>	4-7,9-15	4-9,11	6,7	(11s 7p 2d)
<i>F</i>	5-14,16	4-10	6,7	(11s 7p 2d)
<i>Ne</i>	5-14,16	5-11	6,7	(11s 7p 2d)
<i>Na</i>	1,3,4,6-15,17	4-13	7,8	(14s 10p 2d)
<i>Mg</i>	2,4,6-16,18	4,6-14	4,5	(14s 10p 2d)
<i>Al</i>	3-5,7-16,18	3-12	4,5	(14s 10p 2d)
<i>Si</i>	3-5,7-16,18	3-12	4,5	(14s 10p 2d)
<i>P</i>	4-16,18	4-13	5,6	(14s 10p 2d)
<i>S</i>	4-16,18	4-13	5,6	(14s 10p 2d)
<i>Cl</i>	4-6,8-17,19	4-13	4,6	(14s 10p 2d)
<i>Ar</i>	4-6,8-17,19	4-13	5,6	(14s 10p 2d)

<sup>a</sup>Os números correspondem aos respectivos expoentes da Tabela 4.1.

Os esquemas de contração escolhidos para cada simetria dos átomos de H até Ar, bem como o respectivo número de funções primitivas e contraídas são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Esquema de contração e número de funções primitivas e contraídas do UGBS (este trabalho).

Átomos	Esquema de Contração			(primitivas)/[contraídas]
	Simetria s	Simetria p	Simetria d	
<i>H</i>	3,1,1,1	1,1	-	(6s 2p)/ [4s 2p]
<i>He</i>	3,1,1	1	-	(5s 1p)/ [3s 1p]
<i>Li</i>	6,1,1,1,1,1	4,1,1	1,1	(11s 6p 2d)/ [6s 3p 2d]
<i>Be</i>	6,1,1,1,1,1	4,1,1	1,1	(11s 6p 2d)/ [6s 3p 2d]
<i>B</i>	6,1,1,1,1,1	4,1,1	1,1	(11s 6p 2d)/ [6s 3p 2d]
<i>C</i>	4,2,1,2,1,1	4,1,1	1,1	(11s 6p 2d)/ [6s 3p 2d]
<i>N</i>	4,2,1,2,1,1	4,1,1,1	1,1	(11s 7p 2d)/ [6s 4p 2d]
<i>O</i>	5,2,1,1,1,1	4,1,1,1	1,1	(11s 7p 2d)/ [6s 4p 2d]
<i>F</i>	4,2,1,2,1,1	4,1,1,1	1,1	(11s 7p 2d)/ [6s 4p 2d]
<i>Ne</i>	4,2,1,2,1,1	4,1,1,1	1,1	(11s 7p 2d)/ [6s 4p 2d]
<i>Na</i>	4,2,2,1,1,1,1,1,1	6,1,1,1,1	1,1	(14s 10p 2d)/[9s 5p 2d]
<i>Mg</i>	5,2,1,1,1,1,1,1,1	6,1,1,1,1	1,1	(14s 10p 2d)/[9s 5p 2d]
<i>Al</i>	5,2,1,1,1,1,1,1,1	6,1,1,1,1	1,1	(14s 10p 2d)/[9s 5p 2d]
<i>Si</i>	4,2,1,1,1,2,1,1,1	6,1,1,1,1	1,1	(14s 10p 2d)/[9s 5p 2d]
<i>P</i>	5,2,1,1,1,1,1,1,1	6,1,1,1,1	1,1	(14s 10p 2d)/[9s 5p 2d]
<i>S</i>	5,2,1,1,1,1,1,1,1	6,1,1,1,1	1,1	(14s 10p 2d)/[9s 5p 2d]
<i>Cl</i>	5,2,1,1,1,1,1,1,1	6,1,1,1,1	1,1	(14s 10p 2d)/[9s 5p 2d]
<i>Ar</i>	5,1,1,1,1,2,1,1,1	5,1,2,1,1	1,1	(14s 10p 2d)/[9s 5p 2d]

A partir da Tabela 4.3, notamos que a sequência de expoentes usada para compor as bases de cada átomo, em cada simetria atômica (s,p,d,...), consiste em um subconjunto de sequência única de expoentes apresentados na Tabela 4.1. Nota-se que os subconjuntos escolhidos para cada simetria de cada átomo não formam, em geral, uma sequência de expoentes igualmente espaçados. Isso difere as bases geradas neste trabalho das geradas através do método GCHF [7].

A existência de uma sequência única de expoentes, com um único  $\Delta\Omega$  bem definido permite sua ampliação através da inclusão de novos expoentes, maiores que o máximo ou menores que o mínimo. Dessa forma é possível estender as bases do UGBS, para novos átomos, incluindo na sequência expoentes maiores ou menores (mais difusos), se necessário. Vale lembrar que quando consideram-se átomos mais pesados os efeitos relativísticos, que não foram levados em conta para a escolha da sequência única de expoentes, não podem ser desprezados.

## 4.1.2 Resultados e Discussões

Para verificarmos a qualidade dos conjuntos de bases gerados a partir da metodologia proposta neste trabalho, foram realizados cálculos de propriedades moleculares com o UGBS composto apenas de funções Gaussianas não contraídas (UGBS-NC) e com o UGBS com Gaussianas contraídas gerados para átomos do H até o Ar (este trabalho). Comparações entre os resultados de propriedades moleculares calculados com o UGBS e outros resultados teóricos (ADZP [22] e aug-cc-pVDZ [28, 29, 30]) e experimentais [130] foram realizadas. Os métodos usados neste trabalho para cálculo das propriedades moleculares foram: teoria de perturbação (MP2), funcional de densidade (B3LYP) e Interação de Configurações com excitações Simples e Duplas (*Configuration Interaction including Single and Double electronic excitations* - CISD).

### 4.1.2.1 Geometria de Equilíbrio

Os resultados MP2 e B3LYP para as geometrias de equilíbrio, para um conjunto de 19 moléculas (*AlF*, *BCl*, *BF*, *CClF<sub>3</sub>*, *CH<sub>4</sub>*, *CS*, *HCP*, *HNO<sub>3</sub>*, *LiF*, *MgH*, *NaH*, *NH<sub>3</sub>*, *OCS*, *P<sub>2</sub>*, *PH<sub>3</sub>*, *PN*, *SF<sub>6</sub>*, *SiH<sub>4</sub>* e *SiO*), calculados com nossos UGBS e UGBS-NC, com o conjunto ADZP [22] e com o conjunto aug-cc-pVDZ [28, 29, 30], além de resultados experimentais [130] são apresentados na Tabela 4.4. Considerando todas as moléculas apresentadas na Tabela 4.4, o menor DRM (Desvio Relativo Médio) dos resultados teóricos MP2 em relação aos experimentais para o comprimento de ligação, foi 1,4% para o UGBS-NC e o maior desvio foi de 1,8% para o conjunto aug-cc-pVDZ. Para o método B3LYP o menor DRM foi de 0,93% para o conjunto UGBS-NC e o maior foi de 1,2% para o aug-cc-pVDZ. O DRM dos ângulos de ligação em relação ao valor experimental foi de 0,2% para todos os conjuntos e método MP2, já para o método B3LYP foi 0,1% para o conjunto aug-cc-pVDZ, 0,2% para os conjuntos UGBS-NC e ADZP e 0,3% para UGBS. Portanto, para todos os conjuntos apresentados na Tabela 4.4 e ambos os métodos (MP2 e B3LYP) os resultados teóricos para o comprimento e ângulo de ligação apresentam relativamente boa concordância com os resultados experimentais. Ao comparar os resultados teóricos e

experimental o maior desvio relativo (DR) do comprimento de ligação para o método MP2 foi 4% para as moléculas PN (ADZP e aug-cc-pVDZ) e  $SiO$  (aug-cc-pVDZ). Os DRM são próximos para todos os conjuntos de bases para comprimento de ligação e ângulo de ligação. Para B3LYP a molécula  $SF_6$ , os conjuntos ADZP e aug-cc-pVDZ produziram DR de 3,6% em relação ao comprimento de ligação experimental.

O método B3LYP reduz o comprimento de ligação quando comparado com resultado MP2. A redução foi de 75% para ADZP, 83% para aug-cc-pVDZ, 70% para UGBS e 67% para UGBS-NC. Apenas para as moléculas  $MgH$ ,  $PH_3$ ,  $SF_6$  e  $SiH_4$  há um aumento do comprimento de ligação do B3LYP em relação ao MP2 para todos os conjuntos.

Tabela 4.4: Geometrias [Comprimento de ligação (Å) e ângulo de ligação (°)] MP2 e B3LYP otimizadas com os conjuntos ADZP, aug-cc-pVDZ, UGBS e UGBS-NC e geometrias experimentais.

Moléculas	Método	Parâmetros Geométricos	ADZP [22]	aug-cc-pVDZ [28, 29, 30]	UGBS		UGBS-NC este trabalho	Experimental [130]
					este trabalho	este trabalho		
<i>AlF</i>	<i>MP2</i>	<i>Al - F</i>	1, 70076	1, 70613	1, 69832	1, 69679	<i>Al - F</i> = 1, 6544	
	<i>B3LYP</i>	<i>Al - F</i>	1, 69437	1, 70360	1, 69707	1, 69543		
<i>BCl</i>	<i>MP2</i>	<i>B - Cl</i>	1, 73829	1, 74090	1, 74684	1, 73489	<i>B - Cl</i> = 1, 7153	
	<i>B3LYP</i>	<i>B - Cl</i>	1, 74064	1, 74015	1, 75107	1, 74179		
<i>BF</i>	<i>MP2</i>	<i>B - F</i>	1, 29701	1, 30413	1, 28993	1, 28191	<i>B - F</i> = 1, 2626	
	<i>B3LYP</i>	<i>B - F</i>	1, 28660	1, 28736	1, 28057	1, 27388		
<i>CClF<sub>3</sub></i>	<i>MP2</i>	<i>C - Cl</i>	1, 76093	1, 75712	1, 77906	1, 77284	<i>C - Cl</i> = 1, 752 <i>C - F</i> = 1, 325 $\angle FCF$ = 108, 6	
		<i>C - F</i>	1, 33936	1, 34387	1, 34452	1, 34339		
		$\angle FCF$	108, 412	108, 463	108, 716	108, 663		
		<i>C - Cl</i>	1, 77916	1, 77660	1, 79240	1, 78924		
		<i>C - F</i>	1, 33751	1, 33858	1, 34115	1, 34250		
		$\angle FCF$	108, 685	108, 661	108, 791	108, 723		
<i>CH<sub>4</sub></i>	<i>MP2</i>	<i>C - H</i>	1, 09926	1, 09871	1, 09283	1, 08939	<i>C - H</i> = 1, 087	
	<i>B3LYP</i>	<i>C - H</i>	1, 10008	1, 09708	1, 09456	1, 09163		
<i>CS</i>	<i>MP2</i>	<i>C - S</i>	1, 56041	1, 56132	1, 5655	1, 56440	<i>C - S</i> = 1, 5344	
	<i>B3LYP</i>	<i>C - S</i>	1, 54860	1, 54981	1, 55201	1, 55208		
<i>HCP</i>	<i>MP2</i>	<i>C - P</i>	1, 57835	1, 57894	1, 57527	1, 57301	<i>C - P</i> = 1, 5398 <i>C - H</i> = 1, 0692	
	<i>B3LYP</i>	<i>C - H</i>	1, 08767	1, 08559	1, 07927	1, 07704		
<i>HNO<sub>3</sub></i>	<i>MP2</i>	<i>C - P</i>	1, 54852	1, 55014	1, 54572	1, 54570	<i>N - O<sub>a</sub></i> = 1, 20 <i>N - O<sub>b</sub></i> = 1, 21 <i>N - O<sub>c</sub></i> = 1, 41 <i>O<sub>c</sub> - H</i> = 0, 96 $\angle O_cNO_b$ = 115, 9 $\angle HO_cN$ = 102, 2 $\angle O_cNO_a$ = 113, 9	
		<i>C - H</i>	1, 08480	1, 08084	1, 07615	1, 07340		
		<i>N - O<sub>a</sub></i>	1, 21239	1, 21124	1, 20849	1, 20592		
		<i>N - O<sub>b</sub></i>	1, 22246	1, 22157	1, 21946	1, 21694		
		<i>N - O<sub>c</sub></i>	1, 41111	1, 41686	1, 41535	1, 41242		
		<i>O<sub>c</sub> - H</i>	0, 97856	0, 97717	0, 97716	0, 97485		
		$\angle O_cNO_b$	115, 86076	115, 80815	115, 7689	115, 75034		
		$\angle HO_cN$	102, 08896	102, 05253	101, 8358	101, 86961		
		$\angle O_cNO_a$	113, 60294	113, 58256	113, 7462	113, 68982		
		<i>N - O<sub>a</sub></i>	1, 20166	1, 20002	1, 19648	1, 19579		
		<i>N - O<sub>b</sub></i>	1, 21566	1, 21408	1, 21136	1, 21081		
		<i>N - O<sub>c</sub></i>	1, 40992	1, 41105	1, 41357	1, 41437		
<i>B3LYP</i>	<i>O<sub>c</sub> - H</i>	0, 97800	0, 97501	0, 97561	0, 97467			
	$\angle O_cNO_b$	115, 79982	115, 80784	115, 69739	115, 67207			
	$\angle HO_cN$	101, 87944	101, 81823	102, 98972	102, 93454			
	$\angle O_cNO_a$	113, 99776	113, 80020	113, 93792	113, 91419			

Tabela 4.0.4: Geometrias [Comprimento de ligação (Å) e ângulo de ligação (°)] MP2 e B3LYP otimizadas com os conjuntos ADZP, aug-cc-pVDZ, UGBS e UGBS-NC e geometrias experimentais (Continuação).

Moléculas	Método	Parâmetros Geométricos	ADZP [22]	aug-cc-pVDZ [28, 29, 30]	UGBS este trabalho	UGBS-NC este trabalho	Experimental [130]
<i>LiF</i>	<i>MP2</i>	<i>Li - F</i>	1, 60847	1, 60965	1, 61393	1, 59298	<i>Li - F</i> = 1,5639
	<i>B3LYP</i>	<i>Li - F</i>	1, 58411	1, 58492	1, 59354	1, 56925	
<i>MgH</i>	<i>MP2</i>	<i>Mg - H</i>	1, 73337	1, 73869	1, 72483	1, 72493	<i>Mg - H</i> = 1,7297
	<i>B3LYP</i>	<i>Mg - H</i>	1, 74402	1, 75044	1, 73742	1, 73790	
<i>NaH</i>	<i>MP2</i>	<i>Na - H</i>	1, 92044	1, 92048	1, 91508	1, 91509	<i>Na - H</i> = 1,8873
	<i>B3LYP</i>	<i>Na - H</i>	1, 88636	1, 87808	1, 88191	1, 88275	
<i>NH<sub>3</sub></i>	<i>MP2</i>	<i>N - H</i>	1, 02135	1, 02020	1, 01591	1, 01348	<i>N - H</i> = 1, 012 $\angle HNH$ = 106, 7
	<i>B3LYP</i>	$\angle HNH$	106, 381	106, 297	106, 941	106, 870	
<i>OCS</i>	<i>MP2</i>	<i>C - O</i>	1, 18071	1, 17944	1, 17902	1, 17716	<i>C - O</i> = 1, 1578 <i>C - S</i> = 1, 5601
	<i>B3LYP</i>	<i>C - S</i>	1, 58392	1, 58332	1, 58630	1, 58321	
<i>P<sub>2</sub></i>	<i>MP2</i>	<i>C - O</i>	1, 16651	1, 16356	1, 16244	1, 16094	<i>P - P</i> = 1,8931
	<i>B3LYP</i>	<i>C - S</i>	1, 57764	1, 57909	1, 58019	1, 57977	
<i>PH<sub>3</sub></i>	<i>MP2</i>	<i>P - P</i>	1, 95191	1, 95231	1, 93975	1, 93932	<i>P - H</i> = 1, 4200 $\angle HPH$ = 93, 345
	<i>B3LYP</i>	<i>P - P</i>	1, 90974	1, 91001	1, 90341	1, 90388	
<i>PN</i>	<i>MP2</i>	<i>P - H</i>	1, 42522	1, 42652	1, 41932	1, 41673	<i>N - P</i> = 1, 49087 <i>S - F</i> = 1, 561
	<i>B3LYP</i>	$\angle HPH$	93, 595	93, 694	93, 663	93, 660	
<i>SF<sub>6</sub></i>	<i>MP2</i>	<i>P - H</i>	1, 43280	1, 43400	1, 42800	1, 42640	<i>N - P</i> = 1, 49087 <i>S - F</i> = 1, 561
	<i>B3LYP</i>	$\angle HPH$	93, 323	93, 337	93, 436	93, 376	
<i>SiH<sub>4</sub></i>	<i>MP2</i>	<i>N - P</i>	1, 55092	1, 55224	1, 54228	1, 54074	<i>N - P</i> = 1, 49087 <i>S - F</i> = 1, 561
	<i>B3LYP</i>	<i>N - P</i>	1, 50034	1, 50189	1, 49662	1, 49683	
<i>SiO</i>	<i>MP2</i>	<i>S - F</i>	1, 60828	1, 61207	1, 60603	1, 60592	<i>Si - H</i> = 1, 4798 <i>Si - O</i> = 1, 5097
	<i>B3LYP</i>	<i>S - F</i>	1, 61664	1, 61747	1, 61517	1, 61624	
<i>SiO</i>	<i>MP2</i>	<i>Si - H</i>	1, 48848	1, 48833	1, 48760	1, 48579	<i>Si - H</i> = 1, 4798 <i>Si - O</i> = 1, 5097
	<i>B3LYP</i>	<i>Si - H</i>	1, 49174	1, 49389	1, 49022	1, 48963	
<i>SiO</i>	<i>MP2</i>	<i>Si - O</i>	1, 56227	1, 57206	1, 56166	1, 55585	<i>Si - O</i> = 1, 5097
	<i>B3LYP</i>	<i>Si - O</i>	1, 53576	1, 54555	1, 53793	1, 53297	

- e  $\angle$  representam, respectivamente, os comprimentos de ligação (em Å) e ângulos de ligação (em °)

#### 4.1.2.2 Momento de Dipolo Elétrico

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados de cálculos MP2, B3LYP e CISD e os resultados experimentais [130] para os momentos de dipolo elétrico das moléculas de  $AlF$ ,  $CClF_3$ ,  $ClF_3$ ,  $HCN$ ,  $HNO_3$ ,  $LiF$ ,  $NH_3$  e  $PH_3$ . Os resultados teóricos foram obtidos a partir dos conjuntos de bases geradas neste trabalho (UGBS e UGBS-NC) e dos conjuntos aug-cc-pVDZ [28, 29, 30] e ADZP [22].

Os resultados dos momentos de dipolo apresentados na Tabela 4.5 para as moléculas  $AlF$ ,  $CClF_3$  e  $HNO_3$  subestimam o resultado experimental para todos os conjuntos de bases apresentados e método MP2. Para as demais moléculas, o resultado experimental é superestimado. Para as moléculas  $AlF$ ,  $CClF_3$  e  $LiF$  para todos os conjuntos de bases o resultado experimental é subestimado pelo método B3LYP, mas para as moléculas  $ClF_3$ ,  $HCN$ ,  $HNO_3$ ,  $NH_3$  e  $PH_3$  ele é superestimado pelo método B3LYP. Considerando o método CISD para todos os conjuntos de bases apresentados, apenas para as moléculas  $AlF$  (ADZP, aug-cc-pVDZ, UGBS e UGBS-NC) e  $CClF_3$  (UGBS e UGBS-NC) os resultados experimentais de Lide [130] são subestimados.

A molécula de  $HNO_3$  apresentou o segundo menor desvio relativo, 0,9%, para todos os conjuntos e método MP2. A molécula  $CClF_3$  e método CISD do conjunto aug-cc-pVDZ apresentou valor igual ao experimental, o maior desvio foi para a mesma molécula  $CClF_3$  de 24% para o método B3LYP e os conjuntos UGBS e UGBS-NC. Para o MP2 o DR foi inferior a 10% com exceção da molécula  $CClF_3$ .

O DRM em relação ao experimental para os resultados apresentados na Tabela 4.5, variou entre 4,66% para o UGBS-NC e método CISD e 6,84% para o conjunto UGBS e método MP2. Observamos grande discordância entre os resultados de momento de dipolo teóricos MP2 e B3LYP, e o experimental para a molécula de  $CClF_3$ . Quando excluímos a molécula de  $CClF_3$ , o DRM UGBS/MP2 é reduzido para 4,96 %. Em geral, os resultados teóricos de momento de dipolo (ver Tabela 4.5) apresentam boa concordância entre si e também com os resultados experimentais.

Tabela 4.5: Momentos de dipolo elétrico (em D) calculados com uso dos conjuntos ADZP, aug-cc-pVDZ, UGBS e UGBS-NC para  $AlF$ ,  $CClF_3$ ,  $ClF_3$ ,  $HCN$ ,  $HNO_3$ ,  $LiF$ ,  $NH_3$  e  $PH_3$  nas geometrias experimentais.

Molécula	Método	ADZP <sup>a</sup>	aug-cc-pVDZ <sup>b</sup>	UGBS (este trabalho)	UGBS-NC (este trabalho)	Experimental <sup>c</sup>
$AlF$	$MP2$	1,42	1,40	1,38	1,38	$1,53 \pm 0,15$
	$B3LYP$	1,52	1,50	1,49	1,49	
	$CISD$	1,44	1,43	1,41	1,41	
$CClF_3$	$MP2$	0,43	0,40	0,40	0,41	$0,50 \pm 0,01$
	$B3LYP$	0,41	0,40	0,38	0,38	
	$CISD$	0,53	0,50	0,48	0,49	
$ClF_3$	$MP2$	0,67	0,65	0,64	0,64	$0,6 \pm 0,1$
	$B3LYP$	0,64	0,63	0,62	0,61	
	$CISD$	0,65	0,65	0,62	0,62	
$HCN$	$MP2$	3,00	3,03	3,03	3,02	2,985188
	$B3LYP$	3,01	3,03	3,04	3,03	
	$CISD$	3,06	3,08	3,08	3,08	
$HNO_3$	$MP2$	2,15	2,15	2,15	2,15	$2,17 \pm 0,02$
	$B3LYP$	2,29	2,29	2,30	2,30	
	$CISD$	2,39	2,39	2,40	2,40	
$LiF$	$MP2$	6,33	6,35	6,33	6,30	$6,3274 \pm 0,0002$
	$B3LYP$	6,19	6,25	6,22	6,20	
	$CISD$	6,39	6,41	6,39	6,35	
$NH_3$	$MP2$	1,53	1,53	1,54	1,53	$1,4718 \pm 0,0002$
	$B3LYP$	1,51	1,52	1,54	1,53	
	$CISD$	1,54	1,54	1,56	1,55	
$PH_3$	$MP2$	0,64	0,64	0,63	0,63	$0,5740 \pm 0,0003$
	$B3LYP$	0,63	0,62	0,62	0,62	
	$CISD$	0,61	0,61	0,60	0,60	

<sup>a</sup> Extraído da referência [22].

<sup>b</sup> Extraído das referências [28, 29, 30].

<sup>c</sup> Extraído da referência [130].

### 4.1.2.3 Polarizabilidade de dipolo média

Resultados de polarizabilidades de dipolo média para as moléculas  $AlF$ ,  $CClF_3$ ,  $ClF_3$ ,  $CH_4$ ,  $HCN$ ,  $HNO_3$ ,  $LiF$ ,  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $SF_6$  e  $SiH_4$  são apresentados na Tabela 4.6. Os resultados teóricos foram obtidos com os métodos MP2, B3LYP e CISD juntamente com os conjuntos UGBS (este trabalho), UGBS-NC (este trabalho), aug-cc-pVDZ [28, 29, 30] e ADZP [22]. Resultados experimentais foram encontrados apenas para as moléculas de  $CClF_3$ ,  $PH_3$ ,  $SF_6$  e  $SiH_4$  [131],  $CH_4$  e  $NH_3$  [132] e  $HCN$  [132].

Os desvios relativos médios dos resultados teóricos em relação aos experimentais foram calculados apenas para as moléculas  $CClF_3$ ,  $CH_4$ ,  $HCN$ ,  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $SF_6$  e  $SiH_4$ , cujos resultados experimentais foram encontrados na literatura. Os menores DRM foram obtidos com o conjunto UGBS-NC para todos os métodos: 2,0% para MP2, 1,4% para B3LYP e 3,7% para CISD. O maior DRM, 5,1%, foi obtido com o conjunto ADZP combinado com o método CISD. Para todos os conjuntos o método mais preciso foi o B3LYP, cujos DRM foram: 1,8% para ADZP, 1,9% para aug-cc-pVDZ e 1,5% para UGBS. Os resultados encontrados com determinado método são semelhantes para todos os conjuntos estudados.

Os resultados teóricos para polarizabilidade de dipolo média, calculados com o método MP2, para todos os conjuntos de base subestimam os resultados experimentais, com exceção da molécula  $PH_3$ . O menor DR com o método MP2 ocorreu para a molécula de  $CH_4$  com os conjuntos UGBS e UGBS-NC e foi de 0,06%. Os maiores DR ocorreram para o método CISD para a molécula de  $SF_6$  e foi de cerca de 10% para todos os conjuntos de base estudados.

Tabela 4.6: Polarizabilidade de dipolo média (em a.u.) calculadas com uso dos conjuntos ADZP, aug-cc-pVDZ, UGBS e UGBS-NC, para as moléculas de  $AlF$ ,  $CClF_3$ ,  $ClF_3$ ,  $CH_4$ ,  $HCN$ ,  $HNO_3$ ,  $LiF$ ,  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $SF_6$  e  $SiH_4$  nas correspondentes geometrias experimentais e resultados experimentais.

Moléculas	Método	ADZP <sup>a</sup>	aug-cc-pVDZ <sup>b</sup>	UGBS (este trabalho)	UGBS-NC (este trabalho)	Experimental <sup>c</sup>
$AlF$	$MP2$	38,55	39,39	39,52	39,49	
	$B3LYP$	37,84	38,72	39,03	39,07	
	$CISD$	37,70	38,36	38,53	38,52	
$CClF_3$	$MP2$	30,24	30,20	30,69	30,71	31,38[131]
	$B3LYP$	30,79	30,81	31,35	31,41	
	$CISD$	28,98	28,95	29,26	31,79	
$ClF_3$	$MP2$	26,70	26,68	27,05	27,06	
	$B3LYP$	26,75	26,78	27,11	27,17	
	$CISD$	25,95	25,89	26,18	26,17	
$CH_4$	$MP2$	16,40	16,39	16,51	16,51	16,520[132]
	$B3LYP$	16,83	16,84	17,01	16,95	
	$CISD$	16,10	16,11	16,21	16,21	
$HCN$	$MP2$	16,16	16,33	16,26	16,26	16,74[133]
	$B3LYP$	16,70	16,88	16,94	16,98	
	$CISD$	16,12	16,28	16,15	16,18	
$HNO_3$	$MP2$	25,78	25,88	25,61	25,63	
	$B3LYP$	25,51	25,68	25,39	25,42	
	$CISD$	24,70	24,76	24,42	13,87	
$LiF$	$MP2$	9,14	9,03	9,11	9,22	
	$B3LYP$	10,15	10,06	9,96	10,01	
	$CISD$	8,42	8,30	8,37	8,43	
$NH_3$	$MP2$	13,82	13,87	13,74	13,80	14,192[132]
	$B3LYP$	14,11	14,14	13,97	14,03	
	$CISD$	13,33	13,38	13,23	13,28	
$PH_3$	$MP2$	29,90	30,06	29,03	28,96	28,82[131]
	$B3LYP$	30,36	30,50	29,49	29,45	
	$CISD$	29,48	29,63	28,68	28,61	
$SF_6$	$MP2$	29,09	29,08	29,30	29,31	30,30[131]
	$B3LYP$	29,45	29,63	29,73	29,76	
	$CISD$	27,29	27,26	27,37	27,34	
$SiH_4$	$MP2$	30,89	30,91	31,22	31,19	31,99[131]
	$B3LYP$	31,95	32,08	32,23	32,17	
	$CISD$	30,77	30,78	31,13	31,11	

<sup>a</sup> Extraído da referência [22].

<sup>b</sup> Extraído da referência [28, 29, 30].

<sup>c</sup> Extraído da referência [130].

## 4.2 Conjuntos de bases híbridas

### 4.2.1 Reotimização de funções de bases Gaussianas adaptadas em ambiente molecular

#### 4.2.1.1 Introdução

A adição de funções de polarização a um conjunto de base atômico permite uma melhor descrição dos orbitais eletrônicos. Com essas funções são descritas as deformações sofridas pelos orbitais que participam de uma ligação química. O QCGV desenvolveu conjuntos de bases com inclusão de funções de polarização, a saber: DZP (H até Ar [22]; K até Kr [23]; Rb até Xe [24]; Pt [103]; Cs até La, Hf até Ir e Au até Rn [104]), TZP (H-Ar [50], K-Kr [107] e Rb-Xe [108]); QZP [50, 110], 5ZP [52], 6ZP [111] para H até Ar. Sabe-se que para realizar cálculos precisos de propriedades físicas e/ou químicas de sistemas atômicos ou moleculares, que possuam densidades eletrônicas significativas em regiões mais afastadas do núcleo, faz-se necessário um conjunto de bases acrescido com funções difusas. Por esse motivo o QCGV desenvolveu os conjuntos de bases AXZP, a saber: ADZP [22] que inclui funções difusas para os átomos do H até Ar, o conjunto foi aplicado no estudo de estrutura eletrônica de algumas moléculas e resultou no valor de polarizabilidade de dipolo [134] e de rotações óticas [135] em satisfatória concordância com os valores experimentais correspondentes; ATZP e AQZP [51], para os átomos do H até Ar; A5ZP [53] apresentaram um conjunto de bases para os átomos do H até Ar. Neste trabalho, os conjuntos de bases AXZP ([22, 51, 53]) foram utilizados como ponto de partida para a construção das bases para os sistemas  $BF$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CN^-$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$  em seus estudos fundamentais.

#### 4.2.1.2 Detalhes Computacionais

As otimizações das bases, bem como os cálculos de propriedades (exceto otimização de geometria), foram realizadas considerando-se os sistemas em suas geometrias de equilíbrio experimentais, a saber:  $BF$  ( $R_{B-F} = 2,386$  a.u.),  $CO$  ( $R_{C-O} = 2,132$  a.u.),  $CO_2$  ( $R_{C-O=}$

1,160 Å),  $CN^-$  ( $R_{C-N} = 2.214$  a.u.),  $CS$  ( $R_{C-S} = 2,89964$  a.u.),  $H_2O$  ( $R_{O-H} = 0,9572$  Å e  $\theta_{HOH} = 104,5^\circ$ ),  $N_2$  ( $R_{N-N} = 2,068$  a.u.) e  $NO^+$  ( $R_{N-O} = 2,0088$  a.u.) extraídas das seguintes referências para  $NO^+$  e  $CN^-$  [136]; para  $BF$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$  e  $N_2$  [130]; para  $H_2O$  [33].

Todas as moléculas foram orientadas com seus momentos de dipolo permanentes no eixo  $z$ , apontando na direção  $z$  positiva e o centro de massa de cada sistema foi escolhido como origem do sistema de coordenadas. Devido à alta simetria dessas moléculas, existem relativamente poucos componentes independentes nos tensores resposta apropriados. Dessa forma, podemos verificar, com as orientações especificadas acima, que o tensor polarizabilidade  $\overleftrightarrow{\alpha}$  é de fato diagonal para cada uma das moléculas, sendo  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$  para todas as moléculas, com exceção da água. Aos níveis HF, as polarizabilidades de dipolo estáticas foram computadas analiticamente para as funções moleculares. Ao longo dos cálculos, empregamos funções Gaussianas do tipo harmônicas esféricas.

As componentes do momento de dipolo são dependentes da origem, para uma molécula diatômica ionizada [137]. Os valores das componentes individuais do momento de dipolo e dos tensores polarizabilidade dependem da escolha da origem do sistema de coordenadas.

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

$$\bar{\alpha} = \frac{(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})}{3}, \quad (4.2.1)$$

$$\Delta\alpha = \left[ \frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2}{2} \right]^{1/2}. \quad (4.2.2)$$

Todos os cálculos moleculares teóricos realizados neste trabalho foram executados com o código Gaussian 09 [80].

**4.2.1.3** Funções não contraídas para os sistemas moleculares  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$

Os expoentes de cada função Gaussiana não contraída, contido nas bases AXZP foram reotimizados através da minimização da energia molecular total. Neste trabalho adaptamos o método estocástico MCSA [14] para realizar a otimização de funções Gaussianas não contraídas visando a minimização de energia molecular total. Dessa forma, propomos um tipo de método Monte Carlo Quântico [138] (*Quantum Monte Carlo Methods* - QMCM) para escolha de funções de base Gaussianas não contraídas em ambiente molecular. Para adaptação do algoritmo *Simulated Annealing* (SA) [14], usamos uma nova proposta de esquema de resfriamento em conjunto com a teoria de perturbação Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) [1] para cálculos das energias totais. Dessa forma, visamos uma melhor adaptação de funções correlacionadas para cada sistema molecular. Para testar a eficácia da metodologia de otimização proposta, sua aplicação foi feita para alguns sistemas moleculares.

O conjunto AXZP foi desenvolvido no ambiente atômico para uso em sistemas moleculares em geral. Neste trabalho, usamos o conjunto AXZP como ponto de partida para adaptação das bases Gaussianas em ambientes moleculares específicos, através da reotimização das funções não contraídas no correspondente ambiente molecular. Como exemplo dessa adaptação, desenvolvemos novas bases para os seguintes sistemas moleculares:  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ . Para desenvolver as bases de qualidade dupla zeta dos sistemas moleculares todos os expoentes da simetria s, p e d não contraídos para os átomos B, C, F, N, O e S e todos os expoentes não contraídos da simetria s e p para H foram otimizados dentro do ambiente molecular correspondente através do método MCSA, ao nível de teoria MP2. Dessa forma foi construído um novo conjunto de base para cada um dos sistemas moleculares. Os cálculos MP2 realizados durante o procedimento de otimização das nossas bases moleculares levaram em consideração a aproximação de caroço congelado para o cálculo de correlação eletrônica. Este novo conjunto foi denominado por HXZP (X= D[139], T, Q e 5) (*Hybrid-basis set of Double, Triple, Quadruple, Quintuple Zeta Valence quality plus Polarizations functions*). O ta-

manho da bases do conjunto HXZP é o mesmo do conjunto AXZP. Para HDZP temos (5s2p)/[3s2p] para H, (10s6p2d)/[5s3p2d] para B, C, N, O e F e (13s10p2d)/[8s5p2d] para S; Para HTZP: (6s3p2d)/[4s3p2d] para H, (11s7p3d2f)/[6s4p3d2f] para B, C, N, O e F e (14s11p3d2f)/[9s6p3d2f] para S; Para HQZP: (7s4p3d2f)/[5s4p3d2f] para H, (12s8p4d3f2g)/[7s5p4d3f2g] para B, C, N, O e F (15s12p4d3f2g)/[10s7p4d3f2g] e, para H5ZP: (8s5p4d3f2g)/[6s5p4d3f2g] para H, (15s9p5d4f3g2h)/[8s6p5d4f3g2h] para B, C, N, O e F e (19s13p5d4f3g2h)/ [11s8p5d4f3g2h] para S.

Ao final do processo de reotimização dos expoentes, bases específicas foram obtidas. Os expoentes reotimizados para o átomo de carbono, por exemplo, diferem entre os sistemas  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e  $CS$ , ou seja, para cada sistema molecular há um conjunto de expoentes específico associado a um mesmo átomo. O teorema variacional não se aplica à teoria de perturbação de segunda ordem, desde que este não é um valor esperado do Hamiltoniano. Entretanto, a prática computacional sugere que energia MP2 aproxima-se de um valor limite superior quando aumenta-se o tamanho do conjunto de bases [140].

## 4.2.2 Resultados e Discussão

Os conjuntos HXZP (este trabalho) para sistemas moleculares  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$  foram usados para calcular frequência vibracional harmônica, momento de dipolo, polarizabilidade de dipolo média, polarizabilidade anisotrópica e otimizar a geometria das moléculas.

A reotimização das funções de base Gaussianas pertencentes à base de cada sistema molecular estudado ocorreu de forma simultânea, por intermédio do método MCSA, ajustada para realizar 5250 (175 passos contendo 30 amostras cada) cálculos teóricos de energia molecular MP2.

As energias Hartree-Fock foram comparadas com uma seleção de valores numérico Hartree-Fock (NHF) [141, 142, 47, 48], apresentados na Tabela 4.7. As energias de correlação  $E_2$  obtidas neste trabalho são comparadas com uma seleção de valores teóricos [44, 143, 91, 34, 35, 117] usados como referência (ver Tabela 4.8). As propriedades elétricas



junto HQZP (ver Tabela 4.7), com precisão de pelo menos duas casas decimais para todos os sistemas moleculares. Os limites CBS para as energias HF totais obtidos a partir do conjunto HTZP e HQZP foram superestimados em relação aos resultados NHF para todos os sistemas, com exceção do  $CS$ , na terceira casa decimal para  $CO$ ,  $CS$  e  $N_2$  e na segunda casa decimal para as moléculas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  e  $NO^+$ . Quando esses limites CBS foram calculados a partir dos conjuntos HQZP e H5ZP [CBS(Q5)] eles superestimam o valor NHF na segunda casa decimal ou superior para todos os sistemas.

A partir da Equação 3.4.1, foram calculados os limites CBS para cada sistema molecular, com uso dos conjuntos HDZP, HTZP e HQZP [CBS(DTQ)] e dos conjuntos HTZP, HQZP e H5ZP [CBS(TQ5)]. Os resultados CBS(DTQ) subestimaram os resultados NHF para os sistemas moleculares  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , e  $N_2$  até a terceira casa decimal. Para os demais sistemas esse resultado foi superestimado. Para os resultados CBS(TQ5) observamos concordância até na terceira casa decimal com o valor NHF e apenas o limite CBS(T,Q5) para  $H_2O$  foi subestimado. O método de Truhlar também foi usado para calcular os limites CBS para HDZP e HTZP, CBS(DT)<sub>T</sub>. Os resultados CBS(DT)<sub>T</sub> concordam até a segunda casa decimal com os resultados NHF para  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $N_2$  e  $NO^+$  e para  $H_2O$  eles concordam na terceira casa.

O melhor resultado para energias totais HF, entre os valores não extrapolados, foi encontrado para o conjunto H5ZP, com DRM de 0,80  $mE_h$  em relação os resultados NHF. O limite CBS que mais se aproximou dos resultados NHF foi o CBS(TQ5), com DRM de 0,31  $mE_h$ . O DRM para HDZP foi de 20  $mE_h$ , para HTZP foi de 7,0  $mE_h$  e para HQZP foi de 2,4  $mE_h$ . Os DRM para os limites CBS foram: de 1,9  $mE_h$  para CBS(DT), de 0,95  $mE_h$  para CBS(TQ), de 0,93  $mE_h$  para CBS(Q5), de 2,2  $mE_h$  para CBS(DTQ) e de 2,7  $mE_h$  para CBS(DT)<sub>T</sub>.

Tabela 4.7: Energia total HF do estado fundamental ( $E_h$ ) e limites CBS, calculados com os conjuntos HXZP (X= D, T, Q e 5) para  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

Método	Molécula							
	$BF$	$CN^-$	$CO$	$CO_2$	$CS$	$H_2O$	$N_2$	$NO^+$
HDZP <sup>a</sup>	-124,147454	-92,335109	-112,774463	-187,692301	-435,343453	-76,050518	-108,977692	-128,956142
HTZP <sup>a</sup>	-124,161442	-92,343226	-112,785553	-187,715910	-435,351782	-76,062955	-108,988753	-128,970049
HQZP <sup>a</sup>	-124,166554	-92,347284	-112,788912	-187,722146	-435,357769	-76,066073	-108,991839	-128,975434
H5ZP <sup>a</sup>	-124,168163	-92,348507	-112,790392	-187,724467	-435,360442	-76,066859	-108,993224	-128,977104
CBS(DT) <sup>b</sup> <sub>[120]</sub>	-124,167332	-92,346644	-112,790222	-187,725851	-435,355289	-76,068191	-108,993411	-128,975904
CBS(TQ) <sup>c</sup> <sub>[120]</sub>	-124,170284	-92,350245	-112,791364	-187,726696	-435,362137	-76,068348	-108,994090	-128,979364
CBS(Q5) <sup>d</sup> <sub>[120]</sub>	-124,169851	-92,349790	-112,791945	-187,726902	-435,363248	-76,067684	-108,994678	-128,978855
CBS(DTQ) <sup>e</sup> <sub>[116, 99]</sub>	-124,169497	-92,351340	-112,790372	-187,724384	-435,373070	-76,067116	-108,993032	-128,978838
CBS(TQ5) <sup>f</sup> <sub>[116, 99]</sub>	-124,168902	-92,349035	-112,791557	-187,725843	-435,362601	-76,067125	-108,994354	-128,977854
CBS(DT) <sub>T<sup>g</sup>[122]</sub>	-124,166153	-92,345960	-112,789288	-187,723861	-435,354587	-76,067143	-108,992479	-128,974732
NHF <sup>h</sup>	-124,168779 <sub>[141]</sub>	-92,348951 <sub>[141]</sub>	-112,790907 <sub>[141]</sub>	-187,725408 <sub>[142]</sub>	-435,362420 <sub>[47]</sub>	-76,067488 <sub>[48]</sub>	-108,993826 <sub>[141]</sub>	-128,977741 <sub>[141]</sub>

<sup>a</sup>Conjunto de base híbrido desenvolvido neste trabalho.<sup>b</sup>Limite CBS calculado neste trabalho a partir da Equação 3.4.4 com os conjuntos HDZP e HTZP.<sup>c</sup>Limite CBS calculado neste trabalho a partir da Equação 3.4.4 com os conjuntos HTZP e HQZP.<sup>d</sup>Limite CBS calculado neste trabalho a partir da Equação 3.4.4 com os conjuntos HQZP e H5ZP.<sup>e</sup>Limite CBS calculado neste trabalho a partir da Equação 3.4.1 com os conjuntos HDZP, HTZP e HQZP.<sup>f</sup>Limite CBS calculado neste trabalho a partir da Equação 3.4.1 com os conjuntos HTZP, HQZP e H5ZP.<sup>g</sup>Limite CBS calculado neste trabalho a partir da Equação 3.4.9 com os conjuntos HDZP e HTZP.<sup>h</sup>Resultados NHF extraídos das referências [141] ( $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ ); [142] ( $CO_2$ ); [47] ( $CS$ ); [48] ( $H_2O$ ).

**Energia de correlação  $E_2$** 

Na Tabela 4.8 são apresentadas as energias de correlação eletrônica HXZP/E2, obtidas a partir do método MP2 (*frozen core*), para  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ . Também são apresentados limites CBS calculados com os conjuntos HXZP, além de resultados teóricos usados como referência para  $E_2$  (extraídos da Tabela Nist [143]) referem-se a extrapolações com os conjuntos de base aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ, que usamos como referência. Como observado na tabela, quanto maior o número de funções usadas na base, mais negativa é a energia  $E_2$ . Os limites CBS para a energia de correlação foram calculados de modo análogo aos calculados para a energia HF. Observa-se que os resultados HXZP/E2 aproximam-se dos valores de referência a medida que X cresce. O resultado que mais se aproximou do valor de referência foi o CBS(DT)<sub>T</sub> para o  $CN^-$  que difere em  $-0,07 mE_h$  do valor de referência.

Os resultados de DRM foram calculados, com exclusão da molécula de  $NO^+$ , em relação ao valor de referência. Os DRM para as extrapolações de Feller reduzem com o crescimento do conjunto de base.

Tabela 4.8: Energia E2 do estado fundamental ( $E_h$ ) e limites CBS, calculados com os conjuntos HXZP ( $X = D, T, Q$  e 5)  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

Método	Molécula							
	$BF$	$CN^-$	$CO$	$CO_2$	$CS$	$H_2O$	$N_2$	$NO^+$
HDZP <sup>a</sup>	-0,297263	-0,315504	-0,331092	-0,554987	-0,271961	-0,240357	-0,349355	-0,380272
HTZP <sup>a</sup>	-0,340989	-0,355847	-0,371282	-0,624180	-0,313308	-0,276883	-0,390912	-0,422824
HQZP <sup>a</sup>	-0,356260	-0,371447	-0,385634	-0,655594	-0,329436	-0,287520	-0,404005	-0,436402
H5ZP <sup>a</sup>	-0,364444	-0,378446	-0,393543	-0,668613	-0,336777	-0,293138	-0,410728	-0,444908
CBS(DT) <sup>b</sup> <sub>[120]</sub>	-0,359400	-0,372833	-0,388205	-0,653314	-0,330717	-0,292263	-0,408410	-0,440740
CBS(TQ) <sup>c</sup> <sub>[120]</sub>	-0,367404	-0,382831	-0,396107	-0,678518	-0,341206	-0,295282	-0,413558	-0,446310
CBS(Q5) <sup>d</sup> <sub>[120]</sub>	-0,373031	-0,385790	-0,401841	-0,682272	-0,344478	-0,299033	-0,417782	-0,453832
CBS(DTQ) <sup>e</sup> <sub>[116, 99]</sub>	-0,364456	-0,381283	-0,393606	-0,681717	-0,339752	-0,291890	-0,410026	-0,442765
CBS(TQ5) <sup>f</sup> <sub>[116, 99]</sub>	-0,373895	-0,384141	-0,403252	-0,677826	-0,342907	-0,299428	-0,417826	-0,459171
CBS(DT) <sup>g</sup> <sub>T[122]</sub>	-0,371352	-0,383862	-0,399191	-0,672228	-0,342020	-0,302248	-0,419770	-0,452372
Valores de referência <sup>h</sup>	-0,371308	-0,383793	-0,398634	-0,677139	-0,341132	-0,297978	-0,414633	-

<sup>a</sup>Conjunto de base híbrido desenvolvido neste trabalho.<sup>b</sup>Limite CBS calculado neste trabalho a partir da Equação 3.4.4 com os conjuntos HDZP e HTZP.<sup>c</sup>Limite CBS calculado neste trabalho a partir da Equação 3.4.4 com os conjuntos HTZP e HQZP.<sup>d</sup>Limite CBS calculado neste trabalho a partir da Equação 3.4.4 com os conjuntos HQZP e H5ZP.<sup>e</sup>Limite CBS calculado neste trabalho a partir da Equação 3.4.1 com os conjuntos HDZP, HTZP e HQZP.<sup>f</sup>Limite CBS calculado neste trabalho a partir da Equação 3.4.1 com os conjuntos HTZP, HQZP e H5ZP.<sup>g</sup>Limite CBS calculado neste trabalho a partir da Equação 3.4.9 com os conjuntos HDZP e HTZP.<sup>h</sup>Valores de referência extraído da referência [143]

#### 4.2.2.2 Frequência vibracional harmônica

Na Tabela 4.9, apresentamos os resultados para as frequências vibracionais harmônicas, calculadas a partir dos conjuntos HXZP ( $X = D, T, Q$  e  $5$ ) (este trabalho) através de dois níveis de teoria CCSD(T) e MP2 (*frozen core*) para  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$  em suas respectivas geometrias de equilíbrio experimentais. Também mostramos os resultados experimentais [144, 145]. Não foi encontrado na literatura frequência harmônica experimental para  $CN^-$ .

Os resultados HXZP/CCSD(T) superestimam os resultados experimentais, exceto para um dos modos normais de vibração para  $CO_2$  (HXZP,  $X = D, Q$  e  $5$ ) e para  $H_2O$  (HDZP e HQZP). Os resultados HXZP/MP2 também superestimam, em geral, os resultados experimentais, exceto para  $N_2$ ,  $NO^+$  e um dos de modos normais de vibração do  $CO_2$  e do  $H_2O$ . Em geral, os melhores resultados foram obtidos com o conjunto H5ZP e os resultados CCSD(T) e MP2, HQZP e H5ZP são semelhantes exceto para o  $CN^-$ /CCSD(T). O DRM /CCSD(T) calculado em relação aos resultados experimentais, excluindo a molécula  $CN^-$ , foi 1,8% para HDZP, 1,2% para HTZP, 1,0% para HQZP e 0,9% para H5ZP. A melhor e a pior concordância com as frequências experimentais foram obtidos com H5ZP para um dos modos normais de vibração da  $H_2O$  ( $\sim 0,04\%$ ) e com HDZP para  $CO_2$  ( $\sim 4\%$ ), respectivamente. O DRM/MP2, excluindo a molécula  $CN^-$ , foi 2,3% para HDZP, 1,4% para HTZP, 1,5% para HQZP e 1,4% para H5ZP. Apenas as moléculas  $BF$  e  $CS$  as frequências calculadas (CCSD(T) e MP2) melhoram monotonicamente sua concordância com os resultados experimentais com o crescimento do conjunto HXZP. Para os demais sistemas não houve melhora monotônica nos resultados para as frequências, porém observamos que os melhores resultados estão, em geral, associado conjuntos maiores, exceto para  $N_2$  e  $NO^+$ .

O resultado de frequência MP2 mais preciso em relação ao experimental foi obtido com o conjunto H5ZP, com desvio de 0,14% para a molécula  $CO$ , o menos preciso ocorreu com o conjunto HDZP, um dos de modos normais de vibração  $CO_2$ , com desvio de 5,6%.

Tabela 4.9: Frequência vibracional harmônica HXZP/CCSD(T) e HXZP/MP2 ( $\text{em cm}^{-1}$ ) e resultados experimentais para  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

Molécula	Método	HDZP	HTZP	HQZP	H5ZP	Experimental (harmônica)
$BF$	CCSD(T)	1445,5	1431,9	1417,9	1416,9	1402,16[144]
	MP2	1443,6	1429,4	1415,5	1414,7	
$CN^-$	CCSD(T)	2139,8	2152,1	2128,7	2213,0	-
	MP2	2113,0	2124,7	2100,8	2098,7	
$CO$	CCSD(T)	2196,4	2186,8	2187,2	2184,7	2169,76[144]
	MP2	2185,3	2175,3	2175,3	2172,8	
$CO_2$	CCSD(T)	647,5	676,4	664,4	667,2	673[145]
	MP2	635,6	663,2	648,0	650,2	
	CCSD(T)	1373,4	1366,8	1363,9	1363,2	1354[145]
	MP2	1373,9	1366,1	1362,9	1362,1	
	CCSD(T)	2433,6	2425,1	2415,5	2414,9	2397[145]
	MP2	2485,4	2476,2	2467,7	2467,2	
$CS$	CCSD(T)	1317,6	1314,1	1308,8	1306,2	1285,15[144]
	MP2	1324,4	1319,4	1313,9	1311,9	
$H_2O$	CCSD(T)	1639,6	1658,0	1645,5	1648,6	1648[145]
	MP2	1624,1	1640,7	1627,5	1630,4	
	CCSD(T)	3892,4	3863,1	3854,7	3855,9	3832[145]
	MP2	3901,3	3871,2	3862,0	3862,8	
	CCSD(T)	3998,4	3966,4	3965,3	3964,5	3942[145]
	MP2	4023,8	3990,7	3989,2	3988,1	
$N_2$	CCSD(T)	2401,6	2409,8	2405,1	2404,9	2358,57[144]
	MP2	2343,2	2350,8	2346,2	2346,1	
$NO^+$	CCSD(T)	2395,5	2400,2	2397,2	2396,3	2376,72[144]
	MP2	2327,3	2332,4	2328,7	2327,9	

#### 4.2.2.3 Momento de dipolo

Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados de momentos de dipolo elétrico HF e MP2 calculados com os conjuntos HXZP ( $X = D, T, Q$  e  $5$ ) (este trabalho) para  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$  em suas geometrias de equilíbrio experimentais, com a origem do sistema de coordenadas no centro de massa. Também são apresentados os correspondentes resultados experimentais.

Um resultado NHF mais antigo de momento de dipolo para  $CO$  é  $-0,2646$  D [152]. Este valor está em bom acordo com os valores encontrados, o melhor resultado foi cerca de  $0,08\%$  diferente do valor numérico para o conjunto H5ZP e o pior difere em cerca de  $8\%$  para o HDZP. Em relação ao experimental difere em mais de  $300\%$ , este valor é esperado, pois é conhecido que o valor do momento de dipolo do monóxido de carbono inverte o

sinal ao nível HF [137]. O valor de referência NHF para o CS é 1,6333 D [153]. Os resultados teóricos da molécula de CS obtidos com os conjuntos HXZP ( $X = D, T, Q$  e 5) diferem em cerca de 1% em relação do valor de referência NHF. O melhor resultado da molécula de CS foi obtido com HDZP e difere cerca de 0,60% da referência NHF. Para o HDZP/HF o erro em relação aos resultados experimentais apresentados na Tabela 4.10 foi inferior a 20% para as moléculas com exceção do CO. O melhor resultado foi obtido para  $H_2O$ /HQZP/HF apresentando DR de 6,7%. O melhor DRM/HF foi obtido para o conjunto HDZP. Constatamos que o momento de dipolo HF piora com o aumento do conjunto de base para os sistemas estudados neste trabalho.

Tabela 4.10: Momento de dipolo elétrico ( $D$ ) HF e MP2 calculados com os conjuntos HXZP ( $X = D, T, Q$  e 5)  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $N_2$  e  $NO^+$  e resultados experimentais.

Molécula	Método	HDZP	HTZP	HQZP	H5ZP	Experimental
$BF$	HF	0,5728	0,8910	0,8720	0,8714	0,5±0,2[146]
	MP2	0,7516	1,0238	0,9799	0,9816	
$CN^-$	HF	0,4834	0,4213	0,4044	0,4062	-
	MP2	0,8540	0,7868	0,7455	0,7435	
$CO$	HF	-0,2433	-0,2707	-0,2639	-0,2648	0,109[130]
	MP2	0,3350	0,2863	0,2764	0,2731	
$CO_2$	HF	0	0	0	0	0
	MP2	0	0	0	0	
$CS$	HF	1,6235	1,6233	1,6152	1,6206	1,957[130]
	MP2	2,2924	2,2760	2,2566	2,2575	
$H_2O$	HF	2,0064	1,9884	1,9780	1,9823	1,853[130]
	MP2	1,8968	1,8441	1,8535	1,8643	
$N_2$	HF	0	0	0	0	0
	MP2	0	0	0	0	
$NO^+$	HF	-0,6530	-0,6366	-0,6449	-0,6445	-
	MP2	-0,1831	-0,1791	-0,1894	-0,1905	

Os DRM foram calculados considerando-se apenas as moléculas  $BF$ ,  $CO$ ,  $CS$  e  $H_2O$  observamos que os resultados HXZP ( $X = D, T, Q$  e 5)/MP2 de momento de dipolo elétrico são maiores que os resultados HXZP/HF, com exceção da molécula  $H_2O$ /MP2, cuja diferença com o resultado experimental foi reduzida para 0,03% com o HQZP. Para a molécula BF a concordância com o valor experimental piorou quando calculado ao nível MP2. Para o monóxido de carbono a inclusão da correlação eletrônica corrige o sinal  $C^-O^+$  que para a teoria HF foi  $C^+O^-$ . Esse sinal é corrigido apenas se uma quantidade

adequada de correlação eletrônica é incluída. Novamente o menor DRM foi encontrado para o conjunto HDZP.

#### 4.2.2.4 Polarizabilidade de dipolo

A polarizabilidade é uma propriedade que depende principalmente dos elétrons mais externos. Como as bases foram geradas através da minimização da energia, que privilegia elétrons internos, a polarizabilidade é uma propriedade importante para avaliar a qualidade da base. Na Tabela 4.11 são apresentados valores de polarizabilidades média de dipolo e polarizabilidade anisotrópica calculadas ao nível MP2 (*frozen core*) para os sistemas moleculares  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

Tabela 4.11: Polarizabilidade média de dipolo (*a.u.*),  $\bar{\alpha}$ , e polarizabilidade anisotrópica (*a.u.*),  $\Delta\alpha$ , MP2 para os sistemas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ , e  $NO^+$ .

Molécula		HADZP	HATZP	HAQZP	HA5ZP	Experimental
$BF$	$\bar{\alpha}$	12,3513	19,6023	19,8399	19,9837	-
	$\Delta\alpha$	0,379238	2,063499	2,283275	2,502558	-
$CN^-$	$\bar{\alpha}$	22,9748	27,7639	29,6661	30,0855	-
	$\Delta\alpha$	9,128454	10,87297	9,794486	9,027507	-
$CO$	$\bar{\alpha}$	11,4658	12,2861	13,1245	13,1312	13,09[147]
	$\Delta\alpha$	4,694559	4,314155	3,678767	3,62826	3,58[150]
$CO_2$	$\bar{\alpha}$	14,4016	16,6008	17,6454	17,7287	17,75[148]
	$\Delta\alpha$	16,0004	15,30835	14,41501	14,38278	14,17[149]
$CS$	$\bar{\alpha}$	25,0045	27,6944	28,2595	28,2109	-
	$\Delta\alpha$	17,38709	14,56496	14,02568	14,004284	-
$H_2O$	$\bar{\alpha}$	7,4148	8,8760	9,6350	9,6629	9,83±0,02[149]
	$\Delta\alpha$	2,355161	1,535746	0,519658	0,418215	0,67[151]
$N_2$	$\bar{\alpha}$	9,4729	10,1153	11,4223	11,4602	11,92[149]
	$\Delta\alpha$	5,470474	5,262542	4,151964	4,130066	4,7[149]
$NO^+$	$\bar{\alpha}$	6,2191	6,6861	6,8366	6,8358	-
	$\Delta\alpha$	3,674035	3,022632	2,957638	2,961519	-

Pode-se perceber (ver Tabela 4.11) que com exceção das moléculas  $CS$  e  $NO^+$  o módulo da polarizabilidade de dipolo médio,  $\bar{\alpha}$ , aumenta com o crescimento do número de funções da base. Para todos os sistemas moleculares com exceção do  $CO$  (HQZP e H5ZP) os valores teóricos subestimam os valores experimentais apresentados na Tabela 4.11. Os desvios em relação ao resultado experimental diminuem a medida que são usados conjuntos HXZP com mais funções. O DRM de  $\bar{\alpha}$  em relação aos resultados experimentais são: 19% para

HDZP, 9% para HTZP, 1,75% para HQZP e 1,50% para H5ZP. Estes resultados sugerem que conjuntos de bases mais extensos são importantes para caracterizar a polarizabilidade de dipolo média. Para todas as moléculas o DR resuziu com o crescimento do conjunto de base. O maior DR com o conjunto HDZP foi com a molécula de  $H_2O$  aproximadamente 25%, para os demais conjuntos o maior DR foi encontrado com a molécula de  $N_2$ , para HTZP foi de 15,1%, para HQZP foi de 4,2% e para H5ZP foi de 1,7%.

Os resultados da anisotropia da polarizabilidade,  $\Delta\alpha$ , também são apresentados na Tabela 4.11. Para  $BF$  a anisotropia cresce com o crescimento dos conjuntos HXZP. Para as demais moléculas ocorrem, em geral, redução no valor  $\Delta\alpha$  a medida que usamos conjuntos HXZP mais externos (exceção para  $CN^-$ /HDZP e  $NO^+$ /H5ZP). Os DRM encontrados para os conjuntos HXZP reduzem com o crescimento das bases dupla até a quádrupla, 78% (HDZP), 42% (HTZP), 10% (HQZP), e volta a aumentar para H5ZP (13%). Os maiores DR para todos os métodos foi obtido com a molécula  $H_2O$ . Uma análise mais significativa deve ser realizada considerando um maior número de sistemas, visto que encontramos dados experimentais para apenas quatro sistemas.

#### 4.2.2.5 Geometria de Equilíbrio

Na Tabela 4.12 são apresentados resultados de otimização de geometria (comprimento e ângulo de ligação) com uso dos conjuntos HXZP, para as moléculas estudadas neste trabalho ( $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ ). Os respectivos resultados experimentais também são apresentados.

Os DRM dos parâmetros geométricos em relação aos resultados experimentais foram: 0,84% para HDZP, 0,59% para HTZP, 0,61% para HQZP e 0,57% para H5ZP. Observa-se que o crescimento dos conjuntos HXZP de X=3 a X=5 não produz diferença significativa e, apesar do conjunto H5ZP apresentar o menor DRM, uma conclusão definitiva não pode ser tirada sem um estudo mais detalhado com uma amostra maior de sistemas. O menor DRM foi obtido para o BF, 0,02% (HDZP), enquanto o pior DRM foi de 1,68% para  $NO^+$  (HDZP).

Tabela 4.12: Comprimento de ligação (Å) e ângulo (°) otimizados com o método MP2 para  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

Molécula	MDZP	MTZP	MQZP	M5ZP	Experimental
$BF$	1,2628	1,2639	1,2645	1,2646	1,2626[130]
$CN^-$	1,188	1,185	1,187	1,187	1,172[136]
$CO$	1,1361	1,1342	1,1347	1,1342	1,1283[32]
$CO_2$	1,1665	1,1658	1,1663	1,1652	1,1600[130]
$CS$	1,5435	1,5384	1,5372	1,5355	1,5344[35]
$H_2O$	103,68	104,27	104,37	104,41	104,52[33]
	0,963	0,958	0,958	0,958	0,9572[33]
$N_2$	1,1115	1,1099	1,1098	1,1097	1,094[32]
$NO^+$	1,0809	1,0782	1,0783	1,0780	1,063[136]

## 4.3 Geração de bases Gaussianas em ambiente molecular

### 4.3.1 Introdução

As bases HXZP (este trabalho) foram usadas como ponto de partida para geração de uma nova sequência hierárquica de conjunto de bases, totalmente otimizadas em ambiente molecular chamaremos esse conjunto de MXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ) (*Molecular basis set of Double, Triple, Quadruple, Quintuple Zeta valence quality plus Polarizations functions*).

Para a geração dos conjuntos MXZP, todos os expoentes das bases Gaussianas de cada sistema foram otimizados em ambiente molecular com uso do método Monte Carlo SA. Foram realizados 28000 cálculos para otimizar as bases moleculares de dupla a quádrupla MXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ) para cada sistema estudado ( $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ ). Os cálculos foram realizados para  $BF$  ( $R_{B-F} = 2.386$  a.u.),  $CO$  ( $R_{C-O} = 2.132$  a.u.),  $CO_2$  ( $R_{C-O} = 1.160$  Å),  $CN^-$  ( $R_{C-N} = 2.214$  a.u.),  $CS$  ( $R_{C-S} = 2.89964$  a.u.),  $H_2O$  ( $R_{O-H} = 0,9572$  Å e  $\theta_{HOH} = 104,5^\circ$ ),  $N_2$  ( $R_{N-N} = 2.068$  a.u.) e  $NO^+$  ( $R_{N-O} = 2.0088$  a.u.) em suas geometrias de equilíbrio ( $NO^+$  e  $CN^-$  [136];  $BF$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$  e  $N_2$  [130];  $H_2O$  [33]).

Ao final deste trabalho podemos comparar conjuntos de bases de mesmos tamanhos gerados totalmente em ambiente atômico (AXZP), conjuntos híbridos (gerado parte em

ambiente atômico e parte em ambiente molecular) e conjuntos totalmente gerados em ambiente molecular.

### 4.3.2 Geração das bases MXZP para os sistemas moleculares $BF$ , $CN^-$ , $CO$ , $CO_2$ , $CS$ , $H_2O$ , $N_2$ e $NO^+$

A geração dos conjuntos de bases MXZP foi realizada usando o método estocástico QMCM [138], baseado no algoritmo (SA) [14], com uma proposta nova de resfriamento implementada através de uma rotina de otimização desenvolvida para realização deste trabalho. Os expoentes das bases Gaussianas que compõem os conjuntos HXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ) foram completamente reotimizados no ambiente molecular, através do algoritmo SA, inicialmente ao nível HF e posteriormente ao nível MP2. Ao final desse procedimento novas bases Gaussianas MXZP foram geradas totalmente no ambiente molecular, para  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ . Aplicações dos conjuntos MXZP foram feitas para o cálculo de propriedades dos sistemas estudados.

Para obtermos maior economia computacional, os conjuntos MXZP foram gerados a partir dos conjuntos HXZP, considerando a otimização no ambiente molecular das funções correspondentes ao estado fundamental dos átomos presentes em cada molécula sem realização da contração, ou seja, simetria  $s$  para o H da molécula  $H_2O$  e simetrias  $s$  e  $p$  para os demais átomos das demais moléculas estudadas ( $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ ). Este procedimento foi realizado para todos os conjuntos MXZP ao nível de teoria HF. Consideramos a otimização total dos expoentes no ambiente molecular, logo, por exemplo, os expoentes das bases obtidas para o átomo de O são distintos nas diferentes moléculas estudadas contendo o O, a saber:  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  e  $NO^+$ .

Após definidos os expoentes otimizados ao nível HF, foram otimizadas as funções de polarização com o critério de minimização da energia total molecular MP2 a saber: para MDZP, duas funções  $s$ , duas funções  $p$  e duas funções  $d$  para todos os átomos com exceção do átomo de H, onde foram otimizadas apenas duas funções  $s$  e duas funções  $p$ ; para MTZP, para o átomo de H foram otimizadas três funções  $s$ , três funções  $p$  e duas funções

d e para os demais átomos três funções s, três funções p, três funções d e duas funções f ; para o conjunto MQZP, para todos os átomos com exceção do H foram otimizadas quatro funções s, quatro funções p, quatro funções d, três funções f e duas funções g, já para o átomo de H foram quatro funções s, quatro funções p, três funções d e duas funções f.

Após todas as funções de base serem reotimizadas no ambiente molecular, um novo esquema de contração segmentado foi proposto para cada sistema estudado e cada conjunto de bases MXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ). Os novos esquemas de contração foram obtidos, em ambiente atômico, pela minimização das perdas de energia com a contração. A rotina de contração proposta agrega, preferencialmente, os expoentes menos difusos. Os esquemas de contração obtidos para os conjuntos de bases otimizados no ambiente molecular são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Esquema de contração utilizado para os conjuntos MXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ), para  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $N_2$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

Molécula	MDZP	MTZP	MQZP
$BF$	$B(52111/411/11)$	$B(422111/4111/111/11)$	$B(6111111/41111/1111/111/11)$
	$F(52111/411/11)$	$F(611111/4111/111/11)$	$F(5211111/41111/1111/111/11)$
	$C(52111/411/11)$	$C(512111/4111/111/11)$	$C(6111111/41111/1111/111/11)$
$CN^-$	$N(52111/411/11)$	$N(521111/4111/111/11)$	$N(6111111/41111/1111/111/11)$
	$C(52111/411/11)$	$C(521111/4111/111/11)$	$C(6111111/41111/1111/111/11)$
$CO$	$O(52111/411/11)$	$O(521111/4111/111/11)$	$O(6111111/41111/1111/111/11)$
	$C(52111/411/11)$	$C(521111/4111/111/11)$	$C(6111111/41111/1111/111/11)$
$CO_2$	$O(52111/411/11)$	$O(521111/4111/111/11)$	$O(6111111/41111/1111/111/11)$
	$C(52111/411/11)$	$C(521111/4111/111/11)$	$C(6111111/41111/1111/111/11)$
$CS$	$S(51211111/61111/11)$	$S(51112111/511211)$	$S(521111111/5211111/1111/111/11)$
	$H(311/11)$	$H(3111/111/11)$	$H(22111/1111/111/11)$
$H_2O$	$O(52111/411/11)$	$O(611111/4111/111/11)$	$O(6111111/41111/1111/111/11)$
	$N(52111/411/11/11)$	$N(611111/4111/111/11)$	$N(6111111/41111/1111/111/11)$
$NO^+$	$N(52111/411/11)$	$N(521111/3211/111/11)$	$N(6111111/41111/1111/111/11)$
	$O(52111/411/11)$	$O(521111/4111/111/11)$	$O(6111111/41111/1111/111/11)$

### 4.3.3 Resultados e Discussões

#### Energia Hartree-Fock total

Na Tabela 4.14 são apresentados os resultados para a energia total HF dos sistemas estudados para os conjuntos AXZP e MXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ). Apresentamos também os limites CBS e os valores numérico HF.

Observa-se que os resultados para as energias totais HF ficam mais precisos com o aumento de tamanho dos conjuntos de base sendo que os melhores resultados são obtidos para os conjuntos MXZP. O DRM para o conjunto MDZP foi de  $15 mE_h$  e para o MQZP foi de  $2 mE_h$ . Para o conjunto MDZP o menor DR,  $10 mE_h$ , foi obtido para a molécula  $CN^-$ , para o conjunto ADZP foi  $17 mE_h$  para a molécula  $H_2O$ . O melhor resultado (DR de  $1,1 mE_h$ ) dentre todos os conjuntos estudados foi obtido com o conjunto MQZP para a molécula  $H_2O$ . Para os conjuntos AXZP, o menor DR ( $1,5 mE_h$ ) foi obtido para a  $H_2O$ , com o conjunto AQZP.

Os conjuntos MXZP foram usados para estudo do limite CBS das energias totais HF e E2, através das fórmulas de extrapolação de Feller [116, 99], de Halkier [120] e de Truhlar [122].

Como o método de Halkier [120] obtivemos os limites CBS(DT) com as bases MDZP e MTZP e CBS(TQ) com as bases MTZP e MQZP. O menor DR para o CBS(DT),  $0,26 mE_h$ , foi obtido para a molécula  $N_2$  e subestima o resultado NHF. A pior concordância foi para a molécula  $NO^+$  subestimando o valor em  $5,1 mE_h$ . Para o CBS(TQ) o DRM foi  $1,6 mE_h$ , com o menor desvio relativo foi  $0,43 mE_h$  para o  $N_2$ .

Com o método de Feller [116, 99] obtivemos apenas os resultados CBS (DTQ), pois para este método são necessários três parâmetros para extrapolação para o limite CBS. Os limites CBS(DTQ) em geral superestimaram os resultados NHF para os sistemas estudados, com exceção das moléculas  $CN^-$ ,  $CO_2$  e  $N_2$ . O melhor limite CBS(DTQ) foi obtido para a molécula de  $N_2$ , que subestima o valor NHF em  $0,64 mE_h$ .

As extrapolações dos conjuntos MXZP segundo o método de Truhlar CBS(DT)<sub>T</sub> também foram realizadas (ver Equação 3.4.9). Os limites CBS encontrados subestimam em no

máximo  $5,8 mE_h$  o valor NHF. O DRM foi de  $3,4 mE_h$  pra o  $\text{CBS(DT)}_T$ .

Os resultados  $E_{HF}/\text{MXZP}$  para os sistemas estudados são mais acurados que os correspondentes resultados obtidos com as bases otimizadas em ambiente atômico ( $E_{HF}/\text{AXZP}$ ), com exceção do BF que concorda até a quinta casa decimal com o resultado  $E_{HF}/\text{MQZP}$ . Portanto, embora a segunda parte da otimização dos conjuntos MXZP privilegie a energia de correlação eletrônica, ao final dos procedimentos de geração desses conjuntos, obtivemos bases ainda capazes de produzir resultados acurados para  $E_{HF}$ .

Tabela 4.14: Energia HF total ( $E_h$ ) para o estado fundamental dos sistemas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

Método	Molécula							
	$BF$	$CN^-$	$CO$	$CO_2$	$CS$	$H_2O$	$N_2$	$NO^+$
ADZP	-124,136650	-92,329555	-112,764781	-187,683224	-435,336228	-76,050246	-108,967528	-128,945374
MDZP	-124,153961	-92,338952	-112,778010	-187,699514	-435,344789	-76,057282	-108,978628	-128,961907
ATZP	-124,158972	-92,341674	-112,781730	-187,710944	-435,350304	-76,059833	-108,984586	-128,966628
MTZP	-124,161305	-92,342733	-112,785633	-187,719308	-435,354456	-76,062873	-108,989507	-128,969430
AQZP	-124,166360	-92,347276	-112,788751	-187,721928	-435,357325	-76,066019	-108,991692	-128,975153
MQZP	-124,166356	-92,347635	-112,789331	-187,721479	-435,359785	-76,066380	-108,992254	-128,975792
CBS(DT) <sub>[120]</sub>	-124,164397	-92,344325	-112,788843	-187,727642	-435,358526	-76,065227	-108,994088	-128,972598
CBS(TQ) <sub>[120]</sub>	-124,170042	-92,351212	-112,792030	-187,723063	-435,363674	-76,068939	-108,994259	-128,980435
CBS(DTQ) <sub>[116, 99]</sub>	-124,177482	-92,326199	-112,792815	-187,721746	-435,366331	-76,072282	-108,993182	-129,010654
CBS(DT) <sub>T</sub> [122]	-124,163778	-92,344006	-112,788200	-187,725974	-435,357712	-76,064756	-108,993171	-128,971964
NHF	-124,168779 <sub>[141]</sub>	-92,348951 <sub>[141]</sub>	-112,790907 <sub>[141]</sub>	-187,725408 <sub>[142]</sub>	-435,362420 <sub>[47]</sub>	-76,067488 <sub>[48]</sub>	-108,993826 <sub>[141]</sub>	-128,977741 <sub>[141]</sub>

### Energia de correlação $E_2$

Na Tabela 4.15 são apresentados os resultados para energia de correlação eletrônica  $E_2$  (*frozen core*), para  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ , obtidos com os conjuntos AXZP e MXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ). Apresentamos também os limites CBS calculados com os métodos de de Feller [116, 99], de Halkier [120] e de Truhlar [122], bem como os valores usados como referência para a energia de correlação  $E_2$  extraídos das referências [44, 143, 34, 33].

Nota-se que quanto maior a base maior a parcela referente à energia de correlação eletrônica (ver Tabela 4.15). O DRM, excluindo a molécula de  $NO^+$ , para as energias  $E_2$  calculados com o conjunto MDZP foi  $76 mE_h$ , enquanto para o conjunto ADZP foi  $106 mE_h$ . Para o conjunto MQZP o DRM foi de  $11 mE_h$ , enquanto para AQZP foi de  $15 mE_h$ . Os resultados obtidos para as energias  $E_2$  com os conjuntos MXZP foram significativamente mais acurados do que os obtidos com os conjuntos AXZP (ver Tabela 4.15). Também observamos que as correspondentes diferenças diminuem com o aumento do conjunto de base.

As extrapolações para o limite CBS foram realizadas com os métodos de Feller [116, 99], de Halkier [120] e de Truhlar [122], de forma análoga às extrapolações feitas para energia HF (a energia HF apenas foi substituída pela  $E_2$ ). A melhor energia  $E_2$  foi obtida para CBS(DTQ) de Feller [116, 99] para a molécula de  $N_2$  com DRM de  $0,18 mE_h$ , enquanto para MQZP o DRM foi de  $9 mE_h$ .

O Método de Halkier foi usado para obtenção dos limites CBS(DT) e CBS(TQ). O DRM, excluindo a molécula de  $NO^+$ , para o CBS(DT) foi  $10 mE_h$  e para CBS(TQ) foi  $2 mE_h$ . Os melhores resultados foram para a base de  $7 mE_h$  para  $N_2/CBS(DT)$  e  $0,8 mE_h$  para  $BF/CBS(TQ)$ .

Com o Método de Feller foi calculado o limite CBS(DTQ) para cada sistema estudado, resultando em um DRM de  $3,5 mE_h$ , o DRM foi realizado excluindo a molécula de  $NO^+$ . O menor DR foi para a  $BF$  de  $0,26 mE_h$ . Para o  $H_2O$  foi o maior DR de  $15 mE_h$ .

Usando para o método de Truhlar, o DRM, excluindo  $NO^+$ , obtido foi de  $14 mE_h$ . A

molécula de  $CO_2$  apresentou o maior DR para o método de Truhlar de  $mE_h$ .

Tabela 4.15: Energia E2 (*frozen core* em hartree) para o estado fundamental dos sistemas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

Método	Molécula							
	$BF$	$CN^-$	$CO$ ,	$CO_2$	$CS$	$H_2O$	$N_2$	$NO^+$
ADZP	-0,257729	-0,295999	-0,297667	-0,500575	-0,259288	-0,216437	-0,316514	-0,341860
MDZP	-0,293981	-0,315874	-0,329436	-0,552041	-0,272559	-0,239739	-0,348605	-0,380274
ATZP	-0,328916	-0,350680	-0,361038	-0,611811	-0,309824	-0,266979	-0,378856	-0,410054
MTZP	-0,339646	-0,356309	-0,370172	-0,627226	-0,312291	-0,271435	-0,389937	-0,424465
AQZP	-0,354872	-0,370847	-0,384623	-0,652629	-0,329156	-0,286308	-0,401864	-0,435395
MQZP	-0,358433	-0,373013	-0,388189	-0,658854	-0,331169	-0,289351	-0,405465	-0,439497
CBS(DT) <sub>[120]</sub>	-0,358873	-0,373334	-0,387324	-0,658883	-0,329020	-0,284781	-0,407340	-0,443072
CBS(TQ) <sub>[120]</sub>	-0,372142	-0,385202	-0,401337	-0,681934	-0,344945	-0,302425	-0,416796	-0,450466
CBS(DTQ) <sub>[116, 99]</sub>	-0,371565	-0,384771	-0,402477	-0,681820	-0,348258	-0,312644	-0,414809	-0,447246
CBS(DT) <sub><math>\tau</math>, [122]</sub>	-0,355025	-0,369927	-0,383891	-0,652547	-0,325672	-0,282110	-0,403857	-0,439348
Referência <sub>[143]</sub>	-0,371308	-0,383793	-0,398634	-0,677139	-0,341132	-0,297978	-0,414633	-

### C.2.1 Frequência vibracional harmônica

Na Tabela 4.16 são apresentados resultados CCSD(T) e MP2 obtidos com os conjuntos MXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ) para  $BF$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $NO^+$  e os correspondentes resultados experimentais de frequência vibracional harmônica para os sistemas estudados, exceto  $CN^-$ .

A partir da Tabela 4.16 verifica-se que, em geral, os resultados teóricos CCSD(T) superestimam os dados experimentais para as frequências vibracionais harmônicas, exceto para a primeira frequência apresentada para o  $CO_2$  e também para  $H_2O$ . O DRM foi calculado excluindo-se a molécula de  $CN^-$ , sendo de 2,0% para MDZP, de 1,1% para MTZP e 0,8% para MQZP. As frequências vibracionais harmônicas das moléculas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CS$  e  $CO_2$  (para os dois modos normais não degenerados) diminuí com o crescimento das bases enquanto para os dois modos degenerados do  $CO_2$  a frequência aumenta. O maior desvio, 6,95%, foi obtido para os modos de vibração degenerado do  $CO_2$  do conjunto MDZP.

Os resultados teóricos de frequência vibracional harmônica ao nível MP2 para o primeiro modo vibracional  $CO_2$  (Tabela 4.16) subestimam os resultados experimentais. O mesmo ocorre para o primeiro modo vibracional da  $H_2O$  (MDZP e MQZP) e para as frequências vibracionais harmônicas do  $N_2$  e do  $NO^+$  (MTZP), as demais frequências superestimam o resultado experimental. Os DRM das frequências vibracionais em relação aos resultados experimentais foram: 2,4% para MDZP, 1,2% para MTZP e 1,3% para MQZP. Para as moléculas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e  $CS$  a medida que o conjunto MXZP aumenta a concordância com os resultados experimentais.

Tabela 4.16: Frequência vibracional harmônica ( $cm^{-1}$ ) CCSD(T) e MP2 para os sistemas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

Molécula	Método	MDZP	MTZP	MQZP	Experimental (harmônica)
$BF$	CCSD(T)	1464,8	1424,9	1417,8	1402,16[144]
	MP2	1461,5	1422,1	1415,4	
$CN^-$	CCSD(T)	2145,3	2133,5	2127,5	-
	MP2	2119,0	2105,9	2099,8	
$CO$	CCSD(T)	2195,3	2187,1	2185,8	2169,76[144]
	MP2	2184,2	2175,7	2174,2	
$CO_2$	CCSD(T)	626,2	665,3	669,2	673[145]
	MP2	614,8	651,3	653,0	
	CCSD(T)	1370,0	1364,9	1363,3	1354[145]
	MP2	1369,7	1364,1	1362,2	
	CCSD(T)	2427,0	2420,6	2415,6	2397[145]
	MP2	2479,3	2472,3	2467,6	
$CS$	CCSD(T)	1316,1	1304,7	1303,6	1285,15[144]
	MP2	1322,8	1310,5	1308,8	
$H_2O$	CCSD(T)	1662,9	1665,4	1651,1	1648[145]
	MP2	1645,3	1648,2	1634,0	
	CCSD(T)	3859,0	3826,6	3851,6	3832[145]
	MP2	3869,6	3835,6	3858,5	
	CCSD(T)	3967,1	3914,8	3960,9	3942[145]
	MP2	3993,8	3941,0	3984,5	
$N_2$	CCSD(T)	2404,6	2409,1	2405,3	2358,57[144]
	MP2	2346,7	2350,1	2346,6	
$NO^+$	CCSD(T)	2396,3	2400,3	2396,6	2376,72[144]
	MP2	2328,0	2332,3	2328,1	

### C.2.2 Momento de dipolo

Na Tabela 4.17 são apresentados os resultados teóricos HF/MXZP e MP2/MXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ) e os resultados experimentais para os momentos de dipolos dos sistemas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

O resultado NHF do momento de dipolo para o  $CO$  é de -0,2646 D [152] e os DR calculados entre esse valor e os correspondentes resultados obtidos com os conjuntos MXZP foram 1,8% para MDZP (subestimando o resultado NHF) e 0,4% para MQZP (superestimando o resultado NHF). Dessa forma os resultados teóricos de momento de dipolo para o  $CO$  obtidos com os conjuntos MXZP apresentam boa concordância com o valor NHF.

O valor para o momento de dipolo NHF é 1,6333 D [153] para o  $CS$ . O melhor resultado

de DR do  $CS$  comparado com o resultado NHF foi para o MQZP com 0,4% subestimando o valor NHF.

Para as moléculas de  $CO$  e de  $CS$  a concordância melhorou monotonicamente com o crescimento da base. Os resultado teóricos HF de momento de dipolo do  $CO$  mostram uma inversão de polaridade em relação à experimental. Isto produz um grande desvio em relação ao experimental, cerca de 340%. Para o método MP2 o sinal do  $CO$  é acertado em relação ao experimental e quanto maior a base maior a concordância com o resultado experimental. O melhor resultado foi para o conjunto MQZP com a  $H_2O$  com desvio médio de 7% de erro em relação ao experimental. Com exceção da  $H_2O$  o crescimento das bases em conjunto com o método correlacionado, MP2, produziu aumentou no valor dos momentos de dipolos.

Tabela 4.17: Momento de dipolo elétrico (em  $D$ ) HF e MP2 para os sistemas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

Molécula	Método	MDZP	MAZP	MQZP	Experimental
$BF$	HF	0,9216	0,8722	0,8646	0,5±0.2[146]
	MP2	1,0595	1,0005	0,9798	
$CN^-$	HF	0,4006	0,4184	0,4094	-
	MP2	0,7492	0,7858	0,7563	
$CO$	HF	-0,2599	-0,2682	-0,2657	0,109[130]
	MP2	0,3132	0,2920	0,2772	
$CO_2$	HF	0,0000	0,0000	0,0000	0
	MP2	0,0000	0,0000	0,0000	
$CS$	HF	1,5886	1,6152	1,6268	1,957[130]
	MP2	2,2612	2,2890	2,2714	
$H_2O$	HF	2,0227	1,9876	1,9813	1,853[130]
	MP2	1,9189	1,8602	1,8639	
$N_2$	HF	0,0000	0,0000	0,0000	0
	MP2	0,0000	0,0000	0,0000	
$NO^+$	HF	-0,6445	-0,6491	-0,6434	-
	MP2	-0,1742	-0,1897	-0,1888	

### C.2.3 Polarizabilidade de dipolo

Na Tabela 4.18 apresentamos as polarizabilidades de dipolo média,  $\bar{\alpha}$ , e polarizabilidade anisotrópica,  $\Delta\alpha$ , calculadas com os conjuntos MXZP, para as moléculas estudados neste trabalho. Resultados experimentais para  $\bar{\alpha}$  e  $\Delta\alpha$  são também apresentados para as mo-

léculas  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  e  $N_2$ . Estas são propriedades importantes para avaliação das bases, dependem principalmente dos orbitais mais externos, enquanto, o critério de otimização das bases foi o de mínima energia que privilegia a parte mais interna dos orbitais moleculares.

Os resultados das polarizabilidades de dipolo média MP2 dos sistemas moleculares  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$  aumentam com o aumento do número de funções. Os valores de  $\bar{\alpha}$  teóricos subestimam os valores experimentais das respectivas moléculas (Ver Tabela 4.18). O DRM reduz com o aumento do tamanho do conjunto de bases. Para o MDZP o DRM encontrado foi de 15% (pior resultado) e para MQZP foi de 6% (melhor resultado). A melhor concordância com o experimental foi para  $CO$  (MQZP) com um erro de 2% em relação ao valor experimental. O maior DR para o conjunto MDZP foi de 20% obtido com a molécula  $H_2O$ , para MTZP o maior DR foi de 13% e para MQZP foi de 9%, ambos para a molécula  $N_2$ .

Tabela 4.18: Polarizabilidade média de dipolo (*a.u.*) ,  $\bar{\alpha}$ , e polarizabilidade anisotrópica (*a.u.*),  $\Delta\alpha$ , MP2 para os sistemas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ , e  $NO^+$ .

Molécula		MDZP	MTZP	MQZP	Experimental
$BF$	$\bar{\alpha}$	17,96	19,42	19,15	-
	$\Delta\alpha$	1,76	2,00	2,20	-
$CN^-$	$\bar{\alpha}$	24,15	27,26	27,77	-
	$\Delta\alpha$	11,13	10,44	10,43	-
$CO$	$\bar{\alpha}$	11,76	12,29	12,84	13,09[147]
	$\Delta\alpha$	4,89	4,57	3,93	3,58[150]
$CO_2$	$\bar{\alpha}$	15,50	16,18	17,02	17,75[148]
	$\Delta\alpha$	16,57	16,08	15,16	14,17[149]
$CS$	$\bar{\alpha}$	24,78	25,94	27,15	-
	$\Delta\alpha$	17,72	16,97	15,12	-
$H_2O$	$\bar{\alpha}$	7,82	9,03	9,05	9,83±0,02[149]
	$\Delta\alpha$	1,58	1,01	0,89	0,67[151]
$N_2$	$\bar{\alpha}$	9,72	10,33	10,90	11,92[149]
	$\Delta\alpha$	5,69	5,34	4,79	4,7[149]
$NO^+$	$\bar{\alpha}$	6,22	6,55	6,75	-
	$\Delta\alpha$	3,74	3,24	3,01	-

Para todas as moléculas da Tabela 4.18, cujos resultados experimentais foram apresentados, polarizabilidade anisotrópica subestima o valor experimental. O DRM  $\Delta\alpha$  diminui com o aumento das bases, o mesmo ocorre para o DR das moléculas de  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$

e  $N_2$ . O DRM de  $\Delta\alpha$  para a base MDZP foi de 53% (pior resultado) e para MQZP foi 13% (melhor resultado). O melhor resultado foi obtido para MQZP com a molécula de  $N_2$ . Com exceção do BF os valores de  $\Delta\alpha$  diminuem com o crescimento do tamanho dos conjuntos MXZP. Os maiores DR foram obtidos com a molécula  $H_2O$  para todos os conjuntos, 136% para MDZP, 51% para MTZP e 33% para MQZP. Os resultados para  $\bar{\alpha}$  e  $\Delta\alpha$  indicam a importância do tamanho da base, os melhores resultados foram para o conjunto MQZP. Uma análise mais significativa deve ser realizada considerando um maior número de sistemas, visto que encontramos dados experimentais para apenas quatro sistemas.

### C.2.4 Geometria de Equilíbrio

Na Tabela 4.19 são apresentados os resultados MXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ) e experimentais para os comprimentos de ligação das moléculas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$  e para o ângulo de ligação da molécula de  $H_2O$ . Os resultados teóricos foram calculados com o método MP2.

Para todas as moléculas com exceção do  $H_2O$  e do  $BF$  o comprimento de ligação diminui monotonicamente com o aumento do tamanho do conjunto de bases. O DRM dos resultados teóricos dos comprimentos de ligação em relação aos resultados experimental é de 1,02% para MDZP, 0,67% para MTZP e 0,65% para MQZP. O ângulo de ligação da molécula de  $H_2O$  aumenta com o aumento do número do tamanho do conjunto de bases melhorando a concordância com o resultado experimental. O maior DR foi para  $NO^+$  com o conjunto MDZP com o valor de 1,7%.

Tabela 4.19: Geometria de Equilíbrio MP2 [comprimento de ligação (Å) ângulo (°)] para os sistemas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

Molécula	MDZP	MTZP	MQZP	Experimental
$BF$	1,2739	1,2637	1,2638	1,2626[130]
$CN^-$	1,189	1,187	1,186	1,172[136]
$CO$	1,1369	1,1342	1,1340	1,1283[32]
$CO_2$	1,1708	1,1664	1,1656	1,1600[130]
$CS$	1,5431	1,5349	1,5339	1,5344[35]
$H_2O$	104,26	104,35	104,36	104,52[33]
	0,9596	0,9560	0,9578	0,9572[33]
$N_2$	1,112	1,110	1,109	1,094[32]
$NO^+$	1,0810	1,0777	1,0776	1,063[136]

## 4.4 Comparação dos resultados das propriedades moleculares

Neste trabalho foram gerados conjuntos de bases em ambiente híbrido (HXZP) e em ambiente molecular (MXZP). Os resultados das propriedades moleculares para os conjuntos de bases desenvolvido neste trabalho são apresentados nas Tabelas (4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27) juntamente com os resultados dos conjuntos de bases AXZP, gerado em ambiente atômico para os sistemas moleculares  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

### Energia Hartree-Fock total

Na Tabela 4.20 são apresentados os resultados de energia HF para os conjuntos AXZP, HXZP e MXZP. Os resultados de Energia HF das bases geradas em ambiente híbrido e molecular são melhores que os resultados das bases geradas em ambiente atômico. Para todos os sistemas o conjunto MDZP apresentou menor DR comparando com os resultados de mesmo tamanho, HDZP e ADZP. Os resultados HTZP superaram os resultados MTZP, ambos com mesmo tamanho, para os sistemas moleculares  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $H_2O$  e  $NO^+$ . O sistema molecular  $BF$  apresentou menor DR com o conjunto HQZP, para os demais sistemas o menor DR foi obtido com o conjunto MQZP.

### Energia de correlação $E_2$

Os resultados de energia E2 para o estado fundamental dos conjuntos de bases AXZP, HXZP e MXZP para os sistemas moleculares  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$  são apresentados na Tabela 4.21. Quando são comparadas as bases de mesmo tamanho os maiores DR foram para os conjuntos AXZP. Entre as bases moleculares foram obtidos menores DR para o conjunto MDZP para os sistemas  $CN^-$ ,  $CS$  e  $NO^+$  quando comparado com o conjunto de mesmo tamanho HDZP. Quando são comparados os conjuntos de tamanho tripla zeta os menores resultados foram obtidos com o conjunto MTZP para  $CN^-$ ,  $CO_2$  e  $NO^+$ . Os menores DR foram obtidos para todos os sistemas estudados com o conjunto MQZP quando comparado com o conjunto HQZP.

### Frequência vibracional harmônica

Na Tabela 4.22 são apresentados os resultados de frequência vibracional harmônica para os conjuntos AXZP, HXZP e MXZP para as moléculas para as  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ , calculados usando o método CCSD(T). Para todos os conjuntos o resultado do DRM, calculado em relação aos resultados experimentais, excluindo a molécula  $CN^-$ , reduz com o crescimento do conjunto de base. O DRM para ADZP foi 5,69%, para ATZP foi de 1,77% e para AQZP foi de 1,04. Para HDZP o DRM foi de 1,79%, para o HTZP foi de 1,18% e para HQZP foi de 0,97%. Os resultados para o conjunto MXZP foram 2,06% para MDZP, 1,07% para MTZP e 0,85% para MQZP. Os menores DRM, excluindo a molécula  $CN^-$ , entre os conjuntos de mesmo tamanho foram obtidos para HDZP, MTZP e MQZP.

Os resultados de frequência vibracional harmônica calculados com o método MP2 juntamente com os conjuntos AXZP, HXZP e MXZP para os sistemas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$  são apresentados na Tabela 4.23. Os DRM para os conjuntos, excluindo a molécula  $CN^-$ , calculado em relação aos resultados experimentais foram 5,72% para ADZP, 2,10% para ATZP, 1,55% para AQZP, 2,32% para HDZP, 1,40% para HTZP, 1,50% para HQZP, 2,37% para MDZP, 1,19% para MTZP e 1,33% para MQZP. Os conjuntos HDZP, MTZP e MQZP apresentaram os menores DRM quando comparado com conjuntos de mesmo tamanho.

Tabela 4.20: Energia total HF do estado fundamental ( $E_h$ ), calculados com os conjuntos AXZP, HXZP, MXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ) para  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

Método	Molécula							
	$BF$	$CN^-$	$CO$	$CO_2$	$CS$	$H_2O$	$N_2$	$NO^+$
ADZP <sup>a</sup>	-124,136650	-92,329555	-112,764781	-187,683224	-435,336228	-76,050246	-108,967528	-128,945374
HDZP <sup>b</sup>	-124,147454	-92,335109	-112,774463	-187,692301	-435,343453	-76,050518	-108,977692	-128,956142
MDZP <sup>c</sup>	-124,153961	-92,338952	-112,778010	-187,699514	-435,344789	-76,057282	-108,978628	-128,961907
ATZP <sup>a</sup>	-124,158972	-92,341674	-112,781730	-187,710944	-435,350304	-76,059833	-108,984586	-128,966628
HTZP <sup>b</sup>	-124,161442	-92,343226	-112,785553	-187,715910	-435,351782	-76,062955	-108,988753	-128,970049
MTZP <sup>c</sup>	-124,161305	-92,342733	-112,785633	-187,719308	-435,354456	-76,062873	-108,989507	-128,969430
AQZP <sup>a</sup>	-124,166360	-92,347276	-112,788751	-187,721928	-435,357325	-76,066019	-108,991692	-128,975153
HQZP <sup>b</sup>	-124,166554	-92,347284	-112,788912	-187,722146	-435,357769	-76,066073	-108,991839	-128,975434
MQZP <sup>c</sup>	-124,166356	-92,347635	-112,789331	-187,721479	-435,359785	-76,066380	-108,992254	-128,975792
NHF	-124,168779 <sub>[1.41]</sub>	-92,348951 <sub>[1.41]</sub>	-112,790907 <sub>[1.41]</sub>	-187,725408 <sub>[1.42]</sub>	-435,362420 <sub>[4.7]</sub>	-76,067488 <sub>[4.8]</sub>	-108,993826 <sub>[1.41]</sub>	-128,977741 <sub>[1.41]</sub>

<sup>a</sup>Conjunto de base atômico [22].

<sup>b</sup>Conjunto de base híbrido desenvolvido neste trabalho.

<sup>c</sup>Conjunto de base molecular desenvolvido neste trabalho.

Tabela 4.21: Energia E2 ( $E_h$ ) para o estado fundamental, calculados com os conjuntos AXZP, HXZP, MXZP (X= D, T e Q) para BF, CN<sup>-</sup>, CO, CO<sub>2</sub>, CS, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> e NO<sup>+</sup>.

Método	Molécula							
	BF	CN <sup>-</sup>	CO	CO <sub>2</sub>	CS	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NO <sup>+</sup>
ADZP <sup>a</sup>	-0,257729	-0,295999	-0,297667	-0,500575	-0,259288	-0,216437	-0,316514	-0,341860
HDZP <sup>b</sup>	-0,297263	-0,315504	-0,331092	-0,554987	-0,271961	-0,240357	-0,349355	-0,380272
MDZP <sup>c</sup>	-0,293981	-0,315874	-0,329436	-0,552041	-0,272559	-0,239739	-0,348605	-0,380274
ATZP <sup>a</sup>	-0,328916	-0,350680	-0,361038	-0,611811	-0,309824	-0,266979	-0,378856	-0,410054
HTZP <sup>b</sup>	-0,340989	-0,355847	-0,371282	-0,624180	-0,313308	-0,276883	-0,390912	-0,422824
MTZP <sup>c</sup>	-0,339646	-0,356309	-0,370172	-0,627226	-0,312291	-0,271435	-0,389937	-0,424465
AQZP <sup>a</sup>	-0,354872	-0,370847	-0,384623	-0,652629	-0,329156	-0,286308	-0,401864	-0,435395
HQZP <sup>b</sup>	-0,356260	-0,371447	-0,385634	-0,655594	-0,329436	-0,287520	-0,404005	-0,436402
MQZP <sup>c</sup>	-0,358433	-0,373013	-0,388189	-0,658854	-0,331169	-0,289351	-0,405465	-0,439497
Referência	-0,371308	-0,383793	-0,398634	-0,677139	-0,341132	-0,297978	-0,414633	-

<sup>a</sup>Conjunto de base atômico [22].

<sup>b</sup>Conjunto de base híbrido desenvolvido neste trabalho.

<sup>c</sup>Conjunto de base molecular desenvolvido neste trabalho.

<sup>d</sup>Valores de referência extraído da referência [143].

Tabela 4.22: Frequência vibracional harmônica CCSD(T) ( $cm^{-1}$ ), calculados com os conjuntos AXZP, HXZP, MXZP (X=D, T e Q) para  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

Método	Molécula											
	$BF$	$CN^-$	$CO$	$CO_2$	$CS$	$H_2O$	$N_2$	$NO^+$				
ADZP <sup>a</sup>	1476,7	2224,2	2274,4	583,5	1405,1	2507,4	1361,0	1607,1	3950,9	4087,5	2554,8	2548,9
HDZP <sup>b</sup>	1445,5	2139,8	2196,4	647,5	1373,4	2433,6	1317,6	1639,6	3892,4	3998,4	2401,6	2395,5
MDZP <sup>c</sup>	1464,8	2145,3	2195,3	626,2	1370,0	2427,0	1316,1	1662,9	3859,0	3967,1	2404,6	2396,3
ATZP <sup>a</sup>	1432,0	2138,0	2197,0	648,0	1370,0	2427,4	1322,0	1623,3	3868,8	3980,0	2416,8	2403,8
HTZP <sup>b</sup>	1431,9	2152,1	2186,8	676,4	1366,8	2425,1	1314,1	1658,0	3863,1	3966,4	2409,8	2400,2
MTZP <sup>c</sup>	1424,9	2133,5	2187,1	665,3	1364,9	2420,6	1304,7	1665,4	3826,6	3914,8	2409,1	2400,3
AQZP <sup>a</sup>	1418,2	2129,0	2188,0	661,9	1364,4	2417,0	1309,9	1644,7	3853,2	3964,0	2407,4	2398,5
HQZP <sup>b</sup>	1417,9	2128,7	2187,2	664,4	1363,9	2415,5	1308,8	1645,5	3854,7	3965,3	2405,1	2397,2
MQZP <sup>c</sup>	1417,8	2127,5	2185,8	669,2	1363,3	2415,6	1303,6	1651,1	3851,6	3960,9	2405,3	2396,6
Experi- mental	1402,2 [144]	- [144]	2169,8 [144]	673 [145]	1354 [145]	2397 [145]	1285,15 [144]	1648 [145]	3832 [145]	3942 [145]	2358,56 [144]	2376,72 [144]

<sup>a</sup>conjunto de base atômico [22].

<sup>b</sup>conjunto de base híbrido desenvolvido neste trabalho.

<sup>c</sup>conjunto de base molecular desenvolvido neste trabalho.

Tabela 4.23: Frequência vibracional harmônica MP2 ( $cm^{-1}$ ), calculados com os conjuntos AXZP, HXZP, MXZP (X= D, T e Q) para BF, CN<sup>-</sup>, CO, CO<sub>2</sub>, CS, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> e NO<sup>+</sup>.

Método	Molécula											
	BF	CN <sup>-</sup>	CO	CO <sub>2</sub>	CS	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NO <sup>+</sup>				
ADZP <sup>a</sup>	1473,0	2198,0	2262,7	569,5	1404,7	2560,1	1365,9	1591,4	3955,1	4109,6	2500,0	2482,8
HDZP <sup>b</sup>	1443,6	2113,0	2185,3	635,6	1373,9	2485,4	1324,4	1624,1	3901,3	4023,8	2343,2	2327,3
MDZP <sup>c</sup>	1461,5	2119,0	2184,2	614,8	1369,7	2479,3	1322,8	1645,3	3869,6	3993,8	2346,7	2328,0
ATZP <sup>a</sup>	1429,0	2109,9	2184,9	634,0	1368,8	2478,5	1326,8	1605,9	3875,1	4002,7	2358,1	2335,6
HTZP <sup>b</sup>	1429,4	2124,7	2175,3	663,2	1366,1	2476,2	1319,4	1640,7	3871,2	3990,7	2350,8	2332,4
MTZP <sup>c</sup>	1422,1	2105,9	2175,7	651,3	1364,1	2472,3	1310,5	1648,2	3835,6	3941,0	2350,1	2332,3
AQZP <sup>a</sup>	1416,0	2101,0	2176,1	644,7	1363,3	2468,9	1314,9	1626,8	3860,4	3987,9	2348,5	2329,9
HQZP <sup>b</sup>	1415,5	2100,8	2175,3	648,0	1362,9	2467,7	1313,9	1627,5	3862,0	3989,2	2346,2	2328,7
MQZP <sup>c</sup>	1415,4	2099,8	2174,2	653,0	1362,2	2467,6	1308,8	1634,0	3858,5	3984,5	2346,6	2328,1
Experi- mental	1402,2 [144]	-	2169,8 [144]	673 [145]	1354 [145]	2397 [145]	1285,15 [144]	1648 [145]	3832 [145]	3942 [145]	2358,56 [144]	2376,72 [144]

<sup>a</sup>conjunto de base atômico [22].

<sup>b</sup>conjunto de base híbrido desenvolvido neste trabalho.

<sup>c</sup>conjunto de base molecular desenvolvido neste trabalho.

### Momento de dipolo

Os resultados de momento de dipolo elétrico calculados com o método HF são apresentados na Tabela 4.24 para os conjuntos AXZP, HXZP e MXZP. Os resultados encontrados dos valores NHF para CO é -0,2646 D [152] e para o CS é 1,6333 D [153]. Quando os resultados dos conjuntos são comparados com os resultados NHF do CO e CS. Os menores DR para o CO para conjuntos de mesmo tamanho foram obtidos com os conjuntos MDZP, ATZP e MTZP. Quando são comparados os DR dos conjuntos de mesmo tamanho para CS os menores DR foram HDZP, HTZP e MDZP. Os menores DR calculados em relação ao valor experimental foram obtidos para a molécula  $H_2O$  e para os conjuntos de tamanho quádrupla zeta. O melhor resultado foi obtido para  $H_2O/HQZP/HF$  apresentando DR de 6,7%.

Tabela 4.24: Momento de dipolo elétrico HF (em  $D$ ), calculados com os conjuntos AXZP, HXZP, MXZP ( $X= D, T$  e  $Q$ ) para  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

Método	Molécula							
	$BF$	$CN^-$	$CO$	$CO_2$	$CS$	$H_2O$	$N_2$	$NO^+$
ADZP <sup>a</sup>	0,8957	0,4184	-0,2517	0,000	1,5704	2,0002	0,000	-0,6339
HDZP <sup>b</sup>	0,5728	0,4834	-0,2433	0,000	1,6235	2,0064	0,000	-0,6530
MDZP <sup>c</sup>	0,9216	0,4006	-0,2599	0,000	1,5886	2,0227	0,000	-0,6445
ATZP <sup>a</sup>	0,8727	0,4052	-0,2651	0,000	1,6040	1,9838	0,000	-0,6436
HTZP <sup>b</sup>	0,8910	0,4213	-0,2707	0,000	1,6233	1,9884	0,000	-0,6366
MTZP <sup>c</sup>	0,8722	0,4184	-0,2682	0,000	1,6152	1,9876	0,000	-0,6491
AQZP <sup>a</sup>	0,8715	0,4054	-0,2650	0,000	1,6030	1,9820	0,000	-0,6446
HQZP <sup>b</sup>	0,8720	0,4044	-0,2639	0,000	1,6152	1,9780	0,000	-0,6449
MQZP <sup>c</sup>	0,8646	0,4094	-0,2657	0,000	1,6268	1,9813	0,000	-0,6434
Experimental	0,5±0,2 [146]	-	0,109 [130]	0,000	1,957 [130]	1,853 [130]	0,000	-

<sup>a</sup>conjunto de base atômico [22].

<sup>b</sup>conjunto de base híbrido desenvolvido neste trabalho.

<sup>c</sup>conjunto de base molecular desenvolvido neste trabalho.

Na Tabela 4.25 são apresentados os resultados de momento de dipolo elétrico calculados com o método MP2 para  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$  dos conjuntos AXZP, HXZP e MXZP. Os resultados de DRM, excluindo a molécula de CO, são menores para os conjuntos HDZP, ATZP e MQZP quando comparados com conjuntos de mesmo tamanho. Os resultados de DR para  $H_2O/MP2$  foram inferiores a 1% para tripla e quádrupla para os três conjuntos. O menor DR  $H_2O/HQZP/MP2$  de 0,03%. Para os conjuntos AXZP,

HXZP e MXZP apresentam inversão do sinal para a molécula de CO e essa inversão foi corrigida para todos os conjuntos com a inclusão da correlação eletrônica.

Tabela 4.25: Momento de dipolo elétrico MP2 (em  $D$ ), calculados com os conjuntos AXZP, HXZP, MXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ) para  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ .

Método	Molécula							
	$BF$	$CN^-$	$CO$	$CO_2$	$CS$	$H_2O$	$N_2$	$NO^+$
ADZP <sup>a</sup>	1,0243	0,7914	0,3136	0,000	2,2244	1,8761	0,000	-0,1679
HDZP <sup>b</sup>	0,7516	0,8540	0,3350	0,000	2,2924	1,8968	0,000	-0,1831
MDZP <sup>c</sup>	1,0595	0,7492	0,3132	0,000	2,2612	1,9189	0,000	-0,1742
ATZP <sup>a</sup>	0,9870	0,7528	0,2829	0,000	2,2621	1,8574	0,000	-0,1843
HTZP <sup>b</sup>	1,0238	0,7868	0,2863	0,000	2,2760	1,8441	0,000	-0,1791
MTZP <sup>c</sup>	1,0005	0,7858	0,2920	0,000	2,2890	1,8602	0,000	-0,1897
AQZP <sup>a</sup>	0,9799	0,7456	0,2753	0,000	2,2547	1,8591	0,000	-0,1889
HQZP <sup>b</sup>	0,9799	0,7455	0,2764	0,000	2,2566	1,8535	0,000	-0,1894
MQZP <sup>c</sup>	0,9798	0,7563	0,2772	0,000	2,2714	1,8639	0,000	-0,1888
Experimental	0,5±0,2 [146]	-	0,109 [130]	0,000	1,957 [130]	1,853 [130]	0,000	-

<sup>a</sup>conjunto de base atômico [22].

<sup>b</sup>conjunto de base híbrido desenvolvido neste trabalho.

<sup>c</sup>conjunto de base molecular desenvolvido neste trabalho.

## Polarizabilidade de dipolo

Na Tabela 4.26 apresentamos as polarizabilidades de dipolo média,  $\bar{\alpha}$ , calculadas com os conjuntos AXZP, HXZP e MXZP, para as moléculas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ , usando o método MP2. Os melhores resultados foram encontrados para os conjuntos AXZP, gerados em ambiente molecular. Os conjuntos AXZP foram usado como ponto de partida para as bases geradas em ambiente molecular. A otimização dos conjuntos HXZP e MXZP foi usando critério de minimização da energia o que privilegia os orbitais mais internos, a polarizabilidade depende principalmente dos orbitais mais externos, portanto já era esperado o conjunto AXZP apresentar melhor resultado. Entre os conjuntos HXZP e MXZP os menores resultados foram para MDZP, MTZP e HQZP. O maior DR foi para  $H_2O$ /HDZP de 25%. Os menores DR foram 0,23% para  $CO$ /HQZP e  $CO_2$ /AQZP.

Tabela 4.26: Polarizabilidade média de dipolo,  $\bar{\alpha}$ , (em *a.u.*) MP2 (*frozen core*), calculados com os conjuntos AXZP, HXZP, MXZP (X= D, T e Q) para *BF*, *CN<sup>-</sup>*, *CO*, *CO<sub>2</sub>*, *CS*, *H<sub>2</sub>O*, *N<sub>2</sub>* e *NO<sup>+</sup>*.

Método	Molécula							
	<i>BF</i>	<i>CN<sup>-</sup></i>	<i>CO</i>	<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>CS</i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>	<i>N<sub>2</sub></i>	<i>NO<sup>+</sup></i>
ADZP <sup>a</sup>	19,61	29,03	12,91	17,18	27,73	9,13	11,31	6,76
HDZP <sup>b</sup>	12,35	22,97	11,47	14,40	25,00	7,41	9,47	6,22
MDZP <sup>c</sup>	17,96	24,15	11,76	15,50	24,78	7,82	9,72	6,22
ATZP <sup>a</sup>	19,89	29,60	13,15	17,63	28,30	9,56	11,48	6,86
HTZP <sup>b</sup>	19,60	27,76	12,29	16,60	27,69	8,88	10,12	6,69
MTZP <sup>c</sup>	19,42	27,26	12,29	16,18	25,94	9,03	10,33	6,55
AQZP <sup>a</sup>	19,84	29,78	13,15	17,71	28,26	9,64	11,48	6,85
HQZP <sup>b</sup>	19,84	29,67	13,12	17,65	28,26	9,64	11,42	6,84
MQZP <sup>c</sup>	19,15	27,77	12,84	17,02	27,15	9,05	10,90	6,75
Experimental	-	-	13,09 [147]	17,75 [148]	-	9,83±0,02 [149]	11,92 [149]	-

<sup>a</sup>conjunto de base atômico [22].

<sup>b</sup>conjunto de base híbrido desenvolvido neste trabalho.

<sup>c</sup>conjunto de base molecular desenvolvido neste trabalho.

Os resultados de polarizabilidade anisotrópica,  $\Delta\alpha$ , calculadas com as sequências hierárquicas dos conjuntos de bases AXZP, HXZP e MXZP, para as moléculas estudados neste trabalho são apresentados na Tabela 4.27. Os resultados de DRM para polarizabilidade anisotrópica reduz com o crescimento do conjunto de base para os conjuntos HXZP e MXZP. O menor DR foi para *CO<sub>2</sub>*/HQZP de 1,7%. Os maiores DR para todos os conjuntos foram obtido para a molécula de *H<sub>2</sub>O*.

Tabela 4.27: Polarizabilidade anisotrópica,  $\Delta\alpha$ , (em *a.u.*) MP2 (*frozen core*), calculados com os conjuntos AXZP, HXZP, MXZP (X= D, T e Q) para *BF*, *CN<sup>-</sup>*, *CO*, *CO<sub>2</sub>*, *CS*, *H<sub>2</sub>O*, *N<sub>2</sub>* e *NO<sup>+</sup>*.

Método	Molécula							
	<i>BF</i>	<i>CN<sup>-</sup></i>	<i>CO</i>	<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>CS</i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>	<i>N<sub>2</sub></i>	<i>NO<sup>+</sup></i>
ADZP <sup>a</sup>	1,94	11,71	4,07	15,48	14,86	0,92	4,37	3,03
HDZP <sup>b</sup>	0,38	9,13	4,69	16,00	17,39	2,36	5,47	3,67
MDZP <sup>c</sup>	1,76	11,13	4,89	16,57	17,72	1,58	5,69	3,74
ATZP <sup>a</sup>	2,29	9,98	3,70	14,68	14,02	0,62	4,12	2,97
HTZP <sup>b</sup>	2,06	10,87	4,31	15,31	14,56	1,54	5,26	3,02
MTZP <sup>c</sup>	2,00	10,44	4,57	16,08	16,97	1,01	5,34	3,24
AQZP <sup>a</sup>	2,31	9,60	3,66	14,47	14,01	0,49	4,11	2,96
HQZP <sup>b</sup>	2,28	9,79	3,68	14,42	14,03	0,52	4,15	2,96
MQZP <sup>c</sup>	2,20	10,43	3,93	15,16	15,12	0,89	4,79	3,01
Experimental	-	-	3,58 [150]	14,17 [149]	-	0,67 [151]	4,7 [149]	-

<sup>a</sup>conjunto de base atômico [22].

<sup>b</sup>conjunto de base híbrido desenvolvido neste trabalho.

<sup>c</sup>conjunto de base molecular desenvolvido neste trabalho.

# Capítulo 5

## Conclusão

Neste trabalho foram gerados conjuntos de bases Gaussianas através de três diferentes propostas, a saber: conjunto de bases gerado em ambiente atômico, conjunto de bases híbridas (gerados em ambiente atômico com funções reotimizadas em ambiente molecular) e conjunto de bases geradas totalmente em ambiente molecular.

Uma base universal para os átomos do Potássio até Xenônio foi gerada a partir dos parâmetros do conjunto DZP [23] e com auxílio do método GCHF [7]. Dessa forma uma sequência única de expoentes foi constituída e subconjuntos dessa sequência de expoentes foram usados para compor as bases Gaussianas dos átomos de H até Ar. Após definição dos expoentes usados para representar as simetrias do estado fundamental dos átomos, funções de polarização (retiradas da sequência única de expoentes) foram acrescentadas às bases atômicas. Finalmente visando a redução do custo computacional em aplicações desses conjuntos de bases, esquemas de contração foram escolhidos para cada átomo do H até Ar.

Com os UGBS gerados neste trabalho (com e sem contração - UGBS e UGBS-NC) foram realizados cálculos de: geometria de equilíbrio, momento de dipolo elétrico e polarizabilidade de dipolo média para um conjunto de moléculas e os resultados obtidos foram comparados com outros resultados teóricos produzidos com conjuntos de bases adaptadas de tamanho semelhante (aug-cc-pVDZ [28, 29, 30] e ADZP [22]) e com resultados experimentais. Os resultados apresentados nas Tabelas 4.4 -4.6 evidenciam a qualidade

das bases universais geradas através da metodologia proposta neste trabalho. O conjunto UGBS (com contração) gerado neste trabalho não apresentou perda significativa da precisão em relação ao conjunto sem contração (UGBS-NC) para os sistemas e as propriedades consideradas.

Trabalhos futuros devem ser desenvolvido em aplicação da metodologia apresentada neste trabalho para estender os UGBS gerados nesta base para os demais átomos da Tabela Periódica. Conjuntos de bases mais extensos também podem ser desenvolvidos a partir da metodologia proposta, culminado na geração de uma sequência hierárquica de conjuntos de bases universais, desejável em estudos de extrapolação para o limite do conjunto de base completo.

Além das bases universais otimizadas em ambiente atômico, apresentamos também sequências hierárquicas de conjuntos de bases otimizadas no ambiente molecular. A primeira sequência hierárquica que apresentamos é composta por bases que chamamos de bases híbridas (com funções contraídas otimizadas em ambiente atômico e funções não contraídas otimizadas no ambiente de cada molécula estudada). A segunda sequência hierárquica de conjuntos de bases Gaussianas é composta por bases otimizadas completamente no ambiente molecular. As bases híbridas utilizam como ponto de partida os conjuntos ADZP, ATZP, AQZP e A5ZP [22, 51, 53]. Os expoentes não contraídos das bases AXZP ( $X = D, T, Q$  e  $5$ ) foram reotimizados a nível MP2, através do algoritmo SA onde uma nova proposta de esquema de resfriamento é utilizada, visando gerar um conjunto de bases Gaussianas melhor adaptado ao ambiente molecular. A metodologia proposta é aplicada na geração de bases híbridas [HXZP ( $X = D, T, Q$  e  $5$ )] para os sistemas:  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ . Observa-se aproximações sistemáticas dos resultados para energias HF e E2 em relação aos respectivos valores limite. Dessa forma, extrapolações para o limite do conjunto de bases completo são realizados com a sequência HXZP ( $X = D, T, Q$  e  $5$ ). Os métodos de Feller [116, 99], de Halkier [120] e de Truhlar [122] são usados para estudo dos limites CBS. Com os conjuntos HXZP foram obtidos resultados para frequência vibracional harmônica (MP2 e CCSDT), momento de dipolo (MP2 e HF), polarizabilidade de dipolo média (MP2), polarizabilidade anisotrópica (MP2) e geometria

de equilíbrio (MP2) para os sistemas estudados.

Finalmente apresentamos os conjuntos de bases MXZP ( $X = D, T, Q$  e 5). Esses conjuntos foram otimizados completamente no ambiente molecular, tendo como ponto de partida os conjuntos HXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ) para os sistemas  $BF$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CS$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $NO^+$ . Os conjuntos MXZP foram gerados com auxílio do método Monte Carlo SA, onde um novo esquema de resfriamento foi adaptado ao processo de otimização das bases moleculares. As funções correspondentes às simetrias do estado fundamental dos átomos foram otimizadas ao nível HF enquanto as funções de polarização (incluindo as difusas) foram otimizadas ao nível MP2. Por fim, os conjuntos MXZP foram contraídos, através de uma rotina desenvolvida por nosso grupo de pesquisa. Os conjuntos MXZP apresentaram resultados mais acurados para as energias HF e E2, dos sistemas moleculares estudados. Os conjuntos MXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ) foram usados para estudo do limite CBS das energias HF e E2 através das fórmulas de Feller [116, 99], de Halkier [120] e de Truhlar [122]. Os resultados encontrados demonstram que os conjuntos ADZP, HDZP e MDZP não são apropriados para uso das fórmulas de extrapolação estudadas neste trabalho. Com os conjuntos MXZP também foram calculadas as frequências vibracionais harmônicas (MP2 e CCSDT), os momentos de dipolo (MP2 e HF), as polarizabilidades de dipolo médias (MP2), as polarizabilidades anisotrópicas (MP2) e as geometrias de equilíbrio (MP2). Comparações com os resultados experimentais encontrados na literatura e comparações com os resultados previamente obtidos com os conjuntos HXZP indicam que conjuntos totalmente otimizados em ambiente molecular MXZP ( $X = D, T$  e  $Q$ ) são melhor adaptados aos sistemas que os conjuntos híbridos e proporcionaram, após gerados, maior precisão sem necessidade de aumentar o tamanho do conjunto de bases.

# Apêndice

Algoritmo SA:

Input:  $T_0, L_0, f, x_0 = (x_{01}, \dots, x_{0d}) \in S$ , and  $\sigma = (\sigma_1 > 0, \dots, \sigma_d > 0)$

```

1: Initialize  $T = T_0, L = L_0$  and  $x = x_0$ 
2:  $x_* = x_0$  // the best solution found by the algorithm so far
3: repeat
4:   for  $l \in [1 : L]$  do
5:     // Generate  $y$  from  $V(x) : y = x + (\sigma_1 N_1(0, 1) \dots, \sigma_d N_d(0, 1))$ 
6:      $\Delta f = f(x) - f(y)$ 
7:     if  $\Delta f \geq 0$  then
8:        $x = y$ 
9:     else
10:      if  $\text{random}(0, 1) < \exp(\Delta f/T)$  then
11:         $x = y$ 
12:      end if
13:    end if
14:    if  $\Delta f < f(x_*)$  then
15:       $x_* = y$ 
16:    end if
17:  end if
18:   $T = \alpha(T)$  // define the new value of T (cooling schedule).
19:   $L = \beta(T)$  // define the new value of L
20: until some termination condition is met

```

**Output:**  $x_*$  e  $f_* := f(x_*)$

# Referências Bibliográficas

- [1] C. Moller and M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, 46:618–622, 1934.
- [2] D. R. Hartree. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24:89–110, 1928.
- [3] V. Fock. Selfconsistent field mit austausch für natrium. *Zeitschrift für Physik*, 62:795–805, 1930.
- [4] J. C. Slater. Note on Hartree’s Method. *Physical Review Letters*, 35:210–211, 1930.
- [5] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 5<sup>o</sup> edition, 2000.
- [6] D. L. Hill and J. A. Wheeler. Nuclear constitution and the interpretation of fission phenomena. *Physical Review*, 89:1102–1145, 1953.
- [7] J. R. Mohallem, R. M. Dreizler, and M. Trsic. A Griffin-Hill-Wheeler version of the Hartree-Fock equations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 30(S20):45–55, 1986.
- [8] F. E. Jorge and E. V. R. de Castro. Improved generator coordinate Hartree-Fock method: application to first-row atoms. *Chemical Physics Letters*, 302:454–460, 1999.

- [9] H. F. M. da Costa, A. B. F. da Silva, J. R. Mohallem, A. M. Simas, and M. Trsic. The generator coordinate Hartree-Fock method for molecular systems. Formalism and first applications to  $H_2$ , LiH and  $Li_2$ . *Chemical Physics*, 154:379–384, 1991.
- [10] F. E. Jorge, R. Centoducatte, and E. V. R. de Castro. Improved generator coordinate Hartree-Fock method for molecular systems: application to  $H_2$ ,  $Li_2$  and LiH. *Theoretical Chemistry Accounts*, 103:477–482, 2000.
- [11] G. Winkler. *Image Analysis, Random Fields and Markov Chain Monte Carlo Methods*. Springer-Verlag, New York, 1995.
- [12] N. Metropolis. The beginning of the monte carlo method. *Los Alamos Science*, pages 125–130, 1987.
- [13] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21:1087–1092, 1953.
- [14] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt Jr., and M. P. Vecchi. Optimization by simulated annealing. *Science*, 220(4598):671–680, 1983.
- [15] F. E. Jorge, T. B. Bobbio, and A. B. F. da Silva. Adapted gaussian basis sets for the relativistic closed-shell atoms from helium to barium generated with the generator coordinate Dirac-Fock method. *Chemical Physics Letters*, 263:775–782, 1996.
- [16] F. E. Jorge and A. B. F. da Silva. A generator coordinate version of the closed-shell Dirac-Fock equations. *The Journal of Chemical Physics*, 104:6278–6285, 1996.
- [17] F. E. Jorge and A. B. F. da Silva. On the inclusion of the Breit interaction term in the closed-shell generator coordinate Dirac-Fock formalism. *The Journal of Chemical Physics*, 105:5503–5509, 1996.
- [18] F. E. Jorge, M. T. Barreto, and A. B. F. da Silva. Adapted gaussian basis sets for closed-shell atoms from samarium to nobelium generated with the generator coordinate Dirac-Fock method. *Chemical Physics*, 221:45–51, 1997.

- [19] F. E. Jorge, P. R. Librelon, and A. Canal Neto. Adapted gaussian basis sets for atoms Cs to Lr based on the generator coordinate Hartree-Fock method. *Journal of Computational Chemistry*, 19:858–865, 1998.
- [20] E. V. R. de Castro and F. E. Jorge. Adapted gaussian basis sets for atoms from Li through Xe generated with the generator coordinate Hartree-Fock method. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 73:511–517, 2001.
- [21] R. Centoducatte, F. E. Jorge, and L. T. Peixoto. Adapted gaussian basis sets for ions with  $N < 54$ . *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 539:35–43, 2001.
- [22] A. Canal Neto, E. P. Muniz, R. Centoducatte, and F. E. Jorge. Gaussian basis sets for correlated wave functions. Hydrogen, helium, first- and second-row atoms. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 718:219–224, 2005.
- [23] G. G. Camiletti, S. F. Machado, and F. E. Jorge. Gaussian basis set of double zeta quality for atoms K through Kr: Application in DFT calculations of molecular properties. *Journal of Computational Chemistry*, 29:2434–2444, 2008.
- [24] C. L. Barros, P. J. P. de Oliveira, F. E. Jorge., A. Canal Neto, and M. Campos. Gaussian basis set of double zeta quality for atoms Rb through Xe: application in non-relativistic and relativistic calculations of atomic and molecular properties. *Molecular Physics*, 108:1965–1972, 2010.
- [25] R. C. de Berrêdo, F. E. Jorge, S. S. Jorge, and R. Centoducatte. An augmented gaussian basis set for calculations of molecular polarizabilities on platinum compounds. *Computational and Theoretical Chemistry*, 965:236–239, 2011.
- [26] R. Custodio, M. Giordan, N. H. Morgon, and J. D. Goddard. Application of an optimization technique to the discretized version of the Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock equations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 42:411–423, 1992.
- [27] O. Treu Filho, J. C. Pinheiro, and R. T. Kond. The generator coordinate Hartree-Fock method as strategy for building gaussian basis sets to ab initio study of the

- process of adsorption of sulfur on platinum (200) surface. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 716:89–92, 2005.
- [28] T. H. Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90:1007–1023, 1989.
- [29] R. A Kendall, T. H. Dunning Jr., and R. J. Harrison. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 96:6796–6806, 1992.
- [30] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. *The Journal of Chemical Physics*, 98:1358–1371, 1993.
- [31] H. F. M. da Costa, A. M. Simas, and Smith JR, V. H.; Trsic, M. The generator coordinate Hartree-Fock method for molecular systems. Near Hartree-Fock limit calculations for  $N_2$ , CO and BF. *Chemical Physics Letters*, 192:195–198, 1992.
- [32] A. Canal Neto, F. E. Jorge, and R. Centoducatte. Highly accurate gaussian basis sets for some 14-electron diatomic systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 90:244–249, 2002.
- [33] R. Centoducatte, E. P. Muniz, F. E. Jorge, and M. T. Barreto. Accurate Gaussian basis sets for the  $H_2O$  molecule generated with the molecular improved generator coordinate Hartree-Fock method. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 680:143–147, 2004.
- [34] M. T. Barreto, E. P. Muniz, F. E. Jorge, and A. G. Cunha. Gaussian basis sets for  $CO_2$  molecule generated with the molecular improved generator coordinate Hartree-Fock method. *Theoretical Chemistry Accounts*, 113:69–72, 2005.
- [35] M. T. Barreto, E. P. Muniz, F. E. Jorge, and R. Centoducatte. Accurate gaussian basis sets for the ground state of the cs Molecule. *Brazilian Journal of Physics*, 35:965–970, 2005.

- [36] C. M. Reeves and M. C. Harrison. Use of gaussian functions in the calculation of wavefunctions for small molecules. II. The Ammonia molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 39:11–17, 1963.
- [37] D. M. Silver and W. C. Nieuwpoort. Universal atomic basis sets. *Chemical Physics Letters*, 57:421–422, 1978.
- [38] F. E. Jorge and R. F. Martins. Accurate universal basis set for H through Xe for Hartree-Fock calculations. *Chemical Physics*, 233:1–7, 1998.
- [39] F. E. Jorge, E. V. R. de Castro, and A. B. F. da Silva. A universal gaussian basis set for atoms Cerium through Lawrencium generated with the generator coordinate Hartree-Fock method. *Journal of Computational Chemistry*, 18:1565–1569, 1997.
- [40] F. E. Jorge, E. V. R. de Castro, and A. B. F. da Silva. Accurate universal gaussian basis set for hydrogen through lanthanum generated with the generator coordinate Hartree-Fock method. *Chemical Physics*, 216:317–321, 1997.
- [41] E. V. R. de Castro and F. E. Jorge. Accurate universal gaussian basis set for all atoms of the periodic table. *The Journal Of Chemical Physics*, 108:5225–5229, 1998.
- [42] D. L. Cooper and S. Wilson. Ab initio calculation of molecular spin-orbit coupling constants using a universal even-tempered basis set of exponential functions. *The Journal of Chemical Physics*, 76:6088–6090, 1982.
- [43] D. L. Cooper and S. Wilson. Universal even-tempered basis sets for negative molecular ions. *The Journal of Chemical Physics*, 78:2456–2458, 1983.
- [44] D. Moncrieff and S. Wilson. A universal basis set for high-precision molecular electronic structure studies: correlation effects in the ground states of  $N_2$ , CO, BF and  $NO^+$ . *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 31:3819–3841, 1998.
- [45] F.E. Jorge and A.C. Neto. An accurate gaussian basis set for  $N_2$ , CO and BF molecules. *Journal of Molecular Structure*, 589-590:359–364, 2002.

- [46] R. D. Bardo and K. Ruedenberg. Even-tempered atomic orbitals. VI. optimal orbital exponents and optimal contractions of Gaussian primitives for hydrogen, carbon, and oxygen in molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 60:918–931, 1974.
- [47] J. Kobus, D. Moncrieff, and S. Wilson. A comparison of finite basis set and finite difference methods for the ground state of the CS molecule. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 27:2867–2875, 1994.
- [48] D. Moncrieff and S. Wilson. On the accuracy of the algebraic approximation in molecular electronic structure calculations: VI. Matrix Hartree-fock and many-body perturbation theory calculations for the ground state of the water molecule. *Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics*, 29:6009–6029, 1996.
- [49] F. E. Jorge and A. B. F. da Silva. Accurate universal gaussian basis set for Helium through Calcium generated with the generator coordinate Dirac-Fock method. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 394:101–106, 1997.
- [50] P. L. Barbieri, P. A. Fantin, and F. E. Jorge. Gaussian basis sets of triple and quadruple zeta valence quality for correlated wave functions. *Molecular Physics*, 104:2945–2954, 2006.
- [51] P. A. Fantin, P. L. Barbieri, A. Canal Neto, and F. E. Jorge. Augmented gaussian basis sets of triple and quadruple zeta valence quality for the atoms H and from Li to Ar: Applications in HF, MP2, and DFT calculations of molecular dipole moment and dipole (hyper)polarizability. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 810:103–111, 2007.
- [52] F. E. Jorge, P. S. Sagrillo, and A. R. de Oliveira. Gaussian basis sets of 5 zeta valence quality for correlated wave functions. *Chemical Physics Letters*, 432:558–563, 2006.
- [53] P. J. P. de Oliveira and F. E. Jorge. Augmented gaussian basis set of quintuple zeta valence quality for H and from Li to Ar: Applications in DFT calculations of molecular electric properties. *Chemical Physics Letters*, 463:235–239, 2008.

- [54] C. P. Gonçalves and J. R. Mohallem. Self-consistent-field - Hartree-Fock method with finite nuclear mass corrections. *Theoretical Chemistry Accounts*, 110:367–370, 2003.
- [55] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389:457–484, 1927.
- [56] J. M. Thijssen. *Computational Physics*. Cambridge University Press: 2° Ed., 2003.
- [57] C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, 23:69–89, 1951.
- [58] J. Goldstone. Derivation of the brueckner many-body theory. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 239:267–279, 1957.
- [59] F. R. Ornellas. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, São Paulo, 1 edition, 2007.
- [60] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: Dover, revised edition edition, 1996.
- [61] J. D. M. Vianna, S. Canuto, and A. Fazzio. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. livraria da fisica, 2004.
- [62] J. J. Griffin and J. A. Wheeler. Collective motions in nuclei by the method of generator coordinates. *Physical Review*, 108:311–327, 1957.
- [63] C. W. Wong. Generator-coordinate methods in nuclear physics. *Physics Reports*, 15:283–357, 1975.
- [64] P. Chattopadhyay, R. M. Dreizler, and M. Trsic. Application of the generator coordinate method to one- and two-electron atoms in an electric field. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 14:3849–3855, 1981.
- [65] L. Lathouwers. Generator-coordinate theory of molecular spectra. *Physical Review A*, 18:2150–2158, 1978.

- [66] J. R. Mohallem. A further study on the discretisation of the Griffin-Hill-Wheeler equation. *Zeitschrift für Physik D - Atoms, Molecules and Clusters*, 3:339–344, 1986.
- [67] J. R. Mohallem and M. Trsic. A universal gaussian basis set for atoms Li through Ne based on a generator coordinate version of the Hartree-Fock equations. *The Journal Of Chemical Physics*, 86:5043–5044, 1987.
- [68] F. E. Jorge and E. P. Muniz. Accurate adapted gaussian basis sets for the atoms from H through Xe. *International Journal of Quantum Chemistry*, 71:307–312, 1999.
- [69] A.B.F. da Silva, H.F.M. da Costa, and M. Trsic. Universal gaussian and Slater-type bases for atoms H to Xe based on the generator coordinate Hartree-Fock method. *Molecular Physics*, 68:433–445, 1989.
- [70] W. F. D. Angelotti, R. L. A. Haiduke, and M. Trsic. The Generator Coordinate Method in the Unrestricted Hartree-Fock Formalism. *International Journal of Quantum Chemistry*, 112:941–947, 2012.
- [71] E. V. R. de Castro, F. E. Jorge, and J. C. Pinheiro. Accurate gaussian basis sets for second-row atoms and ions generated with the improved generator coordinate Hartree-Fock method. *Chemical Physics*, 243:1–7, 1999.
- [72] A. Canal Neto, F. E. Jorge, and M. de Castro. Improved Generator Coordinate Hartree-Fock Method Applied to Generate Gaussian Basis Sets for the Isoelectronic Series of the Atoms He to Ne. *International Journal of Quantum Chemistry*, 88:252–262, 2002.
- [73] S. Huzinaga. Basis sets for molecular calculations. *Computer Physics Reports*, 2:281–339, 1985.
- [74] E. R. Davidson and D. Feller. Basis set selection for molecular calculations. *Chemical Reviews*, 86:681–696, 1986.

- [75] E. Triki, Y. Collette, and P. Siarry. A theoretical study on the behavior of simulated annealing leading to a new cooling schedule. *European Journal of Operational Research*, 166:77–92, 2005.
- [76] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, and M. P. Vecchi. Optimization by simulated annealing. *Science*, 220:671–680, 1983.
- [77] E. Aarts and J. Korst. *Simulated annealing and Boltzmann machines: a stochastic approach to combinatorial optimization and neural computing*. John Wiley & Sons, New York, USA, 1989.
- [78] V. Cerný. Thermodynamical approach to the traveling salesman problem: An efficient simulation algorithm. *Journal of Optimization Theory and Applications*, 45:41–51, 1985.
- [79] W. K. Hastings. Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Applications. *Biometrika*, 57:97–109, 1970.
- [80] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.

- [81] T. Ziegler. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. *Chemical Reviews*, 91:651–667, 1991.
- [82] A. D. Becke. Density functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98:5648–5652, 1993.
- [83] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58:1200–1211, 1980.
- [84] F. Coester. Bound states of a many-particle system. *Nuclear Physics*, 421-424:7, 1958.
- [85] F. Coester and H. Kümmel. Short-range correlations in nuclear wave functions. *Nuclear Physics*, 17:477–485, 1960.
- [86] E. Clementi and C. Roetti. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms,  $Z < 54$ . *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 1974:177–478, 14.
- [87] S. F. Boys. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. *Proceedings of the Royal Society of London*, 200:542–554, 1950.
- [88] P. E. Cade and W. M. Huo. Electronic Structure of Diatomic Molecules. VI.A. Hartree-Fock Wavefunctions and Energy Quantities for the Ground States of the First-Row Hydrides, AH. *The Journal Of Chemical Physics*, 47:614–648, 1967.
- [89] K. Ruedenberg, R. C. Raffanetti, and R. D. Bardo. *Energy, Structure, and Reactivity. Proceedings of the 1972 Boulder Seminar Research Conference on Theoretical Chemistry*. Wiley, 1973.
- [90] M. W. Schmidt and K. Ruedenberg. Effective convergence to complete orbital bases and to the atomic Hartree-Fock limit through systematic sequences of Gaussian primitives. *The Journal Of Chemical Physics*, 71:3951–3962, 1979.

- [91] D. Moncrieff and S. Wilson. A universal basis set for high-precision molecular electronic structure studies: correlation effects in the ground states of  $N_2$ , CO, BF and  $NO^+$ . *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 31:3819–3841, 1998.
- [92] C. W. Wong. Generalized harmonic oscillator shell model and generalized oscillator transformation brackets. *Nuclear Physics A*, 147:563–585, 1970.
- [93] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley: New York, second edition edition, 2006.
- [94] Y. Ishikawa and H. M. Quiney. On the use of an extended nucleus in dirac-fock gaussian basis set calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 32(S21):523–532, 1987.
- [95] D. M. Silver, S. Wilson, and W. C. Nieuwpoort. Universal basis sets and transferability of integrals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 14:635–639, 1978.
- [96] D. M. Silver and S. Wilson. Universal basis sets for electronic structure calculations. *The Journal Of Chemical Physics*, 69:3787–3789, 1978.
- [97] M. Giordan, R. Custodio, and N. H. Morgon. A universal basis set to be used along with pseudopotentials. *Chemical Physics Letters*, 279:396–402, 1997.
- [98] D. Moncrieff and S. Wilson. A universal basis set for high-precision molecular electronic structure studies. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 27:1–14, 1994.
- [99] D. Feller. The use of systematic sequences of wave functions for estimating the complete basis set, full configuration interaction limit in water. *The Journal of Chemical Physics*, 98:7059–7072, 1993.
- [100] T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay. *Methods of Electronic Structure Theory*. Plenum, 1977.

- [101] R. C. Raffenetti. General contraction of gaussian atomic orbitals: Core, valence, polarization, and diffuse basis sets; molecular integral evaluation. *The Journal of Chemical Physics*, 58:4452–4458, 1973.
- [102] T. H. Dunning Jr. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. I. contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 53:2823–2833, 1970.
- [103] R. C. de Berrêdo and F. E. Jorge. All-electron double zeta basis sets for platinum: Estimating scalar relativistic effects on platinum(II) anticancer drugs. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 961:107–112, 2010.
- [104] A. Canal Neto and F.E. Jorge. All-electron double zeta basis sets for the most fifth-row atoms: Application in DFT spectroscopic constant calculations. *Chemical Physics Letters*, 582:158–162, 2013.
- [105] G. G. Camiletti, A. Canal Neto, F. E. Jorge, and S. F. Machado. Augmented gaussian basis sets of double and triple zeta valence qualities for the atoms K and Sc-Kr: Applications in HF,  $MP_2$ , and DFT calculations of molecular electric properties. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 910:122–125, 2009.
- [106] P. J. P. de Oliveira, C. L. Barros, F. E. Jorge, A. Canal Neto, and M. Campos. Augmented gaussian basis set of double zeta valence quality for the atoms Rb and Y-Xe: Application in DFT calculations of molecular electric properties. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 948:43–46, 2010.
- [107] S. F. Machado, G. G. Camiletti, A. Canal Neto, F. E. Jorge, and R. S. Jorge. Gaussian basis set of triple zeta valence quality for the atoms from K to Kr: Application in DFT and CCSD(T) calculations of molecular properties. *Molecular Physics*, 107:1713–1727, 2009.
- [108] C. T. Campos and F.E. Jorge. Triple zeta quality basis sets for atoms Rb through Xe: application in CCSD(T) atomic and molecular property calculations. *Molecular Physics*, 111:167–173, 2013.

- [109] L. S. C. Martins, F. A. L. de Souza, G. A. Ceolin, F. E. Jorge, R. C. de Berrêdo, and C. T. Campos. Augmented Gaussian basis sets for the elements K, Sc-Kr, Rb, and Y-Xe: Application in HF, MP2, and DFT calculations of molecular electric properties. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1013:62–69, 2013.
- [110] G. A. Ceolin, R. C. de Berrêdo, and F. E. Jorge. Gaussian basis sets of quadruple zeta quality for potassium through Xenon: application in CCSD(T) atomic and molecular property calculations. *Theoretical Chemistry Accounts*, 132:1339, 2013.
- [111] C. T. Campos, G. A. Ceolin, A. Canal Neto, F. E. Jorge, and F. N. N. Pansini. Gaussian basis set of sextuple zeta quality for hydrogen through argon. *Chemical Physics Letters*, 516:125–130, 2011.
- [112] J. C. Pinheiro, F. E. Jorge, and E. V. R. de Castro. Contraction of gaussian basis sets for second-row diatomic molecules. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 491:81–91, 1999.
- [113] J. C. Pinheiro, F. E. Jorge, and E. V. R. de Castro. An improved generator coordinate hartree-fock method applied to the choice of contracted gaussian basis sets for first-row diatomic molecules. *International Journal of Quantum Chemistry*, 78:15–23, 2000.
- [114] C. M. Reeves. Use of gaussian functions in the calculation of wavefunctions for small molecules. I. Preliminary investigations. *The Journal Of Chemical Physics*, 39:1–10, 1963.
- [115] H. Müller, W. Kutzelnigg, and J. Noga. A CCSD(T)-R12 study of the ten-electron systems Ne,  $F^-$ , HF,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NH_4^+$  and  $CH_4$ . *Molecular Physics*, 92:535–546, 1997.
- [116] D. Feller. Application of systematic sequences of wave functions to the water dimer. *The Journal of Chemical Physics*, 96:6104–6115, 1992.

- [117] W. Klopper. Limiting values for Møller-Plesset second-order correlation energies of polyatomic systems: A benchmark study on Ne, HF,  $H_2O$ ,  $N_2$ , and He...He. *The Journal of Chemical Physics*, 102:6168–6180, 1995.
- [118] J. M. L. Martin. Ab initio total atomization energies of small molecules - towards the basis set limit. *Chemical Physics Letters*, 259:669–678, 1996.
- [119] J. M. L. Martin and P. R. Taylor. Benchmark quality total atomization energies of small polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 106:8620–8624, 1997.
- [120] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, and A. K. Wilson. Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N, and  $H_2O$ . *Chemical Physics Letters*, 286:243–252, 1998.
- [121] J. M. L. Martin. Calibration study of atomization energies of small polyatomics. *American Chemistry Society Symposium Series*, 677:212–236, 1998.
- [122] D. G. Truhlar. Basis-set extrapolation. *Chemical Physics Letters*, 294:45–48, 1998.
- [123] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, and J. NOGA. Basis-set convergence of correlated calculations on water. *The Journal of Chemical Physics*, 106:9639–9646, 1997.
- [124] A. K. Wilson, T. van Mourik, and T. H. Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VI. Sextuple-zeta correlation-consistent sets for boron through neon. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 388:339–349, 1996.
- [125] C. Schwartz. Importance of Angular Correlations between Atomic Electrons. *Physical Review*, 126:1015–1019, 1962.
- [126] C. Schwartz. Estimating convergence rates of variational calculations. *Methods in Computational Physics*, 2:241–266, 1963.

- [127] W. Klopper, M. Schütz, H. P. Lüthi, and S. Leutwyler. An ab initio derived torsional potential energy surface for  $(H_2O)_3$ . II. Benchmark studies and interaction energies. *The Journal of Chemical Physics*, 103:1085–1099, 1995.
- [128] F.N. N. Pansini. Conjunto de bases gaussianas universal para Átomos de k até kr. Master's thesis, Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.
- [129] H. R. C. da Cruz. Conjunto de bases gaussianas universal para Átomos de rb até xe. Master's thesis, Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.
- [130] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 90th edition (internet version 2010) edition, 2010.
- [131] M. Gussoni, M. Ruib, and G. Zerbi. Electronic and relaxation contribution to linear molecular polarizability. an analysis of the experimental values. *Journal of Molecular Structure*, 447:163–272, 1998.
- [132] T. N. Olney, N.M. Cann, G. Cooper, and C. E. Brion. Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules. *Chemical Physics*, 223:59–98, 1997.
- [133] M. A. Spackman. Accurate prediction of static dipole polarizabilities with moderately sized basis sets. *The Journal of Physical Chemistry*, 93:7594–7603, 1989.
- [134] E. P. Muniz and F. E. Jorge. Hf and mp2 calculations on  $CN^-$ ,  $N_2$ , AlF, SiO, PN, SC, ClB, and  $P_2$  using correlated molecular wave functions. *International Journal of Quantum Chemistry*, 106:943–951, 2006.
- [135] A. Canal Neto and F. E. Jorge. Density Functional Theory Calculations of Optical Rotation: Employment of ADZP and Its Comparison with Other Basis Sets. *CHIRALITY*, 19:67–73, 2007.
- [136] A. A. Radzig and B. M. Smirnov. *Reference data on atoms, molecules, and ions*. Springer-Verlag: Berlin, 1985.

- [137] P. M. Arruda, A. Canal Neto, and F. E. Jorge. Some Considerations About Gaussian Basis Sets for Electric Property Calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 109:1189–1199, 2009.
- [138] M. P. Nightingale and C. J. Umrigar. *Quantum Monte Carlo Methods in Physics and Chemistry*. Nato Science Series C. Springer; Softcover reprint of the original 1st ed. 1999 edition, 1999.
- [139] P. M. A., A. Canal Neto, M. C. M. Campos, H. R. C. Cruz, and F. A. Santos. Molecule-adapted basis sets optimized with a quantum Monte Carlo method. *International Journal of Quantum Chemistry*. accepted for publication.
- [140] J. S. Binkley and J. A. Pople. Møller-plesset theory for atomic ground state energies. *International Journal of Quantum Chemistry*, 9:229–236, 1975.
- [141] D. Moncrieff, J. Kobus, and S. Wilson. A universal basis set for high precision electronic structure studies. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 28:4555–4557, 1995.
- [142] D. Moncrieff and S. Wilson. On the accuracy of the algebraic approximation in molecular electronic structure calculations. IV. An application to a polyatomic molecule: the  $CO_2$  molecule in the Hartree-Fock approximation. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 28:4007–4013, 1995.
- [143] NIST. Computational chemistry comparison and benchmark database. nist standard reference. Russell D. Johnson III, August 2011.
- [144] K. K. Irikura. Experimental Vibrational Zero-Point Energies: Diatomic Molecules. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 36:389–397, 2007.
- [145] I. M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao, and D. G. Truhlar. Computational thermochemistry: Scale factor databases and scale factors for vibrational frequencies obtained from electronic model chemistries. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6:2872–2887, 2010.

- [146] F. J. Lovas and D. R. Johnson. Microwave Spectrum of BF. *The Journal of Chemical Physics*, 55:41–44, 1971.
- [147] G. Maroulis. Hyperpolarizability of  $H_2O$  revisited: accurate estimate of the basis set limit and the size of electron correlation effects. *Chemical Physics Letter*, 289:403–411, 1998.
- [148] A. J. Russell and M. A. Spackman. Vibrational averaging of electrical properties. *Molecular Physics*, 84:1239–1255, 1995.
- [149] N. J. Bridge and A. D. Buckingham. The polarization of laser light scattered by gases. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, 295:334–349, 1966.
- [150] F. Bass and K. D. Van Den Hout. Measurements of depolarization ratios and polarizability anisotropies of gaseous molecules. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 95:597–601, 1979.
- [151] W. F. Murphy. The Rayleigh depolarization ratio and rotational Raman spectrum of water vapor and the polarizability components for the water molecule. *The Journal Of Chemical Physics*, 67:5877–5888, 1977.
- [152] D. Sundholm, P. Pyykkö, and L. Laaksonen. Two-dimensional, fully numerical molecular calculations. *Molecular Physics*, 56:1411–1418, 1985.
- [153] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 1994.