

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

FERNANDO NÉSPOLI NASSAR PANSINI

RE-HIERARQUIZAÇÃO E EXTRAPOLAÇÕES PARA O
LIMITE DO CONJUNTO DE BASE COMPLETO

VITÓRIA, 2015

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

FERNANDO NÉSPOLI NASSAR PANSINI

RE-HIERARQUIZAÇÃO E EXTRAPOLAÇÕES PARA O
LIMITE DO CONJUNTO DE BASE COMPLETO

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

Coorientador: Antônio Joaquim de Campos
Varandas

VITÓRIA, 2015

Agradecimentos

- À CAPES pelas bolsas de Doutorado e Doutorado Sanduíche (Processo 8127/13-1) e FAPES pelo apoio financeiro.
- Ao professor Antônio Canal Neto pela orientação, paciência e todo conhecimento transmitido.
- Ao professor Antônio Joaquim de Campos Varandas por todo o apoio, conhecimento e incentivo em todas as etapas deste trabalho. Agradeço também, pela hospitalidade e paciência durante toda minha estadia em Coimbra.
- Ao Laboratório de Química Quântica Computacional da UFES (LQQC-UFES).
- Ao Grupo de Química Computacional e Teórica da Universidade de Coimbra, onde todos os cálculos computacionais deste trabalho foram realizados.
- Aos todos colegas do PPGFis.
- A minha família, Cezar, Fátima e Laura, por todo o apoio.
- À Livia pela paciência, companheirismo e apoio em todos os momentos dessa caminhada.

Sumário

Lista de Tabelas	vi
Lista de Figuras	viii
Lista de Abreviaturas	x
Resumo	xii
Abstract	xiii
1 Introdução	1
2 Métodos	4
2.1 Introdução	4
2.2 A Aproximação Born-Oppenheimer	5
2.3 O Método de Hartree-Fock	6
2.3.1 Determinante de Slater	6
2.3.2 As Equações de Hartree-Fock	9
2.4 As Equações de Hartree-Fock-Roothaan	14
2.4.1 Hartree-Fock Restrito de Camada Fechada	14
2.4.2 Expansão em Funções de Base	15
2.5 Métodos Correlacionados	18

2.5.1	Introdução	18
2.5.2	Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger	19
2.5.3	Teoria de Perturbação de Møller-Plesset	22
2.5.4	O Método <i>Coupled-Cluster</i>	25
3	Funções de Base e Bases	30
3.1	Introdução	30
3.2	Funções de Base	30
3.3	Classificação de Conjunto de Bases	31
3.4	Funções de Polarização e Difusas	32
3.5	Bases Gaussianas Contraídas	32
4	Extrapolação para o Limite CBS	35
4.1	Introdução	35
4.2	Números Hierárquicos	38
4.3	Resultados e Discussão	42
4.3.1	Energia de Correlação Extrapolada	42
4.3.2	Energias de Atomização	49
4.4	Propriedades Tensoriais	52
4.4.1	Introdução	52
4.4.2	Limite CBS para as Propriedades Elétricas	53
4.4.3	Resultados e Discussão	56
5	O Esquema USPE	66
5.1	Introdução	66
5.2	O Modelo	67
5.3	Resultados e Discussão	71
5.3.1	Energia de Correlação	71
5.3.2	Extrapolação via USPE para as Propriedades Elétricas	75

<i>SUMÁRIO</i>	v
6 Conclusões	78
Referências Bibliográficas	80
Apêndice I	90
Apêndice II	102
Apêndice III	107

Lista de Tabelas

4.1	Números cardinais vs hierárquicos.	41
4.2	Desvios absolutos médios obtidos a partir das extrapolações dos 18 sistemas usados na calibração dos números hierárquicos x	42
4.3	Análise estatística das energias de correlação MP2 e CCSD dos 106 sistemas considerados neste trabalho.	44
4.4	Análise estatística das energias de atomização calculadas a partir dos 73 sistemas de referência ATcT.	51
4.5	Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ e anisotropia $\Delta\alpha$ para o nível de teoria HF/aug-cc-pVXZ.	57
4.6	Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ e anisotropia $\Delta\alpha$ para o nível de teoria MP2/aug-cc-pVXZ.	58
4.7	Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ e anisotropia $\Delta\alpha$ para o nível de teoria CCSD/aug-cc-pVXZ.	59
4.8	Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ e anisotropia $\Delta\alpha$ para o nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVXZ.	60
4.9	Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ anisotropia $\Delta\alpha$ ao nível MP2, CCSD, e CCSD(T)/aug-cc-pVXZ com todos os elétrons correlacionados para a molécula Li_2	61
4.10	Gradientes da polarizabilidade média e da anisotropia para a molécula de F_2 na distância de equilíbrio.	64
5.1	Valor médio do parâmetro a para cada método correlacionado.	68
5.2	Desvios absolutos médios obtidos a partir das extrapolações dos 18 sistemas usados na calibração dos números hierárquicos x para o método USPE.	70

5.3	Análise estatística das energias de correlação MP2 e CCSD para os 106 sistemas com o esquema USPE	74
5.4	Análise estatística dos erros por elétron de valência para as energias extrapoladas bem como as explicitamente correlacionadas MP2(F12) . . .	75

Lista de Figuras

2.1	Diagrama SCF para o caso RHF.	18
4.1	Ilustração do processo usado para se obter os novos números hierárquicos para a molécula de O_3 para os vários níveis de teoria.	40
4.2	Correlação explícita CCSD(F12)/def2-QZVPP vs energias extrapoladas para o limite CBS dos 106 sistemas de teste.	45
4.3	Erro relativo percentual para as várias extrapolações CBS(D, T) com respeito às energias de correlação CCSD(F12)/def2-QZVPP para os 106 sistemas de teste.	46
4.4	Erro relativo percentual para as várias extrapolações CBS(D, T) com respeito às energias de correlação extrapoladas ao nível USTE(5,6) para os 106 sistemas de teste.	46
4.5	Erros das energias de correlação extrapoladas CBS($x - 1, x$)/MP2 para os 106 sistemas de teste.	47
4.6	Erros das energias de correlação extrapoladas CBS($x - 1, x$)/CCSD para os 106 sistemas de teste.	47
4.7	Erros das energias de correlação extrapoladas CBS($x - 1, x$) para os 106 sistemas de teste em relação ao número de elétrons.	48
4.8	RMSD das energias de correlação extrapoladas para os 106 sistemas de teste.	48
4.9	RMSD dos 73 valores de energias de atomização.	50
4.10	Erro percentual absoluto da polarizabilidade média para os vários métodos de extrapolação com respeito aos dados MP2/aug-cc-pVQZ e seus respectivos valores experimentais.	62

4.11	Erro percentual absoluto da polarizabilidade média para os vários métodos de extrapolação com respeito aos dados CCSD/aug-cc-pVQZ e seus respectivos valores experimentais.	62
4.12	Erro percentual absoluto da polarizabilidade média para os vários métodos de extrapolação com respeito aos dados CCSD/aug-cc-pVQZ e seus respectivos valores experimentais.	63
4.13	Polarizabilidade média e anisotropia versus a distância internuclear para o estado fundamental da molécula F_2	64
4.14	Erro percentual absoluto relativo cometido ao extrapolar a polarizabilidade média para o limite CBS ignorando o segundo termo das equações (4.4.12) e (4.4.13)	65
5.1	Dependência do parâmetro A com a energia total para os métodos MP2, CCSD e CCSD(T) para os conjuntos cc-pVXZ e aug-cc-pVXZ.	69
5.2	Desvio relativo obtidos a partir dos valores de energia de correlação extrapolados a partir do USPE(x) com os métodos MP2, CCSD e CCSD(T) e conjunto de base cc-pVXZ.	72
5.3	RMSD das energias de correlação extrapoladas para os 106 sistemas de teste obtidas com os métodos MP2 e CCSD e conjunto cc-pVXZ com o esquema USPE.	73
5.4	Desvio percentual absoluto para os métodos USPE(x) e USTE($x - 1, x$) com respeito aos dados experimentais e valores ab initio CCSD e CCSD(T) calculados com o conjunto aug-cc-pVQZ.	76

Lista de Abreviaturas

5Z	Quintupla Zeta
ae	<i>All Electron</i>
aug-cc-pVXZ	<i>Augmented Correlation Consistent Polarized Valence X Zeta</i>
CBS	<i>Complete Basis Set</i>
CC	<i>Coupled-Cluster</i>
cc-pVXZ	<i>Correlation Consistent Polarized Valence X Zeta</i>
CC-type	Métodos do Tipo <i>Coupled-Cluster</i>
CCD	<i>Coupled-Cluster</i> com Excitações Duplas
CCSD	<i>Coupled-Cluster</i> com Excitações Simples e Duplas
CCSD(T)	<i>Coupled-Cluster</i> com Excitações Simples, Duplas e Triplas Perturbativas
CCSDT	<i>Coupled-Cluster</i> com Excitações Simples, Duplas e Triplas
CGTF	<i>Contract Gaussian-Type Function</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
DZ	Dupla Zeta
GTF	<i>Gaussian-Type Function</i>
GUSTE	<i>Generalized Uniform Singlet- and Triplet-Pair Extrapolation</i>
HF	Hartree-Fock
MP n	Møller-Plesset de Ordem n
MRCI	<i>Multi-Reference Configuration Interaction</i>

PGTF	<i>Primitive Gaussian-Type Function</i>
QZ	Quadrupla Zeta
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
ROHF	<i>Restricted Open-shell Hartree-Fock</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
SCH	Extrapolação de Schwenke
STF	<i>Slater-Type Function</i>
TZ	Tripla Zeta
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
USPE	<i>Unified Single Parameter Extrapolation</i>
USTE($X - 1, X$)	<i>Uniform Singlet- and Triplet-pair Extrapolation</i>
USTE($x - 1, x$)	<i>Unified Singlet- and Triplet-Pair Extrapolation</i>
V2000	<i>Método de Extrapolação de Um Parâmetro de Varandas</i>
VDZ	<i>Split Valence Double Zeta</i>
VTZ	<i>Split Valence Triple Zeta</i>
X3	Extrapolação de Helgaker

Resumo

Um método sugerido previamente para calcular a energia de correlação no limite do conjunto de base completo pela redesignação dos números hierárquicos, e o uso do esquema de extrapolação *unified singlet- and triplet-pair* é aplicado a um conjunto de prova de 106 sistemas. A aproximação é utilizada para obter os valores extrapolados para energia de correlação, energia de atomização, anisotropia e polarizabilidade média no limite do conjunto de base completo, através de teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset, método de *coupled-cluster* com excitações simples e duplas e *coupled-cluster* com excitações simples e duplas com correções triplas perturbativas. Uma boa concordância com as melhores estimativas disponíveis é obtida, mesmo quando o par de números hierárquicos (d, t) é usado para realizar a extrapolação. Com isso, é concebível justificar que não há razão física forte para excluir as energias dupla-zeta em extrapolações, especialmente se a base é calibrada para obedecer ao modelo teórico. Além disso, um esquema simples de extrapolação unificado de um parâmetro é sugerido para extrapolar a energia de correlação de valência para o conjunto de base completo em espécies formadas por átomos de H até Ne. A performance do novo modelo é avaliada para a energia de correlação com um conjunto de dados de 106 sistemas e, para polarizabilidade média, em um conjunto de 8 moléculas. Para as energias de correlação, os resultados são excelentes, na maioria das vezes melhores do que quando extrapolado com os mais populares protocolos de dois parâmetros disponíveis na literatura. Para a polarizabilidade, os resultados mostram uma melhora em relação aos valores *ab initio*, e uma boa concordância com os dados experimentais.

Abstract

*A method previously suggested to calculate the correlation energy at the complete basis set limit by reassignment of the basis hierarchical numbers and use of the unified singlet- and triplet-pair extrapolation scheme is applied to a test set of 106 system. The approach is utilized to obtain extrapolated correlation energy, atomization energy, and electrical properties in the complete basis set limit with the second order Møller-Plesset perturbation theory, coupled-cluster singles and doubles excitations method, and the coupled-cluster singles and doubles excitations with perturbative triples corrections. Good agreement is obtained with the best available estimates even when the (d,t) pair of hierarchical numbers is utilized to perform the extrapolation. This conceivably justifies that there is no strong reason to exclude double-zeta energies in extrapolations, especially if the basis is calibrated to comply with the theoretical model. Furthermore, a simple unified-single-parameter-extrapolation scheme is suggested to extrapolated the valence correlation energies to the complete basis set limit in species formed by atoms of H through Ne. The performance of the novel scheme is benchmarked for the correlation energy with a data set of 106 systems and, for the average polarizability, with 8 molecules. For the former, the results are excellent, most often better than when extrapolated with the best popular two-parameter protocols available in the literature. For the polarizability, the results show an enhancement relative to the raw *ab initio* values, and good agreement with the experimental ones.*

Capítulo 1

Introdução

A proposta feita por Roothaan em 1951 [1] de expandir os orbitais moleculares em um conjunto de funções conhecidas, funções de base, tornou viável a solução das equações de Hartree-Fock (HF) [2] para sistemas moleculares com um número maior de elétrons, pois permite a transformação de um conjunto de equações integro-diferenciais acopladas em equações matriciais de fácil implementação computacional. Entretanto, o método HF é limitado, uma vez que a interação entre os elétrons é tratada como uma média, ficando perdida a correlação eletrônica instantânea entre cada par de elétron. Além disso, há a limitação imposta pelo uso de um único determinante de Slater, e pelo fato de que o conjunto de base a ser usado deve ser finito. Na prática, é possível obter energias HF precisas com um custo computacional relativamente baixo, porém isso muda drasticamente quando falamos de energia de correlação. A dificuldade de se trabalhar a um nível que se aproxime do *full-CI* (*configuration interaction*, CI) [3–6] com um conjunto de base próximo ao do limite completo, é um limitante do ponto de vista prático [4, 5]. Métodos como o de Møller-Plesset [7] e *coupled-cluster* [8–11], que apresentam no limite de suas expansões resultados idênticos ao *full-CI*, são impraticáveis a esse nível, obrigando o truncamento de suas séries. Além disso, a energia de correlação apresenta uma baixa taxa de convergência em relação ao número de funções de base se comparada à HF [12–17], assim, apenas com conjuntos relativamente grandes, é possível obter valores altamente precisos da energia de correlação. Essa última limitação pode ser contornada usando métodos que extrapolam a energia de correlação para o limite do conjunto de base completo (*complete basis set*, CBS), sendo que esse tema será o principal foco deste trabalho.

Conjuntos de base como cc-pVXZ e aug-cc-pVXZ de Dunning e colaboradores [18–24] (também denotados por VXZ e AVXZ) ou XZP e AXZP de Jorge e colaboradores [25–30], são construídos de forma hierárquica, apresentando uma melhora progressiva na

descrição do sistema quando se avança na hierarquia dos conjuntos, ou seja, quando se passa de X para $X + 1$ ($X = D = 2, T = 3, Q = 4, 5, 6, \dots$). Dessa forma, essa estrutura hierárquica permite construir métodos que extrapolam a energia de correlação [31–43] e HF [33, 44, 45] para o limite CBS, quando tratadas separadamente. Ao contrário da Hartree-Fock, a extrapolação da energia de correlação tem um suporte teórico, sendo que a maioria dos métodos CBS são baseados na expansão de Schwartz [13], ou em alguma generalização dela [16, 17]. Entretanto, essas expansões foram desenvolvidas de forma analítica apenas para sistemas atômicos de dois elétrons [13, 16, 17], e seu uso em moléculas traz uma série de aproximações, sendo uma delas, a que consiste em usar o número cardinal X dos conjuntos de base hierárquicos como variável dessa expansão. Uma consequência do uso do número X para extrapolar a energia de correlação é que o erro cometido ao utilizar cardinais baixos para extrapolar é significativamente grande, levando alguns autores a não recomendar a extrapolações com o par mais baixo (D, T) [32, 44]. Porém, experiências mostram que para valores grandes de X ($X = 5, 6$) o resultado da extrapolação para o limite CBS apresenta bons resultados [32, 35, 40, 41, 43, 46], de forma que seu comportamento assintótico é semelhante ao caso atômico. Sendo assim, um dos objetivos deste trabalho é propor valores mais realistas para os números cardinais X , através de uma nova hierarquia para os conjuntos de base que mantem a forma da expansão de Schwartz truncada no segundo termo. Esperamos que com os novos números hierárquicos a extrapolação com o par (D, T) seja mais competitiva em relação à extrapolação com pares mais altos, como o $(5, 6)$.

Apesar dos métodos de extrapolação de dois parâmetros produzirem resultados precisos, a necessidade de se calcular as energias de correlação com dois conjuntos de base de hierarquias diferentes pode ser um limitante do ponto de vista computacional. Dessa forma, seria relevante um modelo que extrapolasse a energia de correlação para o limite CBS com um único cálculo correlacionado, e apresentasse resultados próximos às extrapolações de dois parâmetros. De fato, um esquema simples apresentado por Varandas em 2000 [35] é capaz de extrapolar essas energias com apenas um cálculo correlacionado. Porém, apesar da melhora dos resultados, quando comparados aos correspondentes valores *ab initio*, esse método [35] produz erros consideráveis em relação às extrapolações de dois parâmetros com pares de números hierárquicos grandes. Tendo em vista a importância do ponto de vista prático de um método de extrapolação de um parâmetro, testaremos essa possibilidade neste trabalho, e um novo modelo será proposto.

O texto será então organizado da seguinte forma: no Capítulo 2 serão apresentados os métodos *ab initio* utilizados no decorrer deste trabalho. No Capítulo 3 uma breve revisão sobre conjuntos e funções de base. No Capítulo 4 apresentaremos os resultados e o método de extrapolação de dois parâmetros proposto neste trabalho, onde, uma discussão sobre as aproximações adotadas para extrapolar a energia de correlação para

o limite CBS no caso molecular e a metodologia usada para gerar os novos números hierárquicos e o novo método de extrapolação de dois parâmetros propostos neste trabalho serão mostradas no Capítulo 4. Além disso, aplicações em extrapolação de energia de correlação, energia de atomização, polarizabilidade média e anisotropia também estão dispostas no Capítulo 4, juntamente com a discussão sobre esses resultados. Um método de extrapolação de um parâmetro, também proposto aqui, será apresentado no Capítulo 5 e os resultados discutidos. As conclusões, no Capítulo 6. Os resultados, discussões e conclusões apresentados neste trabalho foram publicados nas referências [43, 47, 48], nas quais este texto está embasado. Além disso, o método HF apresentado no Capítulo 2 é uma versão revisada da referência [49].

Capítulo 2

Métodos

2.1 Introdução

Um dos objetivos da Química Quântica é encontrar a solução da equação de Schrödinger (independente do tempo) para sistemas atômicos e moleculares e assim determinar suas propriedades físicas e químicas de forma precisa. Entretanto, sistemas envolvendo mais de duas partículas interagentes não têm solução exata, sendo necessário o uso de aproximações. Uma aproximação, o modelo adiabático de moléculas, considera que os elétrons ajustam seus estados quânticos quase que instantaneamente (ou adiabaticamente) às distribuições dos núcleos, pesados e lentos quando comparados aos elétrons. Isso significa dizer que, dentro dessa abordagem estaremos sempre em equilíbrio. Dessa forma, os núcleos sentiriam, além da repulsão Coulombiana internuclear, um campo médio gerado pela distribuição eletrônica. Um caso particular dessa aproximação foi apresentada por Born e Oppenheimer em 1927 [50], que considera os núcleos fixos enquanto se resolve a parte eletrônica da função de onda, só então a parte nuclear é resolvida. Essa abordagem possibilitou o desenvolvimento dos principais métodos que formam a base da Química Quântica atual.

Nas próximas seções serão apresentadas as principais equações da Aproximação de Born-Oppenheimer e do método de Hartree-Fock-Roothaan de camada fechada, que servirão como base para discussão dos métodos correlacionados utilizados neste trabalho, método de Møller-Plesset e *Coupled-Cluster*, que serão mostrados nas seções posteriores. Aqui neste trabalho, apresentaremos uma abordagem simples sobre esses métodos, sendo que um desenvolvimento mais detalhado sobre eles pode ser encontrado nas referências [4–6, 49, 51–53].

2.2 A Aproximação Born-Oppenheimer

Desconsiderando efeitos relativísticos e supondo que os elétrons e núcleos sejam massas pontuais, temos que o Hamiltoniano de um sistema molecular em unidades atômicas pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.2.1)$$

onde, os índices A , B e i , j denotam respectivamente núcleos e elétrons, N é o número de elétrons e M o número de núcleos atômicos. Na equação acima, o primeiro termo é o operador de energia cinética dos núcleos, o segundo termo é o operador de energia cinética dos elétrons, o terceiro e o último termo representam respectivamente a repulsão coulombiana núcleo-núcleo e elétron-elétron e o quarto termo representa a atração coulombiana entre elétrons e núcleos.

Resolver uma equação do tipo

$$\hat{H}\psi(r_i; R_A) = E\psi(r_i; R_A), \quad (2.2.2)$$

com o Hamiltoniano (2.2.1) é uma tarefa complicada [51], porém, levando em conta o fato de que os elétrons são muito mais rápidos e leves que os núcleos, uma boa aproximação seria considerar os núcleos fixos, desconsiderando assim o primeiro termo do Hamiltoniano (2.2.1). Dessa forma, os elétrons se moveriam em um campo gerado por M cargas pontuais fixas e positivas. Assim, para uma dada configuração nuclear, o terceiro termo da equação (2.2.1) é uma constante, e como uma constante adicionada ao Hamiltoniano não altera sua autofunção (apenas seu autovalor), podemos escrever a equação (2.2.2) da forma

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el}, \quad (2.2.3)$$

onde

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.2.4)$$

Dessa forma, a solução da equação de Schrödinger eletrônica (ψ_{el}) dependerá parametricamente das coordenadas dos núcleos e explicitamente das coordenadas eletrônicas. Assim, a energia eletrônica (E_{el}) também terá uma dependência paramétrica das coordenadas nucleares, ou seja

$$\psi_{el} = \psi_{el}(r_i; R_A), \quad (2.2.5)$$

e

$$E_{el} = E_{el}(R_A). \quad (2.2.6)$$

Para calcular a energia total na aproximação de núcleos fixos devemos somar à energia eletrônica (E_{el}) o valor da constante de repulsão coulombiana nuclear, logo

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}. \quad (2.2.7)$$

Considerando que a parte eletrônica esteja resolvida, é possível obter de forma aproximada a solução da parte referente ao movimento nuclear. Para isso, vamos considerar que os elétrons ajustam seu estado instantaneamente à configuração nuclear (aproximação adiabática), de forma que a parte eletrônica possa ser trocada em (2.2.1) por um valor médio, que nada mais é que a energia eletrônica (E_{el}), assim

$$\hat{H}_{nuc} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + E_{el}, \quad (2.2.8)$$

ou,

$$\hat{H}_{nuc} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(R_A). \quad (2.2.9)$$

Portanto, na aproximação de Born-Oppenheimer, os núcleos sofrem influência de um campo médio gerado pelos elétrons, e a energia total (E_{tot}) funciona como uma energia potencial para o movimento nuclear. Assim, a equação de Schrödinger para esse movimento pode ser escrita como

$$\hat{H}_{nuc} \psi_{nuc}(R_A) = E \psi_{nuc}(R_A). \quad (2.2.10)$$

Onde, na equação acima, E é a energia total molecular na aproximação de Born-Oppenheimer, pois o Hamiltoniano (2.2.8) envolve os operadores de energia cinética e potencial nuclear adicionado à energia eletrônica. Então, a função de onda total é dada por

$$\psi(r_i; R_A) = \psi_{el}(r_i; R_A) \psi_{nuc}(R_A) \quad (2.2.11)$$

que é um produto direto entre as autofunções do hamiltoniano eletrônico e nuclear.

2.3 O Método de Hartree-Fock

2.3.1 Determinante de Slater

A equação (2.2.3) é não separável devido à existência do termo de repulsão eletrônica ($\frac{1}{r_{ij}}$), o que complica a obtenção de uma solução exata. Para contornar esse problema,

Hartree em 1928 [54] propôs, baseado no princípio variacional, o método de campo auto consistente (, SCF) que resolve de maneira iterativa essa equação. Neste método cada elétron está sob a influência de um potencial atrativo devido ao núcleo e de uma interação repulsiva média relativa aos demais $N-1$ elétrons. Nesse caso, a função de onda eletrônica é dada por um produto de funções espaciais

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2)\dots\phi_k(\mathbf{r}_N) \quad (2.3.1)$$

onde, o que se busca são as funções $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ que minimizam a quantidade $\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$. Entretanto, esse método não leva em consideração o spin eletrônico e nem o fato de que a função de onda total multieletrônica deve ser antissimétrica com respeito a troca das coordenadas (espacial e de spin) entre dois elétrons quaisquer. Porém, para que a função de onda descreva de forma correta as propriedades de sistemas atômicos e moleculares, essas considerações devem ser feitas. Em 1930, Fock [2] acrescentou ao método de Hartree o spin eletrônico e a antissimetrização da função de onda total, no método conhecido como método de Hartree-Fock [2]. Nesse método, a função de onda molecular (ou atômica) total é representada por um único determinante de Slater [55], ou seja,

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.3.2)$$

onde, o fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ torna a função de onda Ψ_0 normalizada, os χ 's são funções normalizadas das coordenadas de spin e espaciais (spin-orbital) de um elétron e \mathbf{x}_i são as coordenadas espaciais e de spin.

O uso do determinante para escrever a função de onda é muito conveniente, uma vez que a troca das coordenada de dois elétrons implica na troca de duas de suas linhas, que pelas propriedades do determinante significa trocar o seu sinal, garantindo assim a antissimetria da função de onda Ψ_0 . Além disso, se existirem dois spin-orbitais iguais o determinante se anula, pois haveria duas colunas iguais, o que atende ao princípio de exclusão de Pauli.

Podemos descrever os spin-orbitais como

$$\chi_a = \phi_p(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \text{ ou } \chi_a = \phi_p(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) \quad (2.3.3)$$

onde, α e β representam respectivamente o spin *up* e *down* com a coordenada de spin ω . O termo $\phi_p(\mathbf{r}_1)$, é uma função que depende somente das coordenadas espaciais (orbital

molecular). Se nenhuma restrição for feita aos orbitais moleculares, o método é chamado de Hartree-Fock não Restrito (*Unrestricted Hartree-Fock*, UHF) [56] usado geralmente para sistemas de camadas abertas, sendo que neste caso os spin-orbitais poderão ter ambas as partes (espacial e de spin) diferentes, ou seja ($\chi_a = \phi_p(\mathbf{r})\alpha$, $\chi_b = \phi_q(\mathbf{r})\beta$, \dots). Se for feita a restrição de que cada orbital molecular seja associado a dois elétrons, um com spin α e outro com β , o método é chamado de Hartree-Fock Restrito (*Restricted Hartree-Fock*, RHF) [1], que é usado para sistemas de estado eletrônico de camada fechada. Nesse caso os spin-orbitais serão escritos da seguinte maneira ($\chi_a = \phi_p(\mathbf{r})\alpha$, $\chi_b = \phi_p(\mathbf{r})\beta$, \dots). Sistemas de camada aberta também podem ser descritos utilizando restrições ao spin-orbitais, este método é chamado de Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta (*Restricted Open-shell Hartree-Fock*, ROHF) [57] e leva em conta a parte dos orbitais de camada fechada e a parte relativa aos orbitais de camada aberta. Aqui, neste trabalho, apresentaremos apenas o método RHF, que de fato foi usado para gerar os resultados apresentados neste trabalho. Para maiores detalhes sobre esses métodos, UHF, RHF e ROHF, veja, além das referências originais [1, 56, 57], as referências [4, 5, 49, 52, 53].

Para se obter o valor esperado do operador Hamiltoniano (2.2.4) utilizando a função de onda (2.3.2) é usual escrever o Hamiltoniano como a soma de dois operadores, de um e dois elétrons, que são definidos da seguinte forma

$$O_1 = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (2.3.4)$$

onde

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (2.3.5)$$

e

$$O_2 = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.3.6)$$

O valor esperado do operador de um elétron é dado por

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i=1}^N h(i) \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (2.3.7)$$

onde, usando a indistinguibilidade dos elétrons e as propriedades do determinante é possível mostrar que

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle \quad (2.3.8)$$

Definindo a notação

$$\langle a | h | a \rangle = \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle, \quad (2.3.9)$$

temos

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle, \quad (2.3.10)$$

que representa a energia cinética média e a atração nuclear sentida pelos elétrons.

O valor esperado do operador de dois elétrons é escrito como

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi_0 \right\rangle, \quad (2.3.11)$$

assim, usando a indistinguibilidade dos elétrons e as propriedades do determinante, a equação acima assume a seguinte forma

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left(\left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ab \right\rangle - \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ba \right\rangle \right), \quad (2.3.12)$$

Onde, o primeiro termo do somatório é conhecido como integral de Coulomb, e representa a repulsão coulombiana entre as distribuições de carga $|\phi_a(1)|^2$ e $|\phi_b(1)|^2$ [4] e, o segundo termo é denominado integral de troca [4], e não tem análogo clássico. Esta integral só será diferente de zero para elétrons de mesmo spin, ou seja, para um par de orbitais duplamente ocupados apenas interações $\alpha\alpha$ e $\beta\beta$ são consideradas. Numa notação mais resumida temos

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle, \quad (2.3.13)$$

onde

$$\langle ab || ab \rangle = \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ab \right\rangle - \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ba \right\rangle, \quad (2.3.14)$$

com

$$\left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| cd \right\rangle = \left\langle \chi_a(1)\chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_c(1)\chi_d(2) \right\rangle. \quad (2.3.15)$$

Para se obter o valor esperado do Hamiltoniano (2.2.4) basta somar as equações (2.3.10) e (2.3.13), dessa forma

$$E = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle. \quad (2.3.16)$$

2.3.2 As Equações de Hartree-Fock

Escrevendo a função de onda como um único determinante de Slater e utilizando o princípio variacional, o método de HF propõe uma equação de autovalor para os spins orbitais moleculares. O teorema variacional afirma que para uma função de onda $\Psi(\mathbf{x}_i)$, que atenda as condições de contorno do problema estudado, o valor esperado normalizado

do Hamiltoniano é superior à energia exata do estado fundamental, ou seja, a energia média calculada para essa função será sempre maior, ou igual, a energia do estado fundamental, portanto

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_{exata}. \quad (2.3.17)$$

Nesse caso, a melhor função de onda será aquela que fornece o menor valor médio do Hamiltoniano. Assim, para encontrarmos essa função, devemos minimizar o funcional

$$E[\chi] = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle, \quad (2.3.18)$$

que está sujeito ao vínculo

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}. \quad (2.3.19)$$

Uma técnica utilizada para resolver este tipo de problema é a dos multiplicadores indeterminados de Lagrange [58], que consiste em minimizar o seguinte funcional

$$\mathcal{L}[\chi] = E[\chi] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}), \quad (2.3.20)$$

onde λ_{ab} são os multiplicadores de Lagrange. Impondo que $\mathcal{L}[\chi]$ seja real, é necessário que $\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ab} \langle \chi_a | \chi_b \rangle$ também seja, uma vez que $E[\chi]$ é real, então

$$\left[\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ab} \langle \chi_a | \chi_b \rangle \right] = \left[\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ab} \langle \chi_a | \chi_b \rangle \right]^* = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ab}^* \langle \chi_b | \chi_a \rangle, \quad (2.3.21)$$

pois

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle^* = \langle \chi_b | \chi_a \rangle. \quad (2.3.22)$$

Trocando os índices do último somatório na equação (2.3.21) fica claro que

$$\lambda_{ab}^* = \lambda_{ba}. \quad (2.3.23)$$

Neste caso os multiplicadores de Lagrange são elementos de uma matriz Hermitiana.

Fazendo uma variação infinitesimal nos spin-orbitais de forma que $\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta\chi_a$ o funcional $\mathcal{L}[\chi]$ também variará, e para que $\mathcal{L}[\chi]$ seja mínimo é necessário que

$$\delta\mathcal{L}[\chi] = \delta E[\chi] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ab} \delta \langle \chi_a | \chi_b \rangle = 0, \quad (2.3.24)$$

onde a variação do termo δ_{ab} é nula. Então a equação (2.3.24) pode ser escrita da seguinte

forma

$$\begin{aligned}
 \delta\mathcal{L} = & \sum_{a=1}^N \{ \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta\chi_a \rangle \} + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left\{ \left\langle \delta\chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a \chi_b \right\rangle \right. \\
 & + \left\langle \chi_a \delta\chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a \chi_b \right\rangle + \left\langle \chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \delta\chi_a \chi_b \right\rangle + \left\langle \chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a \delta\chi_b \right\rangle \\
 & - \left\langle \delta\chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b \chi_a \right\rangle - \left\langle \chi_a \delta\chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b \chi_a \right\rangle - \left\langle \chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \delta\chi_b \chi_a \right\rangle \\
 & \left. - \left\langle \chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b \delta\chi_a \right\rangle \right\} - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ab} \{ \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta\chi_b \rangle \} = 0, \quad (2.3.25)
 \end{aligned}$$

onde foram desprezados termos de segunda ordem em $\delta\chi$.

Devido a indistinguibilidade dos elétrons e ao fato de que os índices a e b assumem os mesmos valores, é possível mostrar que no primeiro duplo somatório, o primeiro e o segundo termo são iguais, o terceiro é igual ao quarto, o quinto é igual ao sexto, e o sétimo é igual ao oitavo. Fazendo

$$\begin{aligned}
 \mathcal{R} = & \sum_{a=1}^N \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left\{ \left\langle \delta\chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a \chi_b \right\rangle - \left\langle \delta\chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b \chi_a \right\rangle \right\} \\
 & - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ab} \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle, \quad (2.3.26)
 \end{aligned}$$

temos

$$\delta\mathcal{L} = \mathcal{R} + \mathcal{R}^* = 0, \quad (2.3.27)$$

lembrando que os operadores h e $\frac{1}{r_{12}}$ são Hermitianos e $\lambda_{ba}^* = \lambda_{ab}$.

Na equação (2.3.12) foram definidas as integrais de Coulomb e de troca, agora definiremos os operadores de Coulomb (\mathcal{J}) e de troca (\mathcal{K}) [4], que podem ser escritos da seguinte forma

$$\mathcal{J}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle \chi_a(1), \quad (2.3.28)$$

e

$$\mathcal{K}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \right\rangle \chi_b(1). \quad (2.3.29)$$

Levando em conta que $\delta\chi_a$ é arbitrário e definindo o operador de Fock [4] como

$$\mathcal{F}(1) = h(1) + \sum_{b=1}^N (\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)) \quad (2.3.30)$$

temos que para $\delta\mathcal{L} = 0$

$$\mathcal{F}(1)\chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \lambda_{ba}\chi_b(1). \quad (2.3.31)$$

A equação acima ainda pode ser simplificada utilizando-se uma transformação unitária [4, 5]. Considere um novo conjunto de spin-orbitais da forma

$$\chi'_a = \sum_{b=1}^N \chi_b U_{ab}, \quad (2.3.32)$$

onde U_{ab} é um elemento da matriz unitária \mathbf{U} , que satisfaz a relação

$$\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}, \quad (2.3.33)$$

sendo \mathbf{U}^\dagger a matriz transposta conjugada de \mathbf{U} . Além disso, podemos escrever a função de onda (2.3.2) como

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}) \quad (2.3.34)$$

onde \mathbf{A} é a matriz que contém os spin-orbitais. Supondo que a matriz \mathbf{A}' , que contém os spin-orbitais χ' , possa ser relacionada com a matriz \mathbf{A} da seguinte forma

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A}\mathbf{U}, \quad (2.3.35)$$

temos então que

$$\det(\mathbf{A}') = \det(\mathbf{A}) \cdot \det(\mathbf{U}). \quad (2.3.36)$$

Utilizando a definição (2.3.33) podemos mostrar que $\det(\mathbf{U})$ pode ser escrito como $e^{i\xi}$, ou seja, $\Psi'_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}')$ difere de Ψ_0 por um fator de fase (ver ref. [4] para mais detalhes). Porém os observáveis físicos envolvem o módulo quadrado da função de onda, de forma que Ψ_0 e Ψ'_0 são soluções equivalentes.

Usando as definições (2.3.28) e (2.3.29) e o fato de que $\sum_a U_{ba}^* U_{ca} = (\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger)_{cb} = \delta_{cb}$ podemos mostrar que o operador de Fock é invariante sob uma transformação unitária, ou seja

$$\mathcal{F}(1) = \mathcal{F}'(1) \quad (2.3.37)$$

e, da equação (2.3.31) temos que $\langle \chi_c | \mathcal{F} | \chi_a \rangle = \lambda_{ca}$, então

$$\lambda'_{ab} = \langle \chi'_a | \mathcal{F} | \chi'_b \rangle = \sum_c \sum_d U_{ca}^* U_{db} \langle \chi_c | \mathcal{F} | \chi_d \rangle = \sum_c \sum_d (U^\dagger)_{ac} \lambda_{cd} U_{db}, \quad (2.3.38)$$

ou de uma forma matricial

$$\boldsymbol{\lambda}' = \mathbf{U}^\dagger \boldsymbol{\lambda} \mathbf{U} \quad (2.3.39)$$

Como $\boldsymbol{\lambda}$ é uma matriz Hermitiana, é possível encontrar uma transformação unitária de forma que a matriz $\boldsymbol{\lambda}$ seja diagonal, assim seus elementos podem ser escritos como $\lambda'_{ab} =$

$\varepsilon'_a \delta_{ab}$. Possibilitando escrever a equação (2.3.31) na forma

$$\mathcal{F}(1)\chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1). \quad (2.3.40)$$

A equação (2.3.40) é conhecida com equação canônica de Hartree-Fock. Os spin-orbitais obtidos como solução desta equação são chamados de spin-orbitais canônicos [4, 5]. Como o operador de Fock depende dos spin-orbitais moleculares, essa equação deve ser resolvida de forma iterativa, ou seja, para solucionar esta equação primeiro deve-se obter o operador de Fock através de um conjunto inicial de χ' s, e no final do processo iterativo os χ' s finais devem ser os mesmos que os iniciais (dentro de um critério de convergência).

Multiplicando a equação (2.3.40) por $\langle \chi_b |$ temos

$$\langle \chi_b | \mathcal{F} | \chi_a \rangle = \varepsilon_a \delta_{ab}. \quad (2.3.41)$$

Usando a definição do operador de Fock temos que

$$\varepsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle, \quad (2.3.42)$$

onde, o termo ε_a corresponde às energias cinéticas dos elétrons somadas às de atração elétron-núcleo, mais a interação de Coulomb e de troca do elétron no spin-orbital χ_a com os $N - 1$ elétrons nos $N - 1$ spin-orbitais χ_b ($b \neq a$). ε_a é chamado de energia orbital, e representa a energia de um elétron no spin-orbital χ_a .

Com a equação acima, e a (2.3.16) é fácil mostrar que

$$E = \sum_a \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (2.3.43)$$

Comparando a equação (2.3.42) com (2.3.16), notamos que a soma de todas as energias orbitais difere do resultado encontrado para o valor esperado do Hamiltoniano eletrônico, isso acontece porque nessa soma contamos a interação elétron elétron duas vezes.

A equação de Hartree-Fock pode ser resolvida numericamente para sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons, sendo inviável resolvê-la para sistemas moleculares grandes [5]. Um método proposto por Roothaan em 1951 [1] expande a parte espacial dos spin-orbitais em um conjunto de funções conhecidas, funções de base, viabilizando assim o uso desse método em sistemas com um número maior de elétrons.

2.4 As Equações de Hartree-Fock-Roothaan

2.4.1 Hartree-Fock Restrito de Camada Fechada

Nas seções anteriores não foram feitas restrições ao spin e aos orbitais, agora será imposto a eles a condição de que cada orbital seja associado a dois elétrons [1], um com spin α e outro β , como comentado anteriormente. Dessa forma os spin-orbitais podem ser escritos como

$$\chi_{2i-1} = \phi_i\alpha, \quad \chi_{2i} = \phi_i\beta \quad \text{onde } i = 1, 2, 3, \dots \quad (2.4.1)$$

Fazendo $\chi_a(1) = \phi_p(\mathbf{r}_1)\alpha = \phi_p(1)\alpha$ e usando a definição do operador de Fock, podemos escrever a equação de Hartree-Fock (2.3.40) da seguinte forma

$$\begin{aligned} h(1)\phi_p(1)\alpha(1) + \sum_{q=1}^{N/2} \left\{ \left\langle \phi_q(2)\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(2)\alpha(2) \right\rangle \phi_p(1)\alpha(1) \right. \\ \left. - \left\langle \phi_q(2)\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_p(2)\alpha(2) \right\rangle \phi_q(1)\alpha(1) \right\} \\ + \sum_{q=1}^{N/2} \left\{ \left\langle \phi_q(2)\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(2)\beta(2) \right\rangle \phi_p(1)\alpha(1) \right. \\ \left. - \left\langle \phi_q(2)\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_p(2)\alpha(2) \right\rangle \phi_q(1)\beta(1) \right\} = \varepsilon_p\phi_p(1)\alpha(1). \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

Multiplicando a equação acima por α^* e integrando nas coordenadas de spin é possível escrever o operador de Fock para camada fechada como sendo

$$f(1) = h(1) + \sum_{q=1}^{N/2} (2J_q(1) - K_q(1)), \quad (2.4.3)$$

onde foi usado o fato de que as funções de spin são ortonormais (o resultado 2.4.3 seria o mesmo se $\chi_a = \phi_p(1)\beta$). Os operadores J_q e K_q são definidos da seguinte maneira

$$J_q(1)\phi_p(1) = \left\langle \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(2) \right\rangle \phi_p(1) \quad (2.4.4)$$

e

$$K_q(1)\phi_p(1) = \left\langle \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_p(2) \right\rangle \phi_q(1), \quad (2.4.5)$$

onde as equações (2.4.4) e (2.4.5) são respectivamente os operadores de Coulomb e de troca para camadas fechadas. Assim, a equação de Hartree-Fock para camadas fechadas,

que envolve somente a parte espacial dos spin-orbitais, é escrita como

$$f(1)\phi_p(1) = \epsilon_p\phi_p(1). \quad (2.4.6)$$

Para encontrar o valor da energia eletrônica em função apenas das coordenadas espaciais, basta substituir os spin-orbitais (2.4.1) na equação (2.3.16). Dessa forma, o primeiro termo pode ser escrito como

$$\sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle = 2 \sum_{p=1}^{N/2} \langle \phi_p(1) | h(1) | \phi_p(1) \rangle = 2 \sum_{p=1}^{N/2} \langle p | h | p \rangle = 2 \sum_{p=1}^{N/2} h_{pp}, \quad (2.4.7)$$

onde levamos em conta que as funções α e β são ortonormais. Usando argumentos análogos é fácil mostrar que

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ab \right\rangle = 4 \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} \left\langle pq \left| \frac{1}{r_{12}} \right| pq \right\rangle = 4 \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} J_{pq}, \quad (2.4.8)$$

e

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ba \right\rangle = 2 \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} \left\langle pq \left| \frac{1}{r_{12}} \right| qp \right\rangle = 2 \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} K_{pq}. \quad (2.4.9)$$

A partir das equações (2.4.7), (2.4.8), (2.4.9) e (2.3.16) obtemos a energia eletrônica para camada fechada, que pode ser escrita como

$$E = 2 \sum_{p=1}^{N/2} h_{pp} + \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} (2J_{pq} - K_{pq}), \quad (2.4.10)$$

e de maneira simples podemos mostrar que a energia orbital é dada por

$$\epsilon_p = h_{pp} + \sum_{q=1}^{N/2} (2J_{pq} - K_{pq}) \quad (2.4.11)$$

2.4.2 Expansão em Funções de Base

A ideia de expandir os orbitais em termos de um conjunto de funções conhecidas [1] (funções de base), possibilitou escrever a equação de Hartree-Fock, que é um conjunto de equações diferenciais acopladas, em uma forma matricial, facilitando sua solução e implementação computacional, o que viabilizou seu uso para sistemas maiores. Dessa forma os orbitais moleculares podem ser escritos como

$$\phi_p(\mathbf{r}_1) = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} \eta_{\nu}(\mathbf{r}_1), \quad (2.4.12)$$

onde os $C_{\nu p}$ são coeficientes a serem determinados, $\eta_\nu(\mathbf{r}_1)$ são as funções de base e k é o número de funções do conjunto.

Substituindo (2.4.12) em (2.4.6) e multiplicando por $\langle \eta_\nu(1) |$ temos

$$\sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} \langle \eta_\mu(1) | f(1) | \eta_\nu(1) \rangle = \epsilon_p \sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} \langle \eta_\mu(1) | \eta_\nu(1) \rangle, \quad (2.4.13)$$

ou

$$\sum_{\nu=1}^k F_{\mu\nu} C_{\nu p} = \epsilon_p \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} C_{\nu p}, \quad (2.4.14)$$

onde os elementos da matriz de superposição e de Fock são definidos respectivamente como

$$S_{\mu\nu} = \langle \eta_\mu(1) | \eta_\nu(1) \rangle, \quad (2.4.15)$$

e

$$F_{\mu\nu} = \langle \eta_\mu(1) | f(1) | \eta_\nu(1) \rangle. \quad (2.4.16)$$

Dessa forma, a equação matricial conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan pode ser escrita na forma

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.4.17)$$

onde o termo ϵ é uma matriz diagonal que tem como elementos as energias orbitais.

Usando o operador de Fock (2.4.3) aplicado a $\eta_\nu(1)$, multiplicando por $\eta_\mu^*(1)$ e integrando temos

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad (2.4.18)$$

onde foi usado (2.4.12) e as seguintes definições:

$$H_{\mu\nu} = \langle \eta_\mu(1) | h(1) | \eta_\nu(1) \rangle, \quad (2.4.19)$$

que são os elementos da matriz Hamiltoniana de caroço;

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k P_{\sigma\lambda} \left[\left\langle \eta_\mu(1) \eta_\lambda(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \eta_\nu(1) \eta_\sigma(2) \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \eta_\mu(1) \eta_\lambda(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \eta_\sigma(1) \eta_\nu(2) \right\rangle \right], \quad (2.4.20)$$

é a parte da matriz de Fock que envolve integrais de dois elétrons, onde

$$P_{\sigma\lambda} = 2 \sum_{q=1}^{N/2} C_{\sigma q} C_{\lambda q}^*, \quad (2.4.21)$$

são os elementos da matriz densidade. Portanto, a equação (2.4.17) deve ser resolvida de forma iterativa, uma vez que \mathbf{F} depende de \mathbf{C} . Outro fato importante é que as funções

de base na maioria das vezes não são ortogonais, sendo assim, a matriz \mathbf{S} não é diagonal. Expandindo os orbitais em termos de um novo conjunto de funções de base $\{\eta'_\nu(\mathbf{r})\}$, de modo que esse novo conjunto seja uma combinação linear da base antiga $\{\eta_\nu(\mathbf{r})\}$, é possível diagonalizar a matriz \mathbf{S} fazendo com que a equação de Hartree-Fock-Roothaan seja uma equação matricial canônica, ou seja

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^k C'_{\nu p} \eta'_\nu(\mathbf{r}), \quad (2.4.22)$$

onde

$$\eta'_\nu(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=1}^k X_{\sigma\nu} \eta_\sigma(\mathbf{r}). \quad (2.4.23)$$

Substituindo (2.4.23) em (2.4.22) temos

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^k \sum_{\sigma=1}^k X_{\sigma\nu} C'_{\nu p} \eta_\sigma(\mathbf{r}), \quad (2.4.24)$$

comparando a equação acima com a (2.4.12) é fácil encontrar a seguinte relação matricial

$$\mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}'. \quad (2.4.25)$$

Substituindo o resultado acima na equação (2.4.17) e multiplicando pela esquerda pela transposta conjugada de \mathbf{X} (\mathbf{X}^\dagger) obtemos

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\epsilon}, \quad (2.4.26)$$

com

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}, \quad (2.4.27)$$

e

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1}, \quad (2.4.28)$$

onde, nesta última relação, $\mathbf{1}$ é a matriz unitária [4]. A equação (2.4.26) também deve ser resolvida de forma auto consistente, visto que \mathbf{F}' depende de \mathbf{C}' .

Fazendo a substituição da expansão (2.4.12) na equação (2.4.10) é possível mostrar que

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^k \sum_{\nu=1}^k P_{\mu\nu} (H_{\nu\mu} + F_{\nu\mu}), \quad (2.4.29)$$

ou de uma forma matricial

$$E = \frac{1}{2} \text{tr} [\mathbf{P} (\mathbf{H} + \mathbf{F})] \quad (2.4.30)$$

Vale lembrar que de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer a energia (2.4.30) é a energia eletrônica (E_{el}) e que para se obter a energia total (E_{tot}) em função das

coordenadas do núcleo (\mathbf{R}_A) é necessário adicionar a repulsão Coulombiana à E_{el} conforme (2.2.7). Um procedimento possível é variar o conjunto de coordenada (\mathbf{R}_A) buscando o menor valor de energia, encontrando neste ponto a geometria de equilíbrio molecular dentro da aproximação HF. O processo SCF usado para resolver a equação (2.4.26) pode ser resumido através do diagrama abaixo

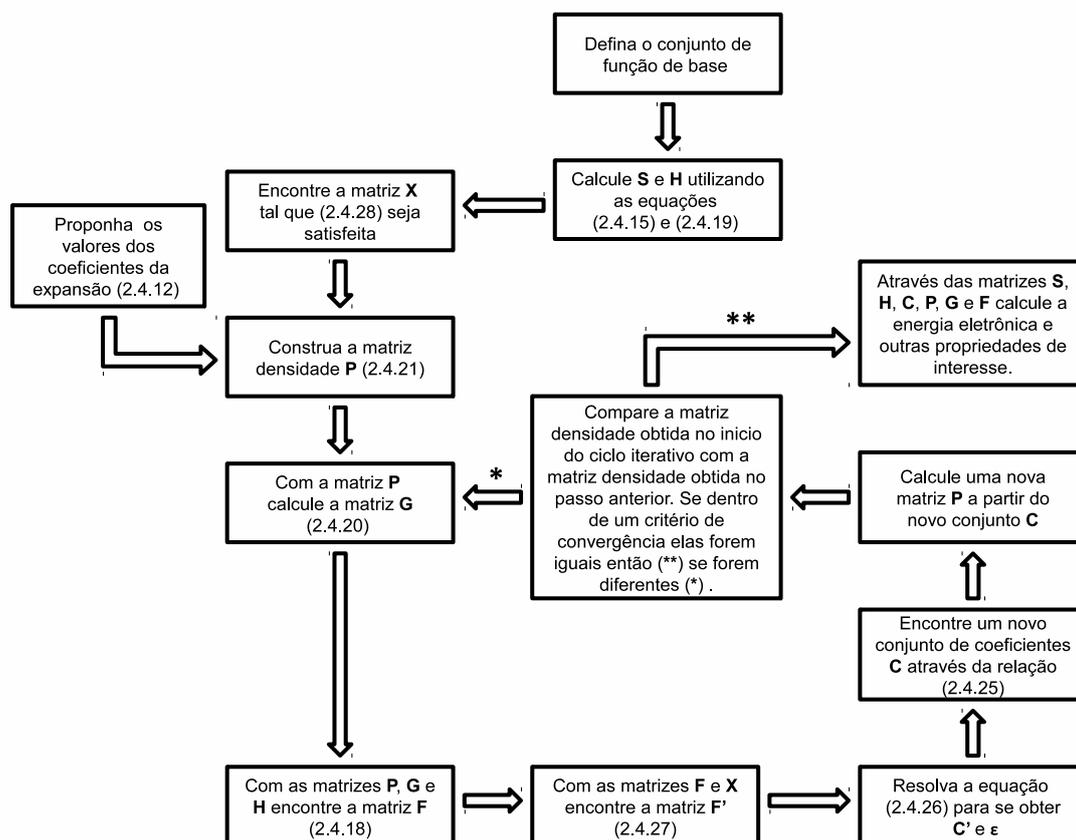


Figura 2.1: Diagrama SCF para o caso RHF (adaptado da referência [49]).

2.5 Métodos Correlacionados

2.5.1 Introdução

Os métodos de Hartree-Fock (RHF, ROHF e UHF) são limitados. Além da aproximação feita na escolha do conjunto de base, que deve ser finito, existe também a limitação imposta pelo uso de um único determinante de Slater para descrever a função de onda antissimétrica, que num caso mais geral seria escrita em termos de um conjunto completo de determinantes. Com essas aproximações cada elétron estará sujeito a um potencial efetivo (potencial auto consistente) que representa a interação média dele com

os demais elétrons, ficando perdida a descrição instantânea das interações intereletrônicas. A diferença da energia exata não relativística e a energia do limite Hartree-Fock, é definida como energia de correlação eletrônica [59], ou seja

$$E_{\text{correlação}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}}. \quad (2.5.1)$$

Embora a energia de correlação seja pequena se comparada com a energia Hartree-Fock, o método HF é capaz obter até 99% da energia total [6, 52], ela é essencial para a descrição dos processos eletrônicos. Uma função de onda que não descreva de forma correta essa energia pode levar a resultados incoerentes no cálculo das propriedades de sistemas atômicos e moleculares. A obtenção da correta energia de correlação, e por sua vez uma descrição precisa do sistema, é um dos pontos centrais da Química Quântica. Onde os mais tradicionais métodos correlacionados usam como ponto de partida a função de onda HF. Nesses casos, a correlação eletrônica é então obtida de duas formas: através de interação de configuração[4] (*Configuration Interaction*, CI) ou através de método perturbativo. Este último, será discutido nas seções seguintes.

2.5.2 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger

O ponto central da teoria de Rayleigh-Schrödinger é dividir o Hamiltoniano em duas partes, uma parte principal que possui autofunções conhecidas, chamada de Hamiltoniano não perturbado, e uma outra pequena parte considerada como perturbação, de forma que o sistema não perturbado não mude muito em relação ao sistema perturbado. Supondo um sistema descrito por um Hamiltoniano H , independente do tempo, a equação de Schrödinger de solução desconhecida pode ser escrita da seguinte forma

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n. \quad (2.5.2)$$

Suponha também que exista um Hamiltoniano $H^{(0)}$ para o qual a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}, \quad (2.5.3)$$

tenha solução conhecida e que difere pouco da solução da equação (2.5.2). Assim podemos escrever o Hamiltoniano de (2.5.2) como sendo a soma do Hamiltoniano não perturbado $\hat{H}^{(0)}$ mais uma perturbação $\lambda\hat{V}$, ou seja

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V}, \quad (2.5.4)$$

desta forma os autovalores e as autofunções de \hat{H} podem ser encontrados a partir das autofunções e autovalores de $\hat{H}^{(0)}$ e dos elementos de matriz de \hat{V} na base de $\hat{H}^{(0)}$. O

parâmetro λ foi introduzido por uma questão de comodidade e ao final será tomado igual a um. Fica claro que com a introdução desse parâmetro a energia e a função de onda perturbada dependem parametricamente de λ , ou seja

$$E_0 = E_0(\lambda), \quad (2.5.5)$$

e

$$\psi_0 = \psi_0(\lambda, \mathbf{x}), \quad (2.5.6)$$

onde o subscrito (0) indica o estado do sistema, neste caso o fundamental, e \mathbf{x} é o conjunto de coordenadas do sistema.

Fazendo uma expansão da energia em torno de $\lambda = 0$ obtemos

$$E_0 = E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \dots, \quad (2.5.7)$$

onde

$$E_0^{(1)} = \left(\frac{dE}{d\lambda} \right)_{\lambda=0}, \quad E_0^{(2)} = \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 E_0}{d\lambda^2} \right)_{\lambda=0}, \quad \dots \quad (2.5.8)$$

Na equação (2.5.7) $E_0^{(n)}$ é a correção da energia de ordem n . O mesmo pode ser feito para a função de onda, de forma que

$$\psi_0 = \psi_0^{(0)} + \lambda \psi_0^{(1)} + \lambda^2 \psi_0^{(2)} + \dots, \quad (2.5.9)$$

aqui $\psi_0^{(n)}$ é a correção da função de onda de ordem n .

Vamos supor que \hat{H} e $\hat{H}^{(0)}$ sejam hermitianos, que as autofunções não perturbadas sejam ortonormais e que o estado não perturbado $E_0^{(0)}$ seja não degenerado (o caso degenerado pode ser encontrado na referência [51]). Substituindo as equações (2.5.7), (2.5.9) e (2.5.4) em (2.5.2) podemos encontrar as seguintes relações para termos de mesma ordem

$$\begin{aligned} \lambda &\rightarrow H^{(0)} \psi_0^{(0)} = E_0^{(0)} \psi_0^{(0)} \\ \lambda^1 &\rightarrow (H^0 - E_0^{(0)}) \psi_0^{(1)} = (E_0^{(1)} - V) \psi_0^{(0)} \\ \lambda^2 &\rightarrow (H^0 - E_0^{(0)}) \psi_0^{(2)} = (E_0^{(1)} - V) \psi_0^{(1)} + E_0^{(2)} \psi_0^{(0)} \\ &\quad \vdots \\ \lambda^n &\rightarrow (H^0 - E_0^{(0)}) \psi_0^{(n)} = (E_0^{(1)} - V) \psi_0^{(n-1)} + E_0^{(2)} \psi_0^{(n-2)} + \dots + E_0^{(n)} \psi_0^{(0)} \end{aligned} \quad (2.5.10)$$

Impondo a normalização intermediária, $\langle \psi_0^{(0)} | \psi_0 \rangle = 1$, que consiste em dizer que as correções na função de onda não tenham nenhuma componente da solução não perturbada,

nesse caso $\psi_0^{(0)}$, podemos escrever

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle \\ E_0^{(2)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(1)} \rangle \\ E_0^{(3)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(2)} \rangle \quad , \\ &\vdots \\ E_0^{(n)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(n-1)} \rangle \end{aligned} \quad (2.5.11)$$

onde a primeira das relações (2.5.10) e a multiplicação por $\langle \psi_0^{(0)} |$ formam aplicadas. Vale ressaltar que a normalização intermediária não significa dizer que a correção de cada ordem seja ortonormal entre si, sendo assim, a função de onda perturbada não é normalizada. Entretanto, a função de onda ψ_0 pode ser normalizada, após obtida.

Com as equações (2.5.10) e (2.5.11) podemos em tese obter correções de qualquer ordem para as energias e funções de onda. Com o valor $E_0^{(1)}$ obtido da primeira relação de (2.5.11) podemos resolver a segunda equação de (2.5.10) obtendo assim a correção de primeira ordem da função de onda, de posse de $\psi_0^{(1)}$ temos a correção de segunda ordem da energia $E_0^{(2)}$, esse procedimento pode ser repetido para se obter as correções de ordens superiores. Porém, na maioria dos casos é muito difícil encontrar a solução exata para o conjunto de equações (2.5.10) [5], uma alternativa é expandir $\psi_0^{(n)}$ na base $\{\psi_i^{(0)}\}$ o que só é possível se a solução do problema não perturbado formar um conjunto completo. Dessa forma, a função de onda perturbada de primeira ordem pode ser expandida como

$$\psi_0^{(1)} = \sum_{i \neq 0} c_i^{(1)} \psi_i^{(0)}. \quad (2.5.12)$$

No somatório acima temos $i \neq 0$ pois quando se considera a normalização intermediária $\psi_0^{(1)}$ não tem componente em $\psi_0^{(0)}$. Substituindo a última equação na segunda relação de (2.5.10) podemos mostrar que

$$\psi_0^{(1)} = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} \psi_i^{(0)}, \quad (2.5.13)$$

onde

$$\frac{\langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} = c_i^{(1)}. \quad (2.5.14)$$

Portanto, a correção de segunda ordem da energia assume a seguinte forma

$$E_0^{(2)} = \sum_{i \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}}. \quad (2.5.15)$$

Seguindo o mesmo raciocínio é possível encontrar as correções para ordens superiores.

Um ponto importante a ser observado é que a correção de energia de segunda ordem terá um valor negativo sempre que o estado de referência for o fundamental [5].

2.5.3 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

A teoria de perturbação de (MP) [7] tem como objetivo encontrar a energia de correlação para sistemas moleculares (ou atômicos), assim, o Hamiltoniano eletrônico total (2.2.4) é particionado, de forma que o Hamiltoniano não perturbado possa ser escrito como

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^N \mathcal{F}(i) \quad (2.5.16)$$

onde $\mathcal{F}(i)$ é o operador de Fock definido em (2.3.30). Fazendo $H^{(0)}$ atuar sobre a função de onda Hartree-Fock Ψ_0 temos

$$H^{(0)}\Psi_0 = \sum_{c=1} \epsilon_c \Psi_0 \quad (2.5.17)$$

onde, a soma em c compreende os spin-orbitais no determinante de Slater. O conjunto completo das autofunções de $H^{(0)}$ é constituído do determinante HF mais os determinantes de Slater possíveis de serem obtidos através do conceito de determinantes excitados [4, 5], que diferem pela troca de um ou mais spin-orbitais ocupados por spin-orbitais desocupados (virtuais). As correções perturbativas serão obtidas a partir dos determinantes excitados. A notação adotada aqui será: Ψ_a^r para determinantes simplesmente substituídos, Ψ_{ab}^{rs} para os duplamente substituídos, Ψ_{abc}^{rst} para os triplamente substituídos, e assim por diante. Consequentemente, Ψ_a^r difere de Ψ_0 apenas por um spin-orbital, da mesma forma que Ψ_{ab}^{rs} difere de Ψ_0 por dois spin-orbitais, e assim sucessivamente. Dessa maneira, fazendo atuar o operador $H^{(0)}$ em um determinante simplesmente substituído teremos

$$H^{(0)}\Psi_a^r = \left(\sum_{c=1} \epsilon_c - \epsilon_a + \epsilon_r \right) \Psi_a^r, \quad (2.5.18)$$

para um determinante duplamente substituído,

$$H^{(0)}\Psi_{ab}^{rs} = \left(\sum_{c=1} \epsilon_c - \epsilon_a - \epsilon_b + \epsilon_r + \epsilon_s \right) \Psi_{ab}^{rs}, \quad (2.5.19)$$

de forma análoga, esse raciocínio pode ser usado para substituições de ordens superiores.

Desse modo, usando a definição (2.5.16) e a equação (2.5.4), podemos escrever a perturbação como sendo

$$V = H - H^{(0)} \quad (2.5.20)$$

onde, H é o Hamiltoniano eletrônico (2.2.4),

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N v^{HF}(i), \quad (2.5.21)$$

e

$$v^{HF}(i) = \sum_{c=1}^N [J_c(i) - K_c(i)]. \quad (2.5.22)$$

Portanto, a perturbação V é a diferença entre a repulsão eletrônica exata e o potencial inter eletrônico médio obtido no método Hartree-Fock.

Para obter as correções a partir das relações (2.5.10) e (2.5.11), vamos apresentar as principais relações provenientes das regras de Condon-Slater [4, 5]. Para isso, definiremos os operadores Q_1 e Q_2 da seguinte forma

$$Q_1 = \sum_{i=1}^N v^{HF}(i) \quad (2.5.23)$$

e

$$Q_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.5.24)$$

Através das regras de Condon-Slater, é possível mostrar as seguintes relações [4, 5]:

- Para Ψ_0

$$\langle \Psi_0 | Q_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \sum_{c=1}^N \langle ac || ac \rangle \quad (2.5.25)$$

$$\langle \Psi_0 | Q_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{c=1}^N \langle ac || ac \rangle \quad (2.5.26)$$

- Para Ψ_a^r

$$\langle \Psi_0 | Q_1 | \Psi_a^r \rangle = \sum_{c=1}^N \langle ac || rc \rangle \quad (2.5.27)$$

$$\langle \Psi_0 | Q_2 | \Psi_a^r \rangle = \sum_{c=1 (c \neq a)}^N \langle ac || rc \rangle \quad (2.5.28)$$

- Para Ψ_{ab}^{rs}

$$\langle \Psi_0 | Q_1 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = 0 \quad (2.5.29)$$

$$\langle \Psi_0 | Q_2 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = \langle ab || rs \rangle \quad (2.5.30)$$

- Para $\Psi_{abc\dots}^{rst\dots}$

$$\langle \Psi_0 | Q_1 | \Psi_{abc\dots}^{rst\dots} \rangle = 0 \quad (2.5.31)$$

$$\langle \Psi_0 | \mathbf{Q}_2 | \Psi_{abc\dots}^{rst\dots} \rangle = 0 \quad (2.5.32)$$

Através das equações acima, é fácil mostrar que apenas os determinantes duplamente substituídos interagem diretamente com o determinante Ψ_0 , ou seja

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle = 0, \quad (2.5.33)$$

essa afirmação é conhecida como o teorema de Brillouin.

A correção de primeira ordem para energia no método de Møller-Plesset pode ser obtida fazendo $\psi_0^{(0)} = \Psi_0$ na equação (2.5.11)

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle. \quad (2.5.34)$$

Usando as relações mostradas acima temos

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ac || ac \rangle, \quad (2.5.35)$$

consequentemente, a energia MP1, onde 1 é a primeira ordem de correção, é dada por

$$E_{MP1} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_{v=1}^N \epsilon_v - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ac || ac \rangle. \quad (2.5.36)$$

Note que a energia obtida acima é idêntica a obtida em (2.3.43), que é a energia Hartree-Fock, portanto a correção de primeira ordem na energia pelo método de Møller-Plesset não fornece mudança na energia HF total, e uma correção de ordem maior é necessária.

A correção de segunda ordem (MP2) na energia pode ser encontrada partindo da equação (2.5.15). Dessa forma, usando o teorema de Brillouin temos

$$E_0^{(2)} = \sum_{a<b} \sum_{r<s} \frac{|\langle \Psi_0 | V | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs}}. \quad (2.5.37)$$

A partir das equações (2.5.29), (2.5.30), (2.5.18) e (2.5.19), podemos escrever

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b} \sum_{r,s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (2.5.38)$$

onde os subscritos a e b indicam spin-orbitais ocupados, r e s os spin orbitais virtuais, e o fator $\frac{1}{4}$ aparece uma vez que $a = b$ e $r = s$ são nulos. Em analogia à energia E_{MP1} , podemos escrever a energia E_{MP2} como sendo

$$E_{MP2} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)}, \quad (2.5.39)$$

ou

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_0^{(2)}. \quad (2.5.40)$$

Como já discutido na teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger, a correção de segunda ordem $E_0^{(2)}$ tem sempre um sinal negativo, dessa forma $E_{MP2} < E_{HF}$. Outro ponto, é que como E_{MP1} apenas retorna a energia Hartree-Fock, a correção de segunda ordem na energia é na verdade a correção de ordem mais baixa da teoria de perturbação de MP. Correções de energia de ordens mais altas (E_{MPn} com $n > 2$) podem ser encontradas nas referências [5, 52]. Outro ponto importante é que, apesar de apenas as substituições duplas interagirem diretamente com o determinante de HF, substituições de ordens mais altas podem interagir com determinantes substituídos, desde que esses determinantes não apresentem três ou mais spin-orbitais diferentes entre eles. Por exemplo, substituições simples, duplas, triplas e quádruplas podem interagir com determinantes duplamente substituídos.

Métodos variacionais, como HF ou CI [4–6, 52], garantem que a energia obtida estará sempre acima da energia exata do sistema. Fato esse, que não pode ser garantido em métodos perturbativos como o MPn, de forma que a energia E_{MPn} pode ser menor que o valor exato. Entretanto, na maioria dos casos isso não é um problema, uma vez que estamos interessados em propriedades físicas e químicas dos sistemas, que para a maior parte dos casos dependem das diferenças entre energias, e não são variacionais [5, 6]. Outro ponto, é que a teoria assume que a perturbação deve ser pequena, ou seja, que a função de onda não perturbada faz uma descrição relativamente boa do sistema. Isso significa que se a função de onda HF não for boa o suficiente, mais termos devem ser incluídos na expansão para que se obtenha a precisão desejada. Se as funções de referência fizerem uma descrição muito pobre do sistema, a convergência pode ser lenta ou errática, de forma que o método não deve ser usado neste caso [6].

2.5.4 O Método *Coupled-Cluster*

O método de *Coupled-Cluster* (CC) foi apresentado por F. Coster [8] e desenvolvido para aplicações em cálculos de estrutura eletrônica por Kümmel e J. Čížec [9–11]. A ideia fundamental por trás do método CC é escrever a função de onda como

$$\Phi_{cc} = e^T \Psi_0, \quad (2.5.41)$$

com o operador de *cluster*, e^T , escrito como

$$e^T = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k = 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2\right) + \left(T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3\right) + \dots, \quad (2.5.42)$$

$$\left(T_4 + T_3T_1 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4\right) + \dots$$

onde T é conhecido como operador excitação, que pode ser escrito da seguinte forma

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_N. \quad (2.5.43)$$

O operador T_i atuando sobre a função de onda de referência HF produz todas as excitações de ordem i no determinante, ou seja

$$T_1 \Psi_0 = \sum_a \sum_r t_a^r \Psi_a^r, \quad (2.5.44)$$

e

$$T_2 \Psi_0 = \sum_{a,b} \sum_{r,s} t_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs}, \quad (2.5.45)$$

e assim por diante. Na equação (2.5.42) os termos T_i são ditos conexos, e os termos obtidos a partir de produtos são chamados de desconexos. Os coeficientes t das expansões são conhecidos como amplitudes de cluster, e o grande objetivo do método CC é determinar essas amplitudes.

Note que, através do operador de cluster, a função de onda Φ_{cc} é escrita como uma combinação linear de determinantes de Slater, o de referência Ψ_0 e os obtidos a partir de todas as excitações possíveis. De modo que, com um conjunto de base completo, teremos a função de onda não relativística exata, como o método *full*-CI (ver ref. [4–6, 51]). Isso torna o uso da equação (2.5.41) aceitável. Uma justificativa formal para usar essa relação pode ser encontrada na ref. [53].

Usando a definição (2.5.41) temos que a equação de Schrödinger se torna

$$H e^T \Psi_0 = E_{CC} e^T \Psi_0. \quad (2.5.46)$$

Assim, a forma da energia variacional de CC pode ser escrita como

$$E_{CC}^{var} = \frac{\langle e^T \Psi_0 | H | e^T \Psi_0 \rangle}{\langle e^T \Psi_0 | e^T \Psi_0 \rangle}, \quad (2.5.47)$$

ou

$$E_{CC}^{var} = \frac{\langle (1 + T_1 + \frac{1}{2}T_2 + \dots + \frac{1}{N!}T_N) \Psi_0 | H | (1 + T_1 + \frac{1}{2}T_2 + \dots + \frac{1}{N!}T_N) \Psi_0 \rangle}{\langle (1 + T_1 + \frac{1}{2}T_2 + \dots + \frac{1}{N!}T_N) \Psi_0 | (1 + T_1 + \frac{1}{2}T_2 + \dots + \frac{1}{N!}T_N) \Psi_0 \rangle}. \quad (2.5.48)$$

Porém, na prática, não é possível usar a equação acima para se obter as amplitudes de cluster, uma vez que ela resulta em uma série não truncada de valores diferentes de zero. Dessa forma, apesar de ser possível escrever a expressão variacional para o método CC, ele não é variacional na sua forma aplicável [6]. A forma usual de se obter a energia CC

é projetar a equação (2.5.46) na função de referência, ou seja

$$\langle \Psi_0 | H | e^T \Psi_0 \rangle = E_{CC} \langle \Psi_0 | e^T \Psi_0 \rangle = E_{CC}, \quad (2.5.49)$$

assim, usando (2.5.42) e as regras de Condon-Slater, temos

$$E_{CC} = \left\langle \Psi_0 \left| H \left(1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2} T_1^2 \right) \right| \Psi_0 \right\rangle, \quad (2.5.50)$$

que pode ser escrito como

$$E_{CC} = E_0 + \sum_a \sum_r \langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle + \sum_{a < b} \sum_{r < s} t_{ab}^{rs} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{ab}^{rs} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{r,s} t_a^r t_b^s \langle \Psi_0 | H | \Psi_{ab}^{rs} \rangle, \quad (2.5.51)$$

e, finalmente

$$E_{CC} = E_0 + \sum_{a < b} \sum_{r < s} (t_{ab}^{rs} + t_a^r t_b^s - t_a^s t_b^r) \langle ab || rs \rangle, \quad (2.5.52)$$

onde foi usado o fato de que $T_a^r T_b^s$ produz o mesmo resultado de T_{ab}^{rs} , entretanto $T_a^s T_b^r$ produz um determinante com spin-orbitais χ_r e χ_s trocados, por isso o sinal negativo no último termo da equação acima [53]. Note também que, em contraste com a equação variacional, a energia CC acima é totalmente determinada pelas amplitudes simples e duplas, além é claro das integrais de dois elétrons. Dessa forma, fica evidente que o grande objetivo do método CC é determinar as amplitudes de cluster, como já comentado anteriormente. Uma forma de se obter os valores de t é aplicar o operador desexcitação (e^{-T}), que atua sobre os determinantes substituídos de forma análoga ao operador de cluster. Podemos então escrever (2.5.46) como

$$e^{-T} H e^T \Psi_0 = E_{CC} \Psi_0, \quad (2.5.53)$$

assim

$$E_{CC} = \left\langle \Psi_0 \left| e^{-T} H e^T \right| \Psi_0 \right\rangle, \quad (2.5.54)$$

onde $e^{-T} \Psi_0 = \Psi_0$, ou seja, o operador desexcitação aplicado à função de referência gera a própria função Ψ_0 . Isso implica que a equação acima é igual à equação (2.5.49). As relações para as amplitudes são obtidas multiplicando a equação (2.5.53) por um estado excitado e integrando, ou seja

$$\begin{aligned} \langle \Psi_a^r | e^{-T} H e^T | \Psi_0 \rangle &= 0 \quad . \\ \langle \Psi_{ab}^{rs} | e^{-T} H e^T | \Psi_0 \rangle &= 0 \\ &\vdots \end{aligned} \quad (2.5.55)$$

Partindo da primeira relação acima temos

$$\left\langle \Psi_a^r (1 - T_1) |H| \left(1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 \right) + \left(T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3 \right) \right) \Psi_0 \right\rangle = 0, \quad (2.5.56)$$

e, da segunda

$$\left\langle \Psi_{ab}^{rs} \left(1 - T_1 + \left(-T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 \right) \right) |H| \left(\begin{array}{l} 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 \right) + \left(T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3 \right) + \\ \left(T_4 + T_3T_1 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4 \right) \end{array} \right) \Psi_0 \right\rangle = 0. \quad (2.5.57)$$

Note que no caso Ψ_a^r temos termos de excitações simples, duplas e triplas, sendo que os demais termos são nulos. No caso Ψ_{ab}^{rs} as excitações vão até quarta ordem. De forma geral, os termos não nulos são aqueles que se diferenciam de no máximo duas excitações do termo aplicado a direita. Procedimento análogo pode ser realizado para obter as demais ordens.

Do ponto de vista prático, não é possível usar a expansão de cluster exata, contendo N operadores T_N para um sistema de N elétrons. O que se faz é truncar a série em um número baixo de excitações, por exemplo $e^{T_1+T_2}$. A nomenclatura usada nesses casos é: CCD para e^{T_2} , CCSD para $e^{T_1+T_2}$, CCSDT para $e^{T_1+T_2+T_3}$, e assim por diante. Então, para se obter as amplitudes de cluster no caso CCSD temos que projetar a função de onda $\Phi_{CCSD} = e^{T_1+T_2}\Psi_0$ em Ψ_0 , Ψ_a^r e Ψ_{ab}^{rs} . Dessa forma temos que as equações (2.5.56) e (2.5.57) podem ser escritas como

$$\left\langle \Psi_a^r (1 - T_1) |H| \left(1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 \right) + \left(T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3 \right) \right) \Psi_0 \right\rangle = 0, \quad (2.5.58)$$

e

$$\left\langle \Psi_{ab}^{rs} \left(1 - T_1 - T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 \right) |H| \left(\begin{array}{l} 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 \right) + \left(T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3 \right) + \\ \left(\frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4 \right) \end{array} \right) \Psi_0 \right\rangle = 0. \quad (2.5.59)$$

Ao substituir as definições (2.5.44) e (2.5.45) nas duas equações acima, é possível determinar as amplitudes de *cluster* e, dessa forma, a função de onda Φ_{CCSD} e a energia E_{CCSD} . A solução das equações para as amplitudes é o ponto de maior dificuldade do método CC, pois os coeficientes aparecem em todas as equações [5], dessa forma, elas devem ser obtidas através de um cálculo auto consistente. Equações mais detalhadas para o caso CCD podem ser encontradas na referência [5] e para o caso CCSD na referência [6]. Vale ressaltar que o método CCSD não inclui apenas substituições simples e duplas, uma vez que termos de maior ordem como T_2T_1 , $\frac{1}{6}T_1^3$, $\frac{1}{24}T_1^4$, ..., também podem ser incluídos de uma forma indireta.

No caso CCSDT, as projeções devem ser feitas até Ψ_{abc}^{rst} , as equações para este método podem ser encontradas no artigo original de Noga e Bartlett [60]. Apesar de ser um método preciso, o CCSDT é bastante caro do ponto de vista computacional. Dessa forma, outras maneiras foram desenvolvidas para se incluir as substituições triplas. Em uma delas, denotada por CCSD(T), as substituições triplas são inseridas de forma perturbativa. Esse modelo foi

proposto por Gauss e Cremer [61]. O CCSD(T) é um modelo que gera resultados precisos e é muito utilizado para se obter correções para os efeitos de correlação eletrônica [5]. As equações para essa aproximação podem ser encontradas na referência [61].

Além da precisão do método correlacionado usado, a escolha do conjunto de funções de base é de primordial importância, e deve ser levado em conta a precisão que se quer alcançar e o custo computacional envolvido no processo. Num cenário ideal, conjuntos com um grande número de funções devem ser usados para se obter uma descrição detalhada do sistema estudado. Entretanto, métodos correlacionados precisos, elevam o custo computacional de maneira considerável com o acréscimo no número de funções de base, sendo que, para o caso MP2 o custo cresce com M^5 , para o CCSD com M^6 e para o CCSD(T) com M^7 , onde M é o número de funções de base [6]. Além do mais, a taxa de convergência da energia de correlação em relação ao número de funções de base é muito lenta se comparada com a taxa de convergência da energia HF, de forma que é necessário usar um conjunto de base com um número relativamente grande de funções para se ter uma boa descrição dessa energia, trazendo limitações do ponto de vista prático. Pode-se acelerar essa taxa de convergência com o uso de métodos que extrapolam a energia de correlação para o limite do conjunto de base completo, esses esquemas serão apresentados nos Capítulos (4) e (5). Uma breve discussão sobre conjuntos de base será apresentada no Capítulo (3).

Capítulo 3

Funções de Base e Bases

3.1 Introdução

Em cálculos precisos de propriedades de sistemas atômicos e moleculares é necessário, como um primeiro passo, escolher um conjunto de funções de base adequado, de forma que a função de onda total produza uma boa descrição do sistema estudado. Escrever essa função de onda total como uma combinação linear das funções de base não seria uma aproximação se fosse usado um conjunto completo (infinito) de funções, porém isso é impossível, sendo assim se torna necessário o uso de conjuntos finitos. A escolha do tamanho do conjunto a ser utilizado é de grande importância, e deve ser levado em conta o custo computacional e a precisão das propriedades de interesse. Outro fator importante é o tipo de função usada na construção do conjunto de base, pois a dificuldade de calcular integrais envolvendo operadores da Mecânica Quântica e essas funções, depende diretamente dessa escolha.

3.2 Funções de Base

C. Zener em 1930 [62, 63] propôs escrever a função de onda atômica partindo das soluções hidrogenóides e adicionando a elas parâmetros que foram otimizados via método variacional. Uma das conclusões de Zener [63] é que os nós das funções de onda não têm uma importância significativa sobre a distribuição de carga. Com este resultado Slater [64], também em 1930, escreveu a parte radial da função de onda atômica como sendo

$$\eta_{\nu}(\mathbf{r}) = r^{n^*-1} e^{-\left[\frac{Z-s}{n^*}\right]r}, \quad (3.2.1)$$

onde Z é o número atômico e os parâmetros n^* e s são definidos pelas regras de Slater [64].

Roothaan e Bagus em 1963 [65] escreveram um código SCF onde foi introduzida a seguinte função

$$\eta_\nu(\mathbf{r}) = r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (3.2.2)$$

Nesta equação, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos, n , l e m são respectivamente os números quânticos principal, azimutal e magnético. O parâmetro ζ foi determinado de forma variacional com respeito a energia atômica total.

Funções como as (3.2.2) são conhecidas como funções tipo Slater (*Slater-type function*, STF). Essas funções descrevem de forma precisa as regiões perto do núcleo e as mais afastadas, uma vez que em $r \rightarrow 0$ a derivada é diferente de zero (em $r = 0$ a função forma um bico que provoca a descontinuidade da derivada) e em $r \rightarrow \infty$ as STF decaem de maneira similar aos orbitais atômicos reais. Por outro lado, existe uma dificuldade de se calcular integrais multicêntricas quanto se usa as STF em cálculos moleculares, onde as funções de base estão centradas nos núcleos atômicos. Essa dificuldade pode ser contornada utilizando a proposta de Boys [66] e McWeeny [67], que usam como funções de base funções do tipo Gaussiana (*Gaussian-type function*, GTF), que em coordenadas esféricas são escritas da seguinte forma

$$\eta_\nu(\mathbf{r}) = r^{n-1} e^{-\zeta r^2} Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (3.2.3)$$

Onde ζ é um parâmetro a ser otimizado variacionalmente, l e m são respectivamente os números quânticos azimutal e magnético e $n = l + 1, l + 3, \dots$. Quando $n - 1 = 0$ temos uma GTF de tipo s , para $n - 1 = 1$ uma do tipo p , para $n - 1 = 2$ uma do tipo d , e assim por diante. Um ponto importante é que as GTF não descrevem de maneira precisa as regiões próximas ao núcleo ($r \rightarrow 0$) (pois a sua primeira derivada nesta região é nula) e nem as regiões afastadas ($r \rightarrow \infty$), uma vez que as GTF decaem muito rápido, dessa forma é necessário um número muito maior de GTF, se comparado com as STF, para descrever satisfatoriamente um sistema. Porém, mesmo com um acréscimo no número de funções de base as GTF ainda são computacionalmente vantajosas para cálculos moleculares, uma vez que duas GTF centradas em diferentes pontos equivalem (a menos de uma constante) a uma GTF centrada em um único ponto, esse último localizado na linha que une os dois primeiros.

3.3 Classificação de Conjunto de Bases

Podemos classificar os conjuntos de bases ou as bases em relação ao seu tamanho. Um conjunto de base é dito ser de base mínima quando o número de funções usadas é o menor possível, ou seja o suficiente para descrever os elétrons de um átomo neutro; por exemplo: para o Hidrogênio ($1s$) e Hélio ($1s^2$) uma única função- s seria o suficiente, para o átomo de Potássio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$) quatro funções- s e duas funções- p seriam necessárias. Para melhorar a precisão em cálculos moleculares é preciso aumentar o número de funções do conjunto de base mínima. Quando se duplica todas as funções de base temos um conjunto Dupla Zeta (DZ).

Aqui, cada sub-camada é representada por uma combinação linear de duas funções de base, por exemplo, para o Hidrogênio e Hélio duas funções de simetria s seriam utilizadas. Visando uma melhoria ainda maior mais funções podem ser acrescentadas, gerando assim conjuntos onde cada orbital é descrito com uma combinação linear de mais de duas funções, tais conjuntos são chamados de conjuntos de base estendida; por exemplo: se três funções de base são usadas para representar cada sub-camada temos uma base Tripla Zeta (TZ), para quatro uma base Quadrupla Zeta (QZ) e assim por diante. Conjuntos maiores do que Quintupla Zeta (5Z) adotamos outra notação, 5Z, 6Z e assim sucessivamente.

Um procedimento comum é adicionar apenas funções nas camadas de valência, uma vez que as camadas mais internas não sofrem grandes mudanças em ligações químicas se comparadas com as atômicas. Esse tipo de base é conhecido como base de valência separada. Dessa forma se dobrarmos o número de funções na camada de valência teremos uma base do tipo Dupla Zeta de Valência Separada (*Split Valence Double Zeta*, VDZ), se triplicarmos teremos uma (*Split Valence Triple Zeta*, VTZ) e assim por diante. Em muitos casos a terminologia DZ, TZ, etc. é também usada para representar bases do tipo VDZ, VTZ, etc.

3.4 Funções de Polarização e Difusas

Em ligações químicas os orbitais mais externos sofrem distorções se comparados com os atômicos. Dessa forma, em cálculos de propriedades químicas os elétrons têm uma maior probabilidade de ocupar regiões mais afastadas do núcleo e, para se ter um resultado preciso dessas propriedades, é necessário o acréscimo de funções de maior momento angular do que os orbitais atômicos ocupados no estado fundamental. Essas funções são chamadas de funções de polarização. Conjunto de bases são geralmente aumentados com funções difusas, essas funções são necessárias sempre que elétrons estão fracamente ligados, como em ânions ou estados excitados, e em propriedades que necessitem de uma melhor descrição dos orbitais externos a “grandes” distâncias, como polarizabilidade. Como exemplo de conjuntos de base que fazem uso de funções de polarização e difusas, temos os conjuntos AXZP [25, 29, 30] de Jorge e colaboradores e aug-cc-pVXZ [18–23] de Dunning e colaboradores.

3.5 Bases Gaussianas Contraídas

Um conjunto de base Gaussiana pode ser contraído tomando uma combinação linear fixa das funções Gaussianas primitivas (*Primitive Gaussian-type function*, PGTF), formando assim um conjunto de base contraído com um número menor de funções (*Contract Gaussian-type function*, CGTF), ou seja

$$\eta_i^{(CGTF)} = \sum_{i=1}^k a_i \eta_i^{(PGTF)} . \quad (3.5.1)$$

Dessa forma os orbitais moleculares podem ser construídos como uma combinação linear das CGTF. A grande vantagem do uso das CGTF é na economia no tempo computacional em iterações SCF, uma vez que o número de parâmetros (coeficientes) a ser otimizado é menor. Outro ponto importante é que sendo m o número de PGTF e n o número de CGTF, então o processo de contração reduz o número de integrais a serem manipuladas e armazenadas em $(\frac{m}{n})^4$ [68, 69]. A desvantagem é que inevitavelmente haverá uma perda na descrição do sistema se comparado com o conjunto de base formado pelas PGTF, porém, mesmo com essa diferença, ainda é vantajoso contrair o conjunto de base uma vez que o ganho no custo computacional é grande.

Uma maneira de fazer a contração é usar um esquema de contração segmentado [70]. Neste esquema cada PGTF, que será usada na contração, possui apenas um coeficiente (peso), ou seja, contribui apenas para construção de uma CGTF. Assim um conjunto de PGTF é particionado em conjuntos menores de CGTF, isso pode ser entendido de uma forma mais clara através do exemplo abaixo,

$$\boldsymbol{\eta}^{(CGTF)} = \boldsymbol{\eta}^{(PGTF)} \mathbf{P} \quad (3.5.2)$$

onde

$$\boldsymbol{\eta}^{T(PGTF)} = \begin{bmatrix} e^{-\alpha_1 r^2} \\ e^{-\alpha_2 r^2} \\ e^{-\alpha_3 r^2} \\ e^{-\alpha_4 r^2} \\ e^{-\alpha_5 r^2} \\ r e^{-\alpha_6 r^2} \\ r e^{-\alpha_7 r^2} \end{bmatrix} \quad e \quad \mathbf{P} = \begin{bmatrix} a_1 & 0 & 0 \\ a_2 & 0 & 0 \\ a_3 & 0 & 0 \\ 0 & a_4 & 0 \\ 0 & a_5 & 0 \\ 0 & 0 & a_6 \\ 0 & 0 & a_7 \end{bmatrix}. \quad (3.5.3)$$

Na equação acima $\boldsymbol{\eta}^{T(PGTF)}$ é a transposta da matriz $\boldsymbol{\eta}^{(PGTF)}$ e \mathbf{P} é a matriz dos coeficientes da contração. Note que o conjunto de 7 PGTF foi reduzido para um conjunto de 3 CGTF.

Outra forma de se construir um conjunto CGTF é usando um esquema de contração geral [71], neste esquema cada PGTF pode contribuir para construção várias CGTF como observado no exemplo abaixo

$$\boldsymbol{\eta}^{T(PGTF)} = \begin{bmatrix} e^{-\alpha_1 r^2} \\ e^{-\alpha_2 r^2} \\ e^{-\alpha_3 r^2} \\ e^{-\alpha_4 r^2} \\ e^{-\alpha_5 r^2} \\ r e^{-\alpha_6 r^2} \\ r e^{-\alpha_7 r^2} \end{bmatrix} \quad e \quad \mathbf{P} = \begin{bmatrix} a_1 & a'_1 & 0 & 0 \\ a_2 & a'_2 & 0 & 0 \\ a_3 & a'_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_4 & 0 \\ 0 & 0 & a_5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_6 \\ 0 & 0 & 0 & a_7 \end{bmatrix} \quad (3.5.4)$$

neste caso as 7 PGTF foram reduzidas para 4 CGTF.

Uma observação a ser feita é que em ligações químicas os orbitais moleculares mais internos não sofrem grandes mudanças se comparados aos atômicos. Para não haver perda na descrição

dos orbitais externos, as contrações devem ser feitas preferencialmente nas funções que descrevem os orbitais mais internos.

Um exemplo de conjuntos de bases gaussianas que usam contração geral, são os conjuntos produzidos por Dunning e colaboradores [18–24], *cc-pVXZ* e *aug-cc-pVXZ*. Contrações segmentadas são utilizadas, por exemplo, nos conjuntos *XZP* e *AXZP* de Jorge e colaboradores [25–30].

Capítulo 4

Extrapolação para o Limite CBS

4.1 Introdução

Um fato bem estabelecido na literatura, é que a taxa de convergência da energia de correlação eletrônica é significativamente mais lenta se comparada com a HF, ou seja, para se obter resultados precisos para energia de correlação é necessário usar um conjunto de base maior que o usado para a energia HF, o que traz limitações do ponto de vista prático. Nesse caso, métodos de extrapolação para o limite do conjunto de base completo (*complete basis set*, CBS) são extremamente úteis. No geral, esses métodos são baseados na expansão de Schwartz [13], ou em alguma generalização dela [16, 17], que pode ser escrita da seguinte forma,

$$\Delta E_l = a_4 \left(l + \frac{1}{2}\right)^{-4} + a_5 \left(l + \frac{1}{2}\right)^{-5} + a_6 \left(l + \frac{1}{2}\right)^{-6} + \dots \quad (4.1.1)$$

Essa equação assintótica, válida para l grande, nos fornece o incremento na energia de correlação quando acrescentamos um conjunto completo (saturado) de funções de momento angular l à base usada para expandir a função de onda de primeira ordem (para mais detalhes e dedução dessa equação ver referência [17]). Originalmente ela foi desenvolvida para o estado fundamental do He [13] e posteriormente generalizada para estados excitados de átomos de dois elétrons [16, 17], onde as constantes a_4, a_5, \dots, a_n são conhecidas explicitamente para alguns casos [13–17]. Sendo assim, é possível encontrar o erro cometido quando se omite todas as funções com $l > L$, ou seja, $\delta E_L = E_L - E_\infty$, onde

$$E_L = \sum_{l=0}^L \Delta E_l, \quad (4.1.2)$$

e

$$\delta E_L = - \sum_{l=L+1}^{\infty} \Delta E_l. \quad (4.1.3)$$

Num caso limite, onde L é suficientemente grande, é possível aproximar a série acima por uma integral

$$\delta E_L \approx - \int_{L+\frac{1}{2}}^{\infty} \Delta E_l dl, \quad (4.1.4)$$

assim,

$$\delta E_L(L) \approx A_3 (L+1)^{-3} + A_4 (L+1)^{-4} + A_5 (L+1)^{-5} \dots, \quad (4.1.5)$$

onde $A_n = -\frac{a_{n+1}}{n}$. Dessa forma, a energia de correlação E_L pode ser escrita como

$$E_L = E_\infty + A_3 (L+1)^{-3} + A_4 (L+1)^{-4} + A_5 (L+1)^{-5} \dots, \quad (4.1.6)$$

de modo que, se tivermos as constantes A_n e a energia E_L , seria possível determinar a energia de correlação no limite CBS (E_∞), porém, na maioria dos casos, essas constantes são desconhecidas. Uma forma de obtê-las é através das equações das energias E_{L+1} , E_{L+2} , \dots , bastando assim resolver o seguinte sistema de equações

$$\left\{ \begin{array}{l} E_L = E_\infty + \delta E_L(L) \\ E_{L+1} = E_\infty + \delta E_{L+1}(L+1) \\ E_{L+2} = E_\infty + \delta E_{L+2}(L+2) \\ \vdots \end{array} \right. , \quad (4.1.7)$$

onde as constantes A_n seriam as mesmas para cada E_{L+k} , $k = 0, 1, 2, \dots$. No cenário em que L seja suficientemente grande, podemos aproximar $\delta E_L(L)$ pelo seu primeiro termo, ou seja, $\delta E_L(L) = A_3 (L+1)^{-3}$, dessa forma o sistema acima ficaria reduzido a duas equações, e E_∞ seria escrito da seguinte forma

$$E_\infty = E_{L+1} + \frac{\delta E_L(L+1)}{\delta E_L(L) - \delta E_L(L+1)} (E_{L+1} - E_L). \quad (4.1.8)$$

Do ponto de vista prático, o uso da equação acima não seria viável, uma vez que um conjunto de base completo (ou pelo menos grande o suficiente, saturado) de momento angular l deve ser usado, além disso, essa equação é válida somente no caso limite, quando L é suficientemente grande. Entretanto, conjuntos de bases como cc-pVXZ de Dunning e colaboradores [18–24], são construídos de forma hierárquica, ou seja, quando se avança na hierarquia, $X \rightarrow X+1$, onde $X = D, T, Q, 5, \dots$, há uma melhora progressiva na descrição do sistema e, por consequência, uma melhora na energia de correlação. Além disso, o momento angular mais alto desses conjuntos é $L = X - 1$ para o H e He e $L = X$ para o restante dos elementos. É claro que outros conjuntos como o XZP de Jorge e colaboradores [25–30], X-ZaP de Petersson e colaboradores [72, 73] ou pcseg- X de Jensen [74], também foram construídos de forma hierárquica, entretanto, neste trabalho usaremos apenas os conjuntos cc-pVXZ e aug-cc-pVXZ (para mais detalhes sobre esses conjuntos de base veja as referências [68, 75, 76]). Levando em conta essa estrutura hierárquica, alguns autores adotaram $L+1 = X + \alpha$, sendo que vários valores α foram propostos [31, 32, 37, 41, 44]. Dessa forma, a equação (4.1.6) pode

ser reescrita como se segue

$$E_X = E_\infty + \frac{A_3}{(X + \alpha)^3}, \quad (4.1.9)$$

onde apenas o primeiro termo da expansão (4.1.5) foi levado em conta, e A_3 é um parâmetro a ser determinado. Assim, a equação (4.1.8) torna-se, para $\alpha = 0$

$$E_\infty = E_{X+1} + \frac{(X+1)^{-3}}{X^{-3} - (X+1)^{-3}} (E_{X+1} - E_X). \quad (4.1.10)$$

Essa última relação foi proposta por Helgaker [32, 44], e será denotada aqui por X3.

O uso dessa equação para extrapolar a energia de correlação para o limite CBS em átomos, mesmo que de dois elétrons, traz com ela uma série de aproximações: (i) Na equação (4.1.4) aproximamos uma somatório por uma integral. (ii) Tomamos apenas o primeiro termo da expansão (4.1.5), assumindo que esse seja dominante. (iii) Essa equação deveria ser válida apenas para L ou X muito grandes, o que na prática seria inviável para sistemas minimamente grandes. (iv) Há uma incerteza a respeito do valor de α [40]. (v) Os conjuntos de bases cc-pVXZ e XZP não são construídos de forma a terem o seu maior momento angular L saturado de funções. A atribuição dessa mesma equação para extrapolar a energia de correlação em sistemas moleculares seria uma aproximação ainda maior, uma vez que o momento angular L não é um bom número quântico para moléculas, pois depende do seu grupo de ponto. Entretanto, nenhuma dessas aproximações afetam o limite assintótico, de forma que a contribuição $\propto A_3 X^{-3}$ é dominante [40, 41, 77]. Assim, para X grande, a equação (4.1.10) pode ser usada para se obter uma estimativa precisa da energia de correlação atômica e também para a molecular, como já observado [32, 35, 40, 41, 43, 44]. Ressaltando que para pequenos valores de X , a equação (4.1.10) apresenta erros significativamente grandes, não obedecendo assim o comportamento assintótico [40, 41, 43].

Apesar do comportamento assintótico ser obedecido para extrapolações com conjuntos de bases grandes, não há nada nessa equação que caracterize o método correlacionado, e o par $(X-1, X)$ usado na extrapolação. Isso seria um importante passo para melhoria do método, uma vez que a energia de correlação obtida através de diferentes métodos correlacionados, converge para o limite CBS com taxas diferentes [40]. Nesse sentido, o trabalho de Huh e Lee [37] mostra que o esquema de extrapolação deve se ajustar a qualidade da base e ao nível de teoria usado, onde foi adotado diferentes valores de α para cada método correlacionado e par $(X-1, X)$ utilizado na extrapolação. Bakowies [40], adotando um caminho diferente de Huh [37], propôs usar um expoente efetivo β , fazendo $(X + \alpha)^{-3} = X^\beta$ na equação (4.1.9), mostrando que esse expoente também depende do método correlacionado e do par usado para extrapolar, sendo que a maior diferença para o valor assintótico, $\beta = 3$, foi encontrada em números cardinais baixos. Bakowies [41], sugeriu também uma fórmula de extrapolação mais adaptada aos números cardinais $X = D, T$ e Q , onde são levados em conta os átomos que compõem os sistemas moleculares, fazendo distinção entre átomos leves, H e He, e demais átomos. Outro trabalho que considera os diferentes comportamentos dos métodos correlacionados, é o esquema de extrapolação USTE [39] (*Uniform Singlet- and Triplet-pair Extrapolation*, USTE),

proposto por Varandas em 2007, onde um conjunto diferente de parâmetros é usado para cada método, além do acréscimo de mais um termo, $A_5(X + \alpha)^{-5}$, na equação (4.1.9) (essas equações serão discutidas com mais detalhes no decorrer do texto).

Obviamente, o objetivo de qualquer método de extrapolação é obter o limite CBS mais preciso possível. O que geralmente implica em utilizar pares de números cardinais grandes, como (5, 6), para se obter uma boa estimativa desse limite nos métodos tradicionais de extrapolação, como o USTE [39] ou o X3 [32]. Entretanto, para a maioria dos métodos *ab initio*, só é viável usar pares de números cardinais grandes em sistemas contendo poucos elétrons. Assim, seria de muita utilidade desenvolver métodos que produzam bons resultados com números cardinais baixos, como (D, T) . Nesse sentido, um método proposto em 2008, que é uma variante do USTE, GUSTE [42], é capaz de gerar energias de correlação no limite CBS de forma precisa com o par (D, T) , entretanto se faz necessário usar um ponto adicional de ordem mais alta, como $X = Q$, para se obter esses valores (ver ref. [42] para mais detalhes). Assim, tendo em vista a discussão anterior, nossa proposta é obter números mais realistas para o parâmetro $(X + \alpha)$ na equação (4.1.9), gerando novos números hierárquicos para o conjunto cc-pVXZ e aug-cc-pVXZ de Dunning e colaboradores [18–24]. Espera-se que esses novos números hierárquicos dependam da qualidade do conjunto de base e do método correlacionado usado, como sugerido anteriormente. Como a equação final terá a forma (4.1.9), não haverá necessidade de um ponto adicional para extrapolar a energia de correlação como no método GUSTE.

4.2 Números Hierárquicos

O método de extrapolação da energia de correlação para o limite CBS, USTE [39], é baseado no protocolo de três parâmetros, que pode ser escrito como

$$E_X^{cor} = E_\infty^{cor} + \frac{A_3}{(X + \alpha)^3} + \frac{A_5}{(X + \alpha)^5}, \quad (4.2.1)$$

sendo que A_5 é definido como

$$A_5 = A_5^0 + cA_3^n, \quad (4.2.2)$$

onde A_5^0 , A_3 , c , n e α são parâmetros a serem determinados. Fixando os parâmetros A_5^0 , c , n e α (ver ref.[39]), o método se torna um esquema de dois parâmetros, e a extrapolação pode ser feita a partir de dois conjuntos de base diferentes. Os parâmetros assumem diferentes valores, dependendo do método correlacionado usado para a extrapolação, sendo que para o MP2 [39], $A_5^0 = 0,09606679$ e $c = -1,58200942$, para métodos do tipo CC [39, 77], $A_5^0 = 0,16606993$ e $c = -1,42225121$. Enquanto $\alpha = -(3/8)$ e $n = 1$ são adotados para os dois métodos. Para determinação desses parâmetros, foram usadas energias de 24 sistemas, sendo que, além dos métodos MP2, CCD e CCSD, o método MRCI(Q) também foi utilizado (ver ref. [39]). O método USTE apresentou excelentes resultados, tendo boa concordância com valores de referência da literatura. Aplicações em sistemas diferentes dos usados para a calibração dos parâmetros

mostraram um bom comportamento, gerando resultados tão precisos quanto os obtidos para os 24 sistemas [43, 46, 78]. Um ponto a ser destacado é que o USTE [39] é um método mais flexível se comparado com a equação (4.1.9), pois os parâmetros dependem do método correlacionado usado para a extrapolação. Para os métodos MP2 e CC-type (métodos do tipo CC, CC-type), a energia no limite CBS obtida através do método USTE pode ser escrita como [79],

$$E_{\infty}^{cor} = E_{X_2}^{cor} - A_5^0 (X_2 + \alpha)^{-5} + \left\{ \frac{E_{X_1}^{cor} - E_{X_2}^{cor} + A_5^0 [(X_2 + \alpha)^{-5} - (X_1 + \alpha)^{-5}]}{c [(X_2 + \alpha)^{-5} - (X_1 + \alpha)^{-5}] + (X_2 + \alpha)^{-3} - (X_1 + \alpha)^{-3}} \right\} \times [(X_2 + \alpha)^{-3} + c (X_2 + \alpha)^{-5}], \quad (4.2.3)$$

onde X_1 e X_2 são os números cardinais referente aos conjuntos de base aplicados.

Para determinar os novos números hierárquicos para os conjuntos cc-pVXZ e aug-cc-pVXZ, assumimos que a qualidade do esquema de extrapolação está diretamente ligada à sua forma, ou seja, quanto mais linear for o método mais próximo do valor ideal será o resultado extrapolado. Assim, para tornar o método mais linear, vamos seguir a metodologia proposta em [77], onde as equações do USTE foram escritas da seguinte forma

$$E_X^{cor} = E_{\infty}^{cor} + \frac{A_3}{\tilde{X}^3}, \quad (4.2.4)$$

onde \tilde{X} é dado por

$$\tilde{X} = (X + \alpha) \left(1 + \frac{A_5/A_3}{(X + \alpha)^2} \right)^{-\frac{1}{3}}. \quad (4.2.5)$$

As equações do USTE escritas dessa forma sugerem, de fato, um novo número hierárquico, \tilde{X} . Porém, o uso de \tilde{X} na forma (4.2.5) nos levaria aos mesmos resultados do método USTE, o que não é o objetivo. Para obter valores de \tilde{X} mais precisos, Varandas [77] propôs construir uma reta, em unidades de \tilde{X}^{-3} , a partir da equação (4.2.4) com as energias *full*-CI obtidas com o conjunto cc-pVXZ. A reta média foi traçada a partir dos pontos gerados através de $X = T, Q, 5$ e 6 . Assim, os novos números hierárquicos x , seriam os correspondentes valores de \tilde{X} que cairiam sobre essa reta [77]. Esse procedimento será detalhado mais adiante.

Aqui, neste trabalho, usaremos pontos gerados com $X = 5$ e 6 para construir a reta, uma vez que os melhores resultados de extrapolação para o limite CBS são obtidos para o par (5, 6). Dessa forma, gostaríamos que os conjuntos menores reproduzissem esse comportamento. Os valores de A_5^0 e c serão os mesmos propostos no método USTE [39] com $n = 1$. Além disso, A_3 será obtido através da extrapolação USTE(5, 6) para cada sistema [77], e adotaremos $\alpha = -3/8$ [39]. Os sistemas usados para construir essa nova hierarquia, ou seja, para fazer a calibração dos números hierárquicos, foram: CH₄, CO₂, CO, F₂, H₂CO, H₂O, HCN, HF, HNO, N₂, NH₃, O₃, CH₂, C₂H₂, C₂H₄, N₂H₂, H₂O₂ e HFO, todos em seu estado fundamental. O critério para essa escolha foi incluir o conjunto de teste usado por Klopper e colaboradores [34] e sistemas usados em trabalhos anteriores [35, 39]. Os métodos usados para determinar as energias de correlação serão o CCSD, CCSD(T) e MP2. O conjunto de base usado será o cc-pVXZ de Dunning. Todas as geometrias moleculares usadas neste trabalho foram otimizadas ao nível ae-CCSD(T) (*all*

electron, ae) com o conjunto cc-pCVTZ [80, 81] e todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com o pacote MOLPRO [82] no *Coimbra Theoretical and Computational Chemistry Group*.

Para deixar mais claro a metodologia usada para obter a nova hierarquia, enumeramos os seguintes passos:

1. Determinamos o valor de A_3 a partir do método de dois parâmetros USTE(5, 6) [39].
2. Com o valor de A_3 , traçamos uma reta (em unidades de \tilde{X}^{-3}) com os pontos $(\tilde{X}^{-3}, E_X^{cor})$ obtidos através de $X = 5$ e 6 , e E_5^{cor} e E_6^{cor} , com a equação (4.2.4) (ver Figura (4.1)).
3. Os novos números hierárquicos, para cada sistema, são aqueles que incidem sobre a reta obtida no passo anterior, mantendo inalterado o valor de E_X^{cor} obtido com $X = D, T$ ou Q .
4. Esse procedimento é repetido para cada um dos 18 sistemas. Dessa forma os novos números hierárquicos x de cada método correlacionado serão iguais aos valores médios obtidos considerando todos os sistemas. Esses novos números serão então denotados por $x = d, t, q, p$ e h .

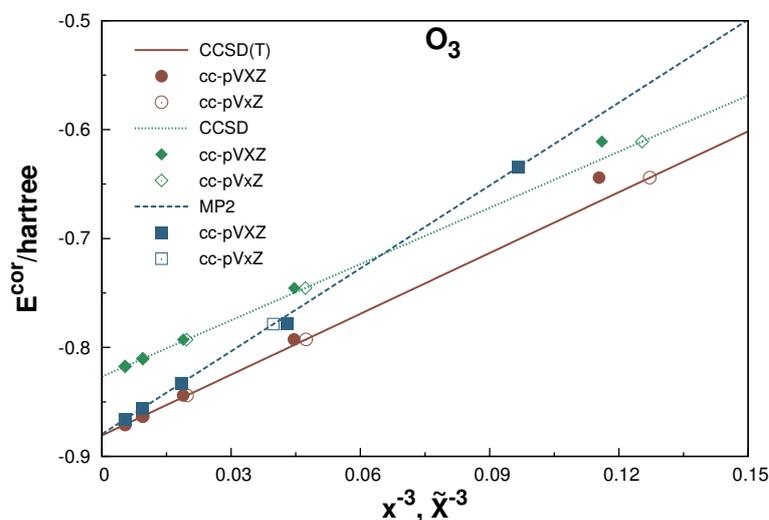


Figura 4.1: Ilustração do processo usado para se obter os novos números hierárquicos para a molécula de O_3 para os vários níveis de teoria.

Dessa forma, os novos números hierárquicos são valores médios obtidos a partir da condição de que os valores $X \leq 6$ caíam sobre a reta obtida a partir das energias de correlação calculadas com $X = 5$ e 6 , e extrapoladas ao nível USTE(5, 6). Esse processo é ilustrado na Figura 4.1, onde os pontos antigos, \tilde{X} , são mostrados por símbolos cheios, e os novos números por símbolos vazios. Apesar das retas dos métodos CCSD e CCSD(T) não serem exatamente paralelas, (ver Fig.: 4.1) tomamos os números hierárquicos para o CC-type como sendo a média entre os valores obtidos a partir dos dois métodos. Essa aproximação não resulta em perdas significativas na extrapolação,

Tabela 4.1: Números cardinais vs números hierárquicos, obtidos a partir dos 18 sistemas usados para sua calibração.

Cardinal	Hierárquico	MP2	CC-type
D	d	2,13 (0,04)	1,91 (0,06)
T	t	2,90 (0,02)	2,71 (0,04)
Q	q	3,78 (0,01)	3,68 (0,02)
5	p	4,74 (0,00)	4,71 (0,01)
6	h	5,72 (0,00)	5,70 (0,01)

Valores entre parênteses indicam o desvio absoluto médio em relação ao valor médio de x .

sendo que os valores de x obtidos para ambos os métodos coincidem na segunda casa após a vírgula para a maioria dos casos. Os correspondentes valores x para cada método estão dispostos na Tabela 4.1. Podemos notar que para o método MP2 temos o desvio $x - X = 0,13, -0,10, -0,22, -0,26$ e $-0,28$ respectivamente para $D, T, Q, 5$ e 6 . Da mesma forma, para o CC-type temos $x - X = -0,09, -0,29, -0,32, -0,29$ e $-0,30$. As menores diferenças entre os números hierárquico e cardinais foram encontradas para os dois valores mais baixos de X . Isso poderia indicar, num primeiro momento, que os resultados de extrapolação a partir de (D, T) resultaria em bons valores, o que não é uma realidade. A Figura 4.1 deixa claro que a extrapolação a partir do protocolo X3(D, T) pode ser problemática. Assim a extrapolação para o limite CBS é feita a partir da equação

$$E_X^{cor} = E_\infty^{cor} + \frac{A}{x^3}, \quad (4.2.6)$$

onde $x = d, t, q, p$ e h , são os números hierárquicos referentes à cada método, E_X^{cor} é a energia de correlação calculada com um conjunto de qualidade X -zeta e A é um parâmetro a ser determinado. Esse método será denotado por USTE($x - 1, x$) (*Unified Singlet- and Triplet-Pair Extrapolation*, USTE) [43], e o método original [39] de USTE($X - 1, X$).

Para comparar o comportamento entre o método original USTE($X - 1, X$) [39] e o re-hierarquizado, apresentamos na Tabela 4.2 os resultados das extrapolações para os 18 sistemas usados para determinar os números hierárquicos. Comparado ao método original, podemos notar que o USTE($x - 1, x$) apresentou os melhores resultados para a maioria dos casos. Os resultados obtidos com o USTE($x - 1, x$) mostraram um bom comportamento mesmo quando obtidos com os conjuntos aumentados, aug-cc-pVXZ. Portanto, a nova hierarquia é tomada como universal, no sentido que é válida independente do conjunto de base.

Tabela 4.2: Desvios absolutos médios (em kcal mol⁻¹ e %) obtidos a partir das extrapolações dos 18 sistemas usados na calibração dos números hierárquicos x . Todos os valores de referência para a estatística foram os extrapolados ao nível de teoria USTE(5, 6)/cc-pVXZ.

(X_1, X_2)	cc-pVXZ		aug-cc-pVXZ	
	MAD ^a	% ^b	MAD ^a	% ^b
	MP2			
(D, T)	5,03	1,79	4,57	1,59
(T, Q)	1,42	0,47	1,05	0,34
$(Q, 5)$	0,16	0,07	0,09	0,04
$(5, 6)$	^c	^c	0,04	0,02
(d, t)	1,37	0,55	1,17	0,54
(t, q)	0,45	0,17	0,36	0,15
(q, p)	0,14	0,06	0,05	0,02
(p, h)	0,01	0,00	0,04	0,01
	CCSD			
(D, T)	1,32	0,47	1,43	0,52
(T, Q)	0,71	0,29	0,60	0,24
$(Q, 5)$	0,44	0,15	0,20	0,07
$(5, 6)$	^c	^c	0,10	0,04
(d, t)	2,14	0,79	1,62	0,67
(t, q)	0,54	0,20	0,42	0,16
(q, p)	0,09	0,03	0,20	0,07
(p, h)	0,03	0,00	0,12	0,04
	CCSD(T)			
(D, T)	2,00	0,68	2,18	0,71
(T, Q)	0,78	0,31	0,62	0,24
$(Q, 5)$	0,53	0,31	0,23	0,08
$(5, 6)$	^c	^c	0,13	0,04
(d, t)	2,11	0,77	1,60	0,67
(t, q)	0,58	0,21	0,46	0,16
(q, p)	0,08	0,03	0,20	0,06
(p, h)	0,04	0,01	0,15	0,05

^a Desvio absoluto médio.

^b Desvio absoluto percentual médio.

^c Usado como referência nos cálculos estatísticos.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Energia de Correlação Extrapolada

Para observar o comportamento do método USTE($x - 1, x$) [43] em sistemas diferentes daqueles usados para determinar seus parâmetros, energias de correlação eletrônica de um conjunto de 106 sistemas de teste (sistemas usados por Bakowies [40] mais a molécula de H₂)

foram extrapoladas para o limite CBS. Para uma melhor análise, três esquemas de extrapolação foram considerados, o USTE($X - 1, X$) [39], o protocolo X3($X - 1, X$) [32] e o método proposto por Schwenke [38], denotado por SCH(F_X). A energia de correlação no limite CBS é obtida a partir do método SCH(F_X) da seguinte forma:

$$E_{\infty}^{cor} = [E_X - E_{X-1}] F_X + E_{X-1}, \quad (4.3.1)$$

onde F_X são os coeficientes de extrapolação, que foram determinados considerando o limite CBS como sendo os valores CCSD-R12 de Klopper [83] para sete diferentes sistemas (para mais detalhes ver ref.: [38]). Outro ponto é que o método SCH(F_X) depende da família do conjunto de base usado, ou seja, diferentes valores para cc-pVXZ e aug-cc-pVXZ, e também do método correlacionado, CCSD ou CCSD(T). As análises estatísticas para os 106 sistemas são mostradas na Tabela 4.3 e ilustradas nas Figuras de 4.2 até 4.8. Os valores das energias *ab initio* e extrapoladas podem ser encontradas no material suplementar [84] (Apêndice I). As geometrias de cada um dos 106 sistemas, otimizadas ao nível ae-CCSD(T)/cc-pCVTZ, são apresentadas na referência [84].

A Figura 4.2 compara a performance dos vários métodos de extrapolação, com os resultados de correlação explícita CCSD(F12) obtidos por Klopper [85] através do conjunto de base def2-QZVPP [86]. Claramente, para os métodos tipo ($X - 1, X$), os melhores resultados foram obtidos com o método USTE($x - 1, x$) que, em particular, apresenta uma comparação favorável com o CCSD(F12)/def2-QZVPP, mesmo para o par (d, t). Esse comportamento pode ser visto de forma mais clara na Figura 4.3, que mostra o desvio percentual médio em relação ao CCSD(F12)/def2-QZVPP. Destacamos então os seguintes pontos: (i) Todos os métodos de extrapolação do tipo CBS(D, T) produzem melhores resultados em relação ao valor *ab initio* CCSD/cc-pVQZ, o que também é observado para o método SCH(F_T). (ii) As aproximações CBS aparecem como uma alternativa mais eficiente do ponto de vista computacional em relação aos métodos *ab initio* de correlação explícita. (iii) Para as extrapolações do tipo CBS(D, T), as melhores performances foram obtidas com os métodos USTE(D, T) e USTE(d, t), com resultados igualmente bons para o CCSD. Para o MP2, o método USTE(d, t) apresentou resultados significativamente melhores que o USTE(D, T) como mostrado na Figura 4.4. De fato, mesmo para o CCSD o USTE(d, t) apresenta uma precisão mais de duas vezes maior que o protocolo X3(D, T), como mostrado no histograma da Figura 4.8. (iv) É notável que a uniformidade dos resultados USTE(D, T) não apresenta uma piora significativa depois da re-hierarquização dos conjuntos, como pode ser observado nas Figuras 4.3 e 4.4. (v) Os erros encontrados com o USTE(D, T) e o USTE(d, t) em relação aos valores de referência para o método CCSD giram por volta de 2%, sendo que os obtidos a partir do CCSD/cc-pVQZ são tipicamente de 4% (ver Fig.: 4.3). Para o MP2 esses erros são tipicamente de 1% (ver Fig.: 4.4). (vi) Em contraste com os baixos valores percentuais, esses erros podem assumir magnitudes razoavelmente grandes, como ilustrado nas Figuras 4.5 e 4.6. Como esperado, esse erro aumenta com o aumento da energia total. O mesmo comportamento é observado quando os gráficos são traçados em relação ao número de elétrons, ver Figura 4.7. (vii) Note que, para sistemas com um número pequeno de

Tabela 4.3: Análise estatística das energias de correlação MP2 e CCSD dos 106 sistemas considerados neste trabalho. Todos os valores usados como referência foram calculados ao nível de teoria USTE(5,6)/cc-pVXZ.

Método	$N < 0,5$	$N < 1,0^b$	$N < 2,0^c$	MAD ^d	RMSD ^e	MRD ^f	Max. D. ^g
MP2							
cc-pV6Z ^h	1	1	3	6,88	7,58	6,88	17,83
X3(D, T)	1	1	1	19,12	21,41	19,12	51,46
X3(T, Q)	5	11	41	2,89	3,44	2,89	9,05
X3(Q, 5)	106	106	106	0,13	0,17	-0,06	0,42
X3(5, 6)	102	106	106	0,26	0,28	-0,26	0,64
USTE(D, T)	0	1	1	9,99	10,92	-9,94	25,17
USTE(T, Q)	10	25	61	2,08	2,53	2,08	6,70
USTE(Q, 5)	100	106	106	0,25	0,28	0,23	0,70
USTE(5, 6)	<i>i</i>)	<i>i</i>)	<i>i</i>)	<i>i</i>)	<i>i</i>)	<i>i</i>)	<i>i</i>)
USTE(<i>d, t</i>)	23	37	68	1,86	2,43	0,71	7,65
USTE(<i>t, q</i>)	56	86	102	0,61	0,83	0,23	2,58
USTE(<i>q, p</i>)	103	106	106	0,20	0,24	0,18	0,65
USTE(<i>p, h</i>)	106	106	106	0,02	0,03	0,02	0,07
CCSD							
cc-pV6Z ^h	1	3	7	4,59	5,17	4,59	12,92
CCSD(F12) ^j	3	19	72	1,77	2,02	1,77	4,91
SCH(<i>F_T</i>)	11	22	42	2,67	3,19	-2,14	7,60
SCH(<i>F_Q</i>)	34	73	106	0,77	0,90	-0,55	1,86
SCH(<i>F₅</i>)	91	104	106	0,27	0,34	0,27	1,03
SCH(<i>F₆</i>)	98	106	106	0,26	0,30	0,26	0,77
X3(D, T)	3	3	6	10,66	12,86	10,65	34,96
X3(T, Q)	9	31	94	1,28	1,41	-1,28	2,80
X3(Q, 5)	11	61	100	1,02	1,13	-1,02	2,56
X3(5, 6)	104	106	106	0,21	0,24	-0,21	0,56
USTE(D, T)	4	10	19	4,19	4,77	-4,06	9,53
USTE(T, Q)	10	33	93	1,31	1,43	-1,31	2,92
USTE(Q, 5)	38	90	106	0,66	0,75	-0,66	1,69
USTE(5, 6)	<i>i</i>)	<i>i</i>)	<i>i</i>)	<i>i</i>)	<i>i</i>)	<i>i</i>)	<i>i</i>)
USTE(<i>d, t</i>)	15	24	46	3,09	4,26	2,04	13,58
USTE(<i>t, q</i>)	49	81	97	0,76	1,06	0,32	3,39
USTE(<i>q, p</i>)	103	106	106	0,18	0,23	0,17	0,75
USTE(<i>p, h</i>)	106	106	106	0,06	0,08	0,06	0,21

^a Número de sistemas com desvio absoluto menor que 0,5 kcal mol⁻¹.^b Número de sistemas com desvio absoluto menor que 1,0 kcal mol⁻¹.^c Número de sistemas com desvio absoluto menor que 2,0 kcal mol⁻¹.^d Desvio absoluto médio.^e Desvio quadrático médio.^f Desvio relativo médio.^g Desvio absoluto máximo.^h Valores *ab initio* obtidos com o conjunto cc-pV6Z.ⁱ Não relevante, usado como referência para a estatística.^j Klopper CCSD(F12)/def2-QZVPP data.

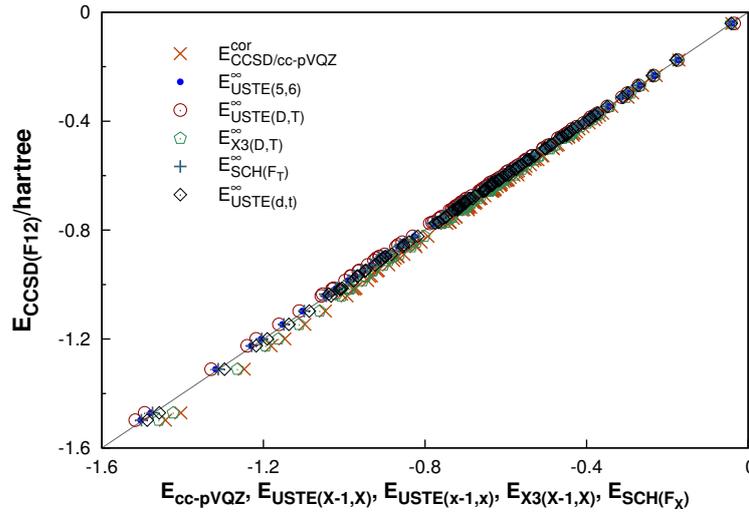


Figura 4.2: Correlação explícita [85] CCSD(F12)/def2-QZVPP vs energias extrapoladas para o limite CBS dos 106 sistemas de teste. Todos os valores em hartree. Note que os valores CCSD(F12) definem a linha diagonal.

elétrons os erros percentuais obtidos com o USTE(d, t) são percentualmente grandes. Entretanto, para esses sistemas, conjuntos de base com um número grande de funções, associados a métodos precisos, são computacionalmente viáveis. O que dispensaria o uso de extrapolação para se obter uma boa estimativa do limite CBS.

A Figura 4.8 mostra os desvios quadráticos médios (RMSD) para os 106 sistemas de teste. Destacamos que o comportamento observado para os 18 sistemas usados na calibração se mantêm de forma aceitável também para esses 106 sistemas. Observamos também que os menores RMSD são encontrados para o método MP2 em contraste com o observado no trabalho original do USTE($X - 1, X$) [39]. O fato mais notável deste trabalho é que, o método USTE($x - 1, x$)/CCSD apresentou resultados igualmente bons para os 106 sistemas e o USTE($x - 1, x$)/MP2 mostrou ser mais de duas vezes melhor que o original USTE($X - 1, X$), com resultados muito mais precisos que os obtidos com protocolo X3($X - 1, X$) [32]. Outro ponto é que o método de Schwenke [38] apresentou resultados ligeiramente melhores para o SCH(F_T) e SCH(F_Q) em relação aos métodos do tipo CBS(D, T) e CBS(T, Q) quando os valores de referência são os obtidos a partir do USTE(5, 6) (ver Fig.: 4.8). Entretanto, os coeficientes de extrapolação (F_X) foram especificamente determinados para o método CCSD e conjunto cc-pVXZ, diferentemente do método USTE($x - 1, x$) [43], no qual os valores de x foram globalmente gerados para métodos do tipo CC e são válidos para quaisquer conjuntos de base hierárquicos, em especial para cc-pVXZ e aug-cc-pVXZ. Além disso, neste trabalho, estamos preocupados não somente com o resultado da extrapolação, mas também com a hierarquização dos conjuntos de bases, compreendendo como a energia de correlação varia com a hierarquia da base, propondo números mais realistas para os parâmetros $L + 1$ na expansão Schwartz [13] (ver Eq.: 4.1.6) do que os números cardinais X .

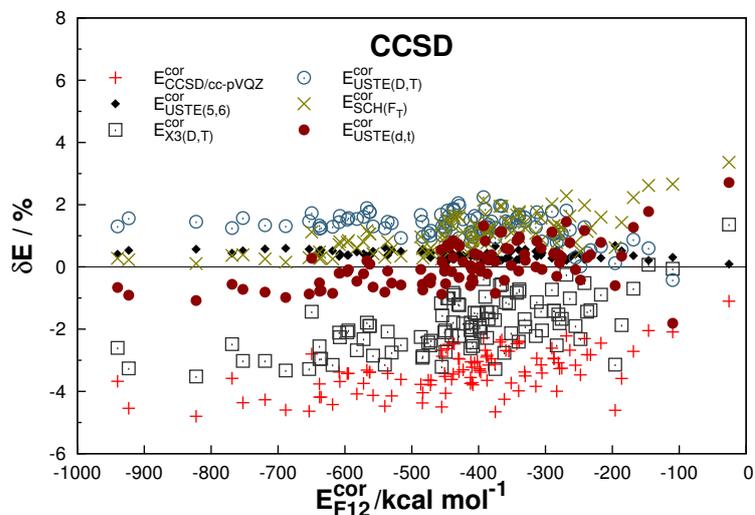


Figura 4.3: Erro relativo percentual $\{[(\text{calc.}-\text{ref.})/\text{ref.}]\times 100\}$ para as várias extrapolações CBS(D, T)/CCSD com respeito às energias de correlação CCSD(F12)/def2-QZVPP [85] para os 106 sistemas de teste. Também são apresentados os erros obtidos através da extrapolação USTE(5, 6) com respeito aos valores CCSD(F12), sendo que o cálculo F12 apresenta valores que subestimam a energia de correlação.

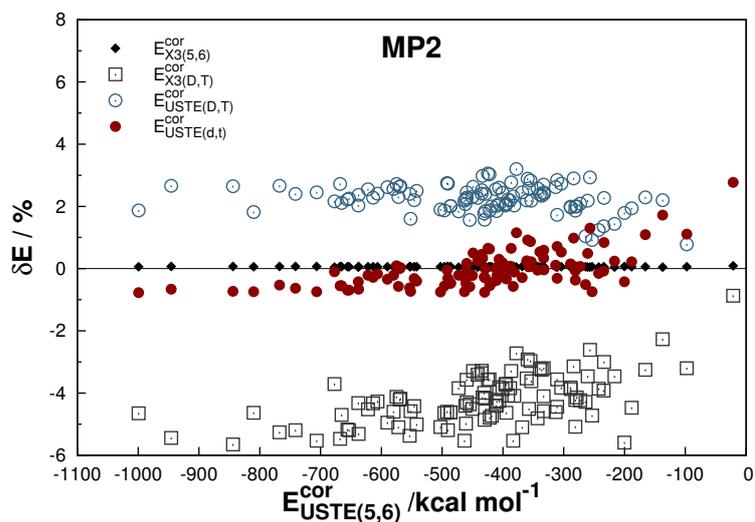


Figura 4.4: Erro relativo percentual $\{[(\text{calc.}-\text{ref.})/\text{ref.}]\times 100\}$ para as várias extrapolações CBS(D, T)/MP2 com respeito às energias de correlação extrapoladas ao nível USTE(5, 6) [39] para os 106 sistemas de teste. Também são mostrados os erros obtidos com a extrapolação X3(5, 6). Como esperado, esses valores estão bem próximos dos extrapolados ao nível USTE(5, 6) [39].

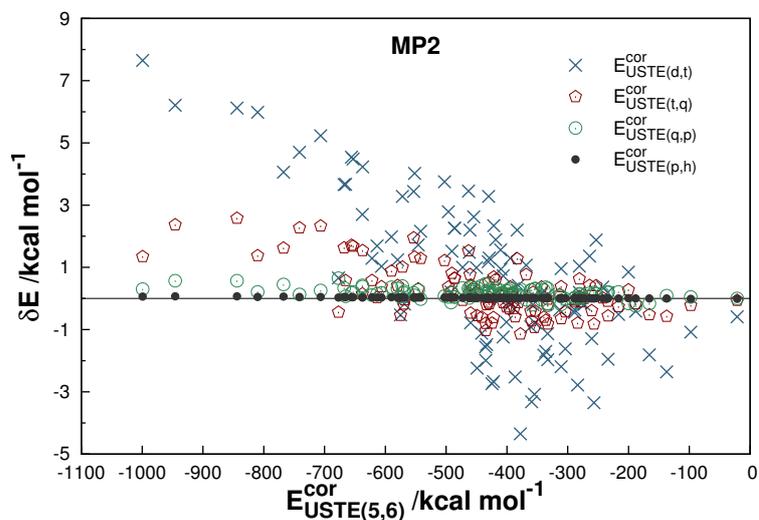


Figura 4.5: Erros das energias de correlação extrapoladas $\text{CBS}(x-1, x)/\text{MP2}$ para os 106 sistemas de teste. Por conveniência todos os erros (calc.-ref.) têm como referência os valores extrapolados $\text{USTE}(5, 6)/\text{MP2}$ [39] e as energias estão em kcal mol^{-1} .

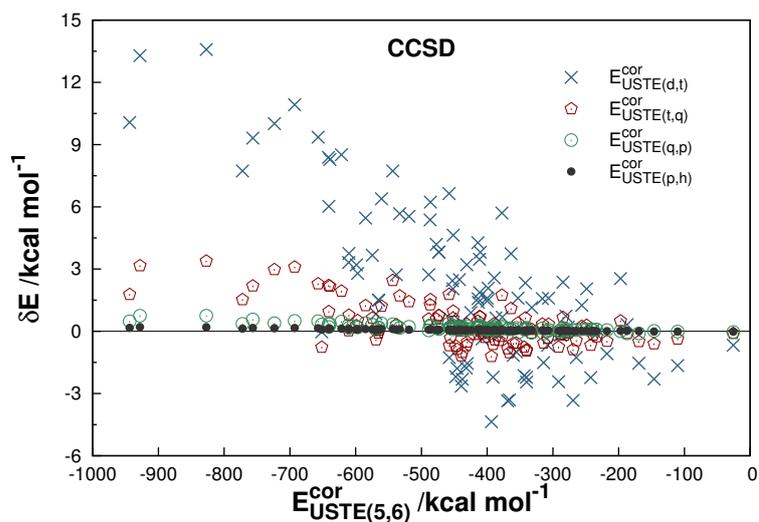


Figura 4.6: Erros das energias de correlação extrapoladas $\text{CBS}(x-1, x)/\text{CCSD}$ para os 106 sistemas de teste. Por conveniência todos os erros (calc.-ref.) têm como referência os valores extrapolados $\text{USTE}(5, 6)/\text{CCSD}$ [39] e as energias estão em kcal mol^{-1} .

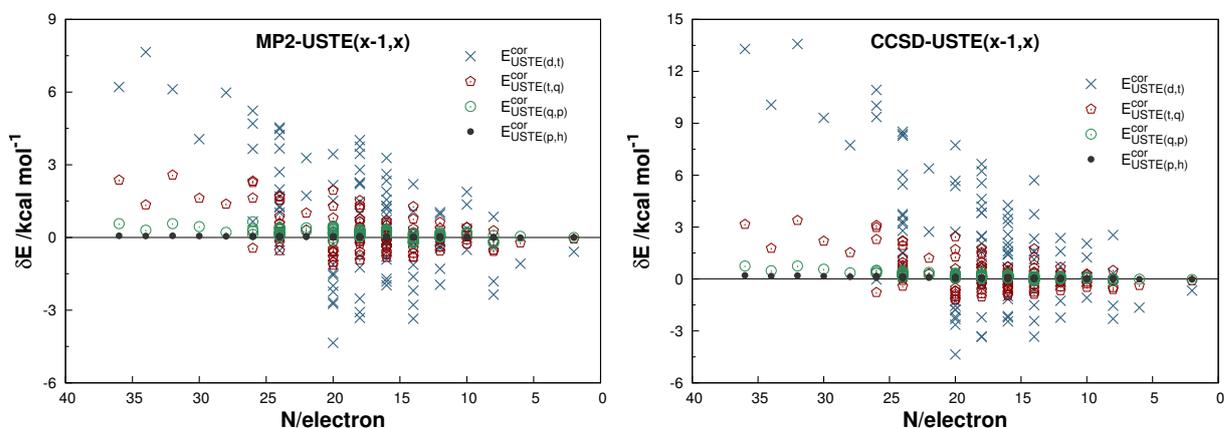


Figura 4.7: Erros das energias de correlação extrapoladas $CBS(x-1, x)$ para os 106 sistemas de teste em relação ao número de elétrons. Por conveniência todos os erros (calc.-ref.) têm como referência os valores extrapolados USTE(5,6) [39] e as energias estão em kcal mol^{-1} .

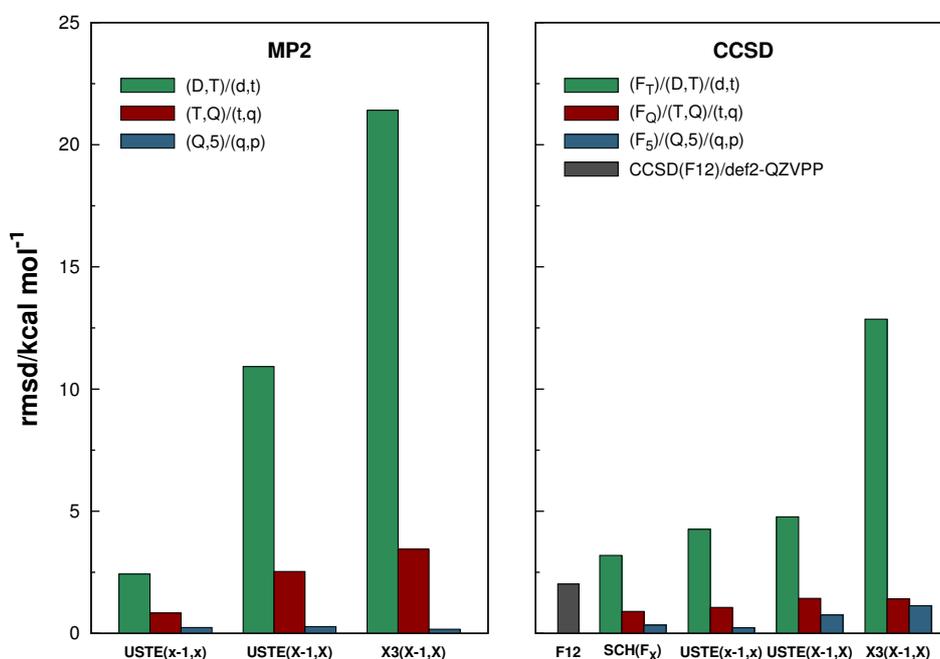


Figura 4.8: RMSD das energias de correlação extrapoladas para os 106 sistemas de teste. Os valores de referência correspondem aos extrapolados ao nível USTE(5,6) de cada método correlacionado.

4.3.2 Energias de Atomização

Para calcular as energias de atomização dos 106 sistemas de teste, seguimos o esquema aditivo proposto por Klopper *et al.* [85, 87], onde várias correções adicionais são acrescentada aos valores fc-CCSD (*frozen core*, fc) obtidos com o conjunto de base cc-pCVQZ [80, 81]. Sendo elas: correções de caroço-valência, correções perturbativas para conectar as excitações quadruplas ao método CC [(CCSDT(Q))], correção relativística escalar e de spin órbita, energia vibracional de ponto zero e contribuições para energia Hartree-Fock. A contribuição para a energia de atomização de cada uma dessas correções podem ser encontradas nas referências [85, 87]. Para melhorar a parte de correlação eletrônica ao nível fc-CCSD/cc-pCVQZ Klopper *et al.* [85, 87], utilizaram cálculos de correlação explícita fc-CCSD(F12) com o conjunto de base def2-QZVPP [86], onde a correção assume a seguinte forma

$$\Delta E_{F12} = \Delta E_{fc-CCSD(F12)/def2-QZVPP} - \Delta E_{fc-CCSD/cc-pCVQZ}. \quad (4.3.2)$$

Mais detalhes sobre como as várias correções são obtidas e uma estimativa dos erros de cada uma delas, podem ser encontrados nos artigos originais [85, 87] e no material suplementar [84].

Neste trabalho, tomamos todas as correções propostas por Klopper *et al.*, porém, trocando ΔE_{F12} pelo correspondente valor extrapolado da energia de correlação, que será denotado genericamente por $\Delta(\chi - 1, \chi)$. Todas as geometrias moleculares utilizadas aqui foram otimizadas ao nível ae-CCSD(T)/cc-pCVTZ, entretanto nenhum cálculo de frequência foi realizado, assumindo que essas correspondam ao verdadeiro mínimo. Além disso, todas as energias de correlação atômica e molecular foram obtidas tendo como referência os métodos RHF e ROHF, respectivamente. Para extrapolar a energia de correlação para o limite CBS, as energias CCSD/cc-pCVQZ foram tomadas como ponto de partida e as energias de correlação atômicas e moleculares foram extrapoladas ao mesmo nível. Dessa forma, podemos escrever

$$\Delta(\chi - 1, \chi) = \left(E_{(\chi-1, \chi)}^{cor(atom)} - E_{CCSD/cc-pCVQZ}^{cor(atom)} \right) - \left(E_{(\chi-1, \chi)}^{cor(mol)} - E_{CCSD/cc-pCVQZ}^{cor(mol)} \right), \quad (4.3.3)$$

onde, $\Delta(\chi - 1, \chi)$ assume o papel do Δ_{F12} na equação (4.3.2). Todos os cálculos CCSD/cc-pCVQZ foram realizados neste trabalho [43]. Além disso, as energias de atomização foram calculadas de outras duas maneiras: (i) a energia de correlação atômica no limite CBS foi tomada como sendo a extrapolada ao nível USTE(5,6) para todos os casos, ou seja, na equação (4.3.3), $E_{(\chi-1, \chi)}^{cor(atom)} = E_{USTE(5,6)}^{cor(atom)}$. (ii) a energia de correlação atômica no limite CBS foi tomada como sendo a energia CCSD(F12) de Klopper e colaboradores [85], assim, na equação (4.3.3), $E_{(\chi-1, \chi)}^{cor(atom)} = E_{CCSD(F12)}^{cor(atom)}$. Entretanto, nenhuma melhora nos resultados foi observada. Os valores das energias de atomização, bem como suas estatísticas, estão no material suplementar [84].

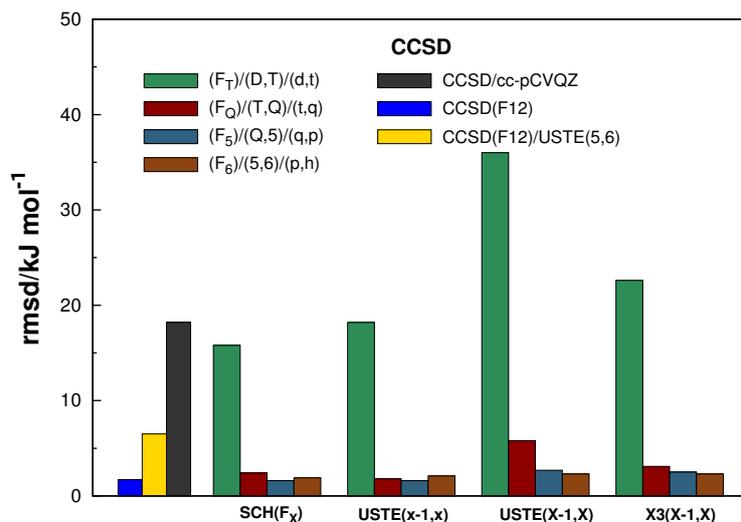


Figura 4.9: RMSD dos 73 valores de energias de atomizaço. Valores de referênci ATcT [88, 89].

A Tabela 4.4 mostra a estatística para as energias de atomizaço. Note que apenas 73 sistemas foram considerados, uma vez que apenas esses fazem parte dos valores de referênci ATcT [88, 89] que coincide com o mesmo conjunto usado por Klopper *et al.* [85, 87]. Esses valores estão dispostos no material suplementar [84] e no Apêndice I, bem como os valores da energia de atomizaço para cada um dos 106 sistemas. Os correspondentes valores RMSD estão ilustrados na Figura 4.9. Comparando os resultados dos valores extrapolados a partir dos quatro métodos CBS com os CCSD/cc-pCVQZ obtidos neste trabalho, notamos que há uma melhora muito significativa nos resultados com pares acima de $(d,t)/(D,T)$, o que também é observado para F_X acima de F_T . Trocando as energias de correlaço atômicas, que usam como referênci valores UHF de Klopper *et al.* [85], pelos respectivos valores extrapolados USTE(5,6) tendo como referênci o ROHF, obtemos os resultados mostrados na quarta linha da Tabela 4.4, ilustrados na Figura 4.9 por uma barra dourada. Claramente há uma piora nos resultados *ab initio* apresentados por Klopper *et al.* [85]. É notável também que o método USTE(t,q) fornece os melhores resultados entre todos os métodos do tipo CBS(T,Q). Os menores desvios foram obtidos com o USTE(q,p) e com o esquema SCH(F_Q). Uma importante observação é que os resultados obtidos a partir dos métodos do tipo CBS(D,T) não melhoram os valores CCSD/cc-pCVQZ na maioria dos casos analisados aqui, entretanto o esquema SCH(F_T) apresentou alguma melhora. Em contraste com o observado para a energia de correlaço (ver Fig.: 4.8), o esquema X3(D,T) apresentou melhores resultados que o USTE(D,T). Isso pode estar relacionado ao fato de que o USTE($X-1,X$) não apresenta um bom comportamento para valores baixos de energia de correlaço, como no caso de alguns átomos usados aqui. É claro, não seria prudente tirar nenhuma conclusão definitiva a partir dos resultados discutidos acima, uma vez que muitos passos adotados carecem de uma rigorosa justificativa fundamental [43]. Por outro lado, esperamos ter feito um contraponto em um tema que tem sido a maior meta de outros trabalhos [85, 87], que incluem cálculos *ab initio* computacionalmente caros. Esses procedimentos [85, 87] inspiraram a atual tentativa de se obter energias de atomizaço com um

custo computacional relativamente baixo [43].

Tabela 4.4: Análise estatística das energias de atomização calculadas a partir dos 73 sistemas de referência ATcT [88, 89] (todos os desvios em kJ mol^{-1}).

Método	MAD ^a	RMD ^b	RMSD ^c	Max. D. ^d
CCSD/cc-pCVQZ ^e	17,1	-17,1	18,2	39,1
CCSD/cc-pCVQZ ^f	18,7	-18,7	19,9	43,5
CCSD(F12)/def2-QZVPP ^g	1,3	-0,1	1,7	6,2
CCSD(F12)/USTE(5,6) ^h	5,5	-5,5	6,5	20,6
SCH				
F_T	12,0	-10,2	15,8	55,7
F_Q	2,0	1,7	2,4	6,9
F_5	1,2	0,5	1,6	6,5
F_6	1,5	1,1	1,9	7,4
X3				
(D, T)	19,7	-19,7	22,6	66,0
(T, Q)	2,6	2,5	3,1	7,7
($Q, 5$)	2,0	1,9	2,5	8,0
($5, 6$)	1,8	1,6	2,3	8,0
USTE				
(D, T)	32,0	31,6	36,0	75,4
(T, Q)	5,3	5,3	5,8	11,1
($Q, 5$)	2,2	2,1	2,7	8,5
($5, 6$)	1,8	1,6	2,3	8,0
USTE				
(d, t)	13,8	-17,1	18,2	59,0
(t, q)	1,4	0,8	1,8	6,0
(q, p)	1,2	0,6	1,6	6,6
(p, h)	1,6	1,3	2,1	7,7

^a Desvio absoluto médio.

^b desvio relativo médio.

^c Desvio quadrado médio.

^d Máximo desvio absoluto.

^e Este trabalho (ROHF como referência para os átomos).

^f Dados de Klopper (UHF como referência para os átomos).

^g Dados de Klopper (UHF como referência para os átomos).

^h Energias de correlação de Klopper CCSD(F12)/def2-QZVPP e energias atômicas extrapoladas ao nível USTE(5,6).

4.4 Propriedades Tensoriais

4.4.1 Introdução

A energia de um sistema atômico ou molecular sob a influência de um campo elétrico pequeno \mathbf{F} pode ser expandida da seguinte maneira [6, 90]

$$E(\mathbf{F}) = E(0) + \sum_{i=1}^3 \mu_i F_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^3 \alpha_{ij} F_i F_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k=1}^3 \beta_{ijk} F_i F_j F_k + \frac{1}{4!} \sum_{i,j,k,l=1}^3 \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l + \dots, \quad (4.4.1)$$

onde F_i é a componente do campo externo, e $E(0)$ é a energia do sistema na ausência de campo. Se o campo for uniforme e alinhado ao longo do eixo $i = x, y$ ou z , a equação acima assume a forma

$$E(F_i) = E(0) + \mu_i F_i + \frac{1}{2!} \alpha_{ii} F_i^2 + \frac{1}{3!} \beta_{iii} F_i^3 + \frac{1}{4!} \gamma_{iiii} F_i^4 + \dots, \quad (4.4.2)$$

onde os termos de momento de dipolo (μ), polarizabilidade de dipolo (α), hiperpolarizabilidade de dipolo de primeira ordem (β) e hiperpolarizabilidade de dipolo de segunda ordem (γ), são definidos como sendo, respectivamente, o negativo das derivadas primeira, segunda, terceira e quarta da energia $E(F)$ em relação ao campo elétrico aplicado [90]. Essas propriedades representam uma das informações mais importantes sobre as propriedades fundamentais da matéria [91], e são um dos pontos chave para o estudo de propriedades óticas não lineares [92, 93]. Entretanto, sua determinação experimental é difícil e sua medida apresenta uma incerteza significativamente grande [91–94]. Dessa forma, o uso de cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica é uma via fundamental para determinação precisa dessas propriedades e a escolha do conjunto de base é de primordial importância, e este deve ser flexível o suficiente para descrever as distorções dos orbitais quando o campo elétrico é aplicado [91, 94]. Dessa forma, os conjuntos de base de correlação consistente aumentados com funções extras de polarização e difusas de Dunning [18–23], aug-cc-pVXZ, apresentam uma boa descrição desse comportamento, principalmente os conjuntos acima de $X = T$. É claro que outros conjuntos aumentados como o XZP de Jorge e colaboradores [25, 29, 30], X-ZaPa de Petersson [73] e colaboradores ou o aug-pseg-X de Jensen [74], também estão aptos a descrever essas possíveis distorções, entretanto adotaremos os conjuntos aug-cc-pVXZ para realizarmos os cálculos [47].

Como já discutido nas seções anteriores, a energia de correlação converge para o limite CBS com uma taxa menor que a energia HF. Sendo que, para se obter resultados acurados das propriedades elétricas é necessário o uso de conjuntos de bases grandes, associados à métodos correlacionados precisos. Entretanto, somente para sistemas moleculares pequenos é viável aplicar métodos como MP2, CCSD e CCSD(T) para obter resultados em bom acordo com os dados experimentais, como, por exemplo, no trabalho de Maroulis [31, 95–101]. Além disso, métodos de correlação explícita [102–106], desenvolvidos para fazer uma descrição precisa da correlação eletrônica, podem ser usados para se obter resultados em boa concordância com dados teóricos e experimentais [107–110], porém, exceto para pequenas moléculas, o custo computacional se torna muito elevado [94].

Um esquema para se obter as propriedades elétricas no limite CBS foi proposto por Junqueira e Varandas [111], onde a energia total do sistema sob a influência de um campo elétrico é separada em duas contribuições, HF e de correlação, assim

$$E_{tot} = E^{HF}(F_i) + E^{cor}(F_i). \quad (4.4.3)$$

A parte de correlação foi extrapolada a partir do método USTE($X - 1, X$) [39], enquanto para a parte HF, os autores usaram o protocolo de Karton e Martin [45]. Assim, as propriedades elétricas no limite CBS são obtidas extrapolando as energias $E(0)$ e $E(F_i)$ para quatro diferentes valores de campo elétrico, $F_i = \pm 0,005, \pm 0,01$. Dessa forma, truncando a equação 4.4.2 no quarto termo, um sistema linear de equações pode ser resolvido, e as propriedades determinadas. Obviamente, para se determinar a polarizabilidade média, o procedimento acima deve ser realizado para cada componente do campo, x, y e z . Os valores obtidos por esse método mostraram uma boa concordância com valores experimentais [111]. Porém, esse modelo é computacionalmente caro, uma vez que quatro cálculos correlacionados com campo aplicado e um na ausência de campo são necessários para cada um dos dois conjuntos de base [111]. Alguns outros procedimentos também foram utilizados para extrapolar polarizabilidade [112, 113], sendo que as extrapolações foram realizadas a um elevado nível de teoria [112, 113], como extrapolações feitas a partir de três conjuntos de base com números cardinais altos ($X = Q, 5$ e 6) [113] e conjuntos duplamente aumentados, d-aug-cc-pVXZ [19]. Um dos objetivos deste trabalho é propor um método de extrapolação dessas propriedades para o limite CBS mais prático do que o proposto por Junqueira e Varandas [111], levando em conta as diferentes taxas de convergência da energia HF e de correlação.

4.4.2 Limite CBS para as Propriedades Elétricas

Como já mencionado acima, os termos da expansão (4.4.2) são definidos como

$$\mu_i = - \left(\frac{\partial E(F_i)}{\partial F_i} \right); \alpha_{ii} = - \left(\frac{\partial^2 E(F_i)}{\partial F_i^2} \right); \beta_{iii} = - \left(\frac{\partial^3 E(F_i)}{\partial F_i^3} \right); \dots, \quad (4.4.4)$$

e, de forma geral, podemos escrever

$$\zeta = - \left(\frac{\partial^\sigma E(F_i)}{\partial F_i^\sigma} \right), \quad (4.4.5)$$

onde $\zeta = \mu_i, \alpha_{ii}, \beta_{iii}, \dots$, e o índice σ , indica a respectiva ordem da derivada referente a cada termo. Se tomarmos a equação (4.4.3), podemos reescrever a equação acima como

$$\zeta = \zeta^{HF} + \zeta^{cor}, \quad (4.4.6)$$

onde

$$\zeta^{HF} = - \left(\frac{\partial^\sigma E^{HF}(F_i)}{\partial F_i^\sigma} \right); \zeta^{cor} = - \left(\frac{\partial^\sigma E^{cor}(F_i)}{\partial F_i^\sigma} \right), \quad (4.4.7)$$

sendo que, ζ^{HF} é a propriedade obtida com o método HF e ζ^{cor} é a contribuição da energia de correlação para essa mesma propriedade. Considerando que as energias HF e de correlação sob a influência de campo elétrico, $(E^{HF}(F_i))$ e $(E^{corr}(F_i))$, convergem para o limite CBS com a mesma taxa que as energias na ausência de campo. É possível usar os métodos tradicionais de extrapolação também para esses casos.

Para obter o limite CBS da energia HF, adotaremos o método de Karton e Martin [45], usado em [111], que pode ser escrito como

$$E_{\infty}^{HF} = E_{X_2}^{HF} + \frac{X_2^{-\kappa}}{X_1^{-\kappa} - X_2^{-\kappa}} (E_{X_2}^{HF} - E_{X_1}^{HF}), \quad (4.4.8)$$

onde, $X_1 = X_2 - 1$ denota o número cardinal do conjunto de base usado, ou seja, $X_1 = 2, 3, 4, 5, \dots$. O índice κ depende do par (X_1, X_2) usado para extrapolar, sendo que para (D, T) $\kappa = 3, 54$, para (T, Q) $\kappa = 5, 34$, para $(Q, 5)$ $\kappa = 8, 74$ e para $(5, 6)$ $\kappa = 9, 43$ [45, 114]. Infelizmente, os resultados obtidos com o par (D, T) não são muito confiáveis [114], entretanto, usaremos esse par numa tentativa de melhorar os resultados em relação aos valores não extrapolados.

Para extrapolar a energia de correlação $E^{corr}(F_i)$, adotaremos os esquemas de dois parâmetros USTE($x - 1, x$) [43] e o X3($X - 1, X$) [32]. De forma geral a energia de correlação CBS desses métodos podem ser escritas como

$$E_{\infty}^{cor} = E_{X_2}^{cor} + \frac{x_2^{-3}}{x_1^{-3} - x_2^{-3}} (E_{X_2}^{cor} - E_{X_1}^{cor}), \quad (4.4.9)$$

onde, no caso do USTE($x - 1, x$), x são os números hierárquicos apresentados na Tabela 4.1 com $x - 1 = x_1 = x_2 - 1$. No caso do esquema X3 [32], x são os números cardinais com $X - 1 = x_1 = x_2 - 1$. Além desses métodos, usaremos o método USTE($X - 1, X$) original, onde a energia no limite CBS assume a forma apresentada na equação (4.2.3). Como observado nas seções anteriores o método USTE($x - 1, x$) produziu os melhores resultados para o conjunto de teste com 106 sistemas, especialmente quando comparado com o método X3. Assim, esperamos uma melhora na precisão dos resultados quando esse método for aplicado para sistemas sob a influência de um campo elétrico externo.

Das equações (4.4.8), (4.4.9) e (4.4.7) podemos escrever

$$\zeta_{CBS}^{HF} = \zeta_{X_2}^{HF} + \frac{X_2^{-\alpha}}{X_1^{-\alpha} - X_2^{-\alpha}} (\zeta_{X_2}^{HF} - \zeta_{X_1}^{HF}) \quad (4.4.10)$$

e

$$\zeta_{CBS}^{cor} = \zeta_{X_2}^{cor} + \frac{x_2^{-3}}{x_1^{-3} - x_2^{-3}} (\zeta_{X_2}^{cor} - \zeta_{X_1}^{cor}). \quad (4.4.11)$$

Usando (4.4.6) temos

$$\zeta_{CBS} = \zeta_{X_2} + \frac{x_2^{-3}}{x_1^{-3} - x_2^{-3}} (\zeta_{X_2} - \zeta_{X_1}) + \left(\frac{X_2^{-\kappa}}{X_1^{-\kappa} - X_2^{-\kappa}} - \frac{x_2^{-3}}{x_1^{-3} - x_2^{-3}} \right) (\zeta_{X_2}^{HF} - \zeta_{X_1}^{HF}), \quad (4.4.12)$$

onde, ζ_{X_1} e ζ_{X_2} são as propriedades calculadas a partir de um método correlacionado com conjuntos de qualidade X_1 e X_2 , e $\zeta_{X_1}^{HF}$ e $\zeta_{X_2}^{HF}$ são as propriedades obtidas através do método HF a partir das mesmas funções de base. De forma análoga, usando a equação (4.2.3), temos que as propriedades no limite CBS para método USTE($X - 1, X$) assumem a forma

$$\zeta_{CBS} = \zeta_{X_2} + B(X) (\zeta_{X_2} - \zeta_{X_1}) + \left(\frac{X_2^{-\kappa}}{X_1^{-\kappa} - X_2^{-\kappa}} - B(X) \right) (\zeta_{X_2}^{HF} - \zeta_{X_1}^{HF}), \quad (4.4.13)$$

onde

$$B(X) = \frac{-[(X_2 + \alpha)^{-3} + c(X_2 + \alpha)^{-5}]}{c[(X_2 + \alpha)^{-5} - (X_1 + \alpha)^{-5}] + (X_2 + \alpha)^{-3} - (X_1 + \alpha)^{-3}}. \quad (4.4.14)$$

Note que a equação (4.4.13) não depende do parâmetro A_5^0 como a equação (4.2.3). Assim, as relações (4.4.12) e (4.4.13) levam cada um dos termos da expansão (4.4.2) para o limite CBS, com as aproximações e erros intrínsecos aos dos correspondentes métodos de extrapolação.

Agora, vamos focar nossas atenções na polarizabilidade, polarizabilidade média e anisotropia, que são definidas respectivamente como

$$\alpha_{ii} = - \left(\frac{\partial^2 E(F_i)}{\partial F_i^2} \right)_0, \quad (4.4.15)$$

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \quad (4.4.16)$$

e

$$\Delta\alpha = \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4.4.17)$$

sendo que, por conveniência, todos os momentos de dipolo serão orientados no sentido positivo do eixo z . Para o caso particular da polarizabilidade média podemos escrever

$$\bar{\alpha}_{CBS} = \bar{\alpha}_{X_2} + \frac{x_2^{-3}}{x_1^{-3} - x_2^{-3}} (\bar{\alpha}_{X_2} - \bar{\alpha}_{X_1}) + \left(\frac{X_2^{-\kappa}}{X_1^{-\kappa} - X_2^{-\kappa}} - \frac{x_2^{-3}}{x_1^{-3} - x_2^{-3}} \right) (\bar{\alpha}_{X_2}^{HF} - \bar{\alpha}_{X_1}^{HF}), \quad (4.4.18)$$

onde no caso do USTE($X - 1, X$) o termo $\frac{x_2^{-3}}{x_1^{-3} - x_2^{-3}}$ deve ser substituído por $B(X)$, como definido em (4.4.14). Para calcular essas propriedades, vamos usar o método numérico de diferença finita, sendo que a fórmula de derivada centrada de três pontos para a componente α_{ii} da polarizabilidade pode ser escrita como

$$\alpha_{ii} = - \left(\frac{E(F_i^{(1)}) - 2E(F_i^{(2)}) + E(F_i^{(3)})}{h^2} \right)_0, \quad (4.4.19)$$

onde $F_i^{(1)} = -h$, $F_i^{(2)} = 0$ e $F_i^{(3)} = h$ são os campos elétricos aplicados na direção $i = x, y$ ou z . A magnitude do campo $F_i = \pm h$ deve ser suficientemente pequena para se obter resultados estáveis, e grande o bastante para facilitar a diferenciação numérica [91]. Dessa forma o valor $h = 0,005$ a.u. será usado.

A partir das relações (4.4.12) e (4.4.13), fica claro que não podemos obter o limite CBS das

propriedades elétricas ignorando o segundo termo dessas equações. Isso seria um erro teórico, pois estaríamos considerando que a energia de correlação e HF convergem para o limite CBS com a mesma taxa. Claro que, para conjuntos de base com números hierárquicos grandes, a diferença entre $\zeta_{ii(X_2)}^{HF}$ e $\zeta_{ii(X_1)}^{HF}$ se torna pequena, de forma que essa aproximação não traria uma diferença numérica significativa. Fica claro também, que o esquema proposto aqui apresenta um custo computacional menor que o proposto por Junqueira e Varandas [111], além de ser mais simples de usar, uma vez que a extrapolação é feita diretamente sobre a propriedade estudada através das equações (4.4.12) e (4.4.13).

4.4.3 Resultados e Discussão

O método desenvolvido acima será aplicado a um conjunto de oito sistemas moleculares formados por elementos de primeira e segunda fila. Sendo que a maioria desses sistemas foram utilizados em outros trabalhos [111, 115], e são relativamente simples de se calcular a polarizabilidade ao nível de teoria $fc\text{-CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVQZ}$. Apesar de cálculos com um nível de teoria mais refinado já terem sido realizados [107–110, 115], nosso objetivo é mostrar uma forma mais eficiente de se obter valores comparáveis aos experimentais. Além disso, o esquema proposto na subseção anterior pode ser aplicado em sistemas onde cálculos com conjuntos do tipo QZ não são viáveis. Todos os cálculos teóricos apresentados foram realizados com o pacote MOLPRO [82] e nas geometrias de equilíbrio experimentais [116].

As Tabelas 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 mostram a polarizabilidade média e a anisotropia obtida a partir dos métodos HF, MP2, CCSD e CCSD(T), sendo que todos os cálculos foram realizados com conjunto aug-cc-pVXZ . Apresentamos também os respectivos valores extrapolados via equações (4.4.10), (4.4.12) e (4.4.13). Por conveniência todos os dados são mostrados com duas casas decimais. Valores das componentes α_{ii} e uma estimativa da incerteza máxima para cada propriedade são mostrados no material suplementar [117] e também no Apêndice II. Uma primeira observação que surge da Tabela 4.5 é que os valores extrapolados $\text{CBS}(D, T)$ a partir da equação (4.4.10) mostraram, na maioria dos casos, resultados mais próximos do valor $\text{HF}/\text{aug-cc-pVQZ}$, melhorando assim o valor $\text{HF}/\text{aug-cc-pVTZ}$.

Tabela 4.5: Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ e anisotropia $\Delta\alpha$ para o nível de teoria HF/aug-cc-pVXZ extrapolada a partir da Eq. 4.4.10.

Molécula	Propriedade	AVDZ ^a	AVTZ ^a	AVQZ ^a	(D, T) ^b	(T, Q) ^b
Li ₂	$\bar{\alpha}$	204,72	203,89	204,20	203,63	204,28
	$\Delta\alpha$	75,84	71,79	70,76	70,52	70,48
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^c$	-16,28	-17,11	-16,80	-17,37	-16,72
HF	$\bar{\alpha}$	4,39	4,75	4,87	4,86	4,90
	$\Delta\alpha$	1,80	1,44	1,32	1,33	1,29
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^c$	-1,21	-0,85	-0,73	-0,74	-0,70
CO	$\bar{\alpha}$	12,11	12,31	12,34	12,38	12,35
	$\Delta\alpha$	3,47	3,27	3,21	3,20	3,19
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^c$	-0,93	-0,73	-0,70	-0,66	-0,69
N ₂	$\bar{\alpha}$	11,30	11,54	11,56	11,61	11,57
	$\Delta\alpha$	5,36	5,24	5,20	5,20	5,19
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^c$	-0,44	-0,20	-0,17	-0,13	-0,17
F ₂	$\bar{\alpha}$	7,94	8,42	8,57	8,57	8,61
	$\Delta\alpha$	9,27	9,09	9,05	9,03	9,04
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^c$	-0,44	0,04	0,19	0,19	0,23
H ₂ O	$\bar{\alpha}$	8,14	8,43	8,51	8,52	8,53
	$\Delta\alpha$	1,49	1,25	1,16	1,18	1,14
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^c$	-1,50	-1,21	-1,13	-1,12	-1,11
CO ₂	$\bar{\alpha}$	15,44	15,80	15,89	15,91	15,92
	$\Delta\alpha$	12,44	11,91	11,77	11,74	11,73
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^c$	-2,06	-1,70	-1,61	-1,59	-1,58
CH ₄	$\bar{\alpha}$	15,93	16,00	16,00	16,02	16,00
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^c$	-0,59	-0,52	-0,52	-0,50	-0,52

^a Valores HF/aug-cc-pVXZ.^b Extrapolação HF via Eq. 4.4.10.^c As diferenças entre os valores calculados e os experimentais são representados por $\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$. Todos os dados experimentais foram tomados a partir da referência [118], exceto para o CH₄ [119].

Tabela 4.6: Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ e anisotropia $\Delta\alpha$ para o nível de teoria MP2/aug-cc-pVXZ.

Molécula	Propriedade	AVDZ ^d	AVTZ ^d	AVQZ ^d	X3 ^a		USTE ^b		USTE ^c	
					(D, T)	(T, Q)	(D, T)	(T, Q)	(d, t)	(t, q)
Li ₂	$\bar{\alpha}$	205,37	205,16	204,59	205,16	204,03	205,42	204,00	205,31	203,95
	$\Delta\alpha$	98,22	92,36	90,08	90,33	88,89	89,58	88,84	89,91	88,77
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-15,63	-15,84	-16,41	-15,84	-16,97	-15,58	-17,00	-15,69	-17,05
HF	$\bar{\alpha}$	4,95	5,41	5,56	5,56	5,61	5,61	5,62	5,59	5,62
	$\Delta\alpha$	1,88	1,38	1,18	1,21	1,09	1,16	1,09	1,17	1,08
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,65	-0,19	-0,04	-0,04	0,01	0,01	0,02	-0,01	0,02
CO	$\bar{\alpha}$	13,16	13,16	13,17	13,14	13,16	13,06	13,16	13,09	13,16
	$\Delta\alpha$	3,71	3,71	3,64	3,73	3,62	3,82	3,62	3,78	3,62
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	0,12	0,12	0,13	0,10	0,12	0,02	0,12	0,05	0,12
N ₂	$\bar{\alpha}$	11,39	11,51	11,51	11,53	11,50	11,48	11,50	11,51	11,50
	$\Delta\alpha$	4,40	4,17	4,14	4,09	4,14	4,04	4,14	4,06	4,14
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,35	-0,23	-0,23	-0,20	-0,24	-0,25	-0,24	-0,23	-0,24
F ₂	$\bar{\alpha}$	7,25	7,87	8,10	8,08	8,20	8,14	8,20	8,11	8,21
	$\Delta\alpha$	5,47	5,14	5,04	5,02	4,99	4,96	4,98	4,99	4,98
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-1,13	-0,51	-0,28	-0,30	-0,18	-0,24	-0,18	-0,27	-0,17
H ₂ O	$\bar{\alpha}$	9,19	9,56	9,66	9,68	9,70	9,72	9,70	9,70	9,70
	$\Delta\alpha$	0,97	0,64	0,50	0,53	0,43	0,50	0,43	0,51	0,43
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,45	-0,09	0,02	0,04	0,05	0,08	0,05	0,06	0,06
CO ₂	$\bar{\alpha}$	17,32	17,71	17,79	17,84	17,81	17,85	17,81	17,84	17,81
	$\Delta\alpha$	15,35	14,67	14,51	14,44	14,46	14,38	14,46	14,41	14,46
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,18	0,21	0,29	0,34	0,31	0,35	0,31	0,34	0,31
CH ₄	$\bar{\alpha}$	16,46	16,53	16,52	16,55	16,51	16,55	16,51	16,55	16,51
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,06	0,01	0,00	0,03	-0,01	0,03	-0,01	0,03	-0,01

^a Extrapolado via equação (4.4.12) com o método X3($X - 1, X$).

^b Extrapolado via equação (4.4.12) com o método USTE($x - 1, x$).

^c Extrapolado via equação (4.4.13).

^d Valores obtidos ao nível de teoria MP2/aug-cc-pVXZ.

^e As diferenças entre os valores calculados e os experimentais são representados por $\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$. Todos os dados experimentais foram tomados a partir da referência [118], exceto para o CH₄ [119].

Tabela 4.7: Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ e anisotropia $\Delta\alpha$ para o nível de teoria CCSD/aug-cc-pVXZ.

Molécula	Propriedade	AVDZ ^d	AVTZ ^d	AVQZ ^d	X3 ^a		USTE ^b		USTE ^c	
					(D, T)	(T, Q)	(D, T)	(T, Q)	(d, t)	(t, q)
Li ₂	$\bar{\alpha}$	215,38	215,08	214,56	215,04	214,04	215,19	214,03	215,11	214,09
	$\Delta\alpha$	144,62	135,03	132,46	131,43	131,05	129,95	131,03	130,78	131,15
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-5,62	-5,92	-6,44	-5,96	-6,96	-5,81	-6,97	-5,89	-6,91
HF	$\bar{\alpha}$	4,86	5,26	5,38	5,39	5,41	5,40	5,41	5,39	5,41
	$\Delta\alpha$	1,89	1,43	1,25	1,28	1,17	1,25	1,17	1,26	1,18
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,74	-0,34	-0,22	-0,21	-0,19	-0,20	-0,19	-0,21	-0,19
CO	$\bar{\alpha}$	12,86	12,95	12,94	12,97	12,92	12,94	12,92	12,95	12,92
	$\Delta\alpha$	4,01	3,72	3,65	3,62	3,62	3,60	3,62	3,61	3,62
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,18	-0,09	-0,10	-0,07	-0,12	-0,10	-0,12	-0,09	-0,12
N ₂	$\bar{\alpha}$	11,54	11,63	11,62	11,64	11,60	11,60	11,60	11,62	11,61
	$\Delta\alpha$	4,75	4,61	4,59	4,56	4,59	4,56	4,59	4,56	4,59
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,19	-0,11	-0,12	-0,10	-0,13	-0,14	-0,13	-0,11	-0,13
F ₂	$\bar{\alpha}$	7,45	8,03	8,22	8,22	8,29	8,25	8,29	8,23	8,29
	$\Delta\alpha$	6,30	6,11	6,07	6,05	6,06	6,05	6,06	6,05	6,06
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,93	-0,35	-0,16	-0,16	-0,09	-0,13	-0,09	-0,15	-0,09
H ₂ O	$\bar{\alpha}$	8,98	9,25	9,30	9,33	9,30	9,33	9,30	9,33	9,30
	$\Delta\alpha$	1,09	0,82	0,71	0,74	0,67	0,73	0,67	0,73	0,68
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,66	-0,40	-0,34	-0,31	-0,34	-0,32	-0,34	-0,31	-0,34
CO ₂	$\bar{\alpha}$	16,91	17,17	17,20	17,24	17,18	17,21	17,18	17,23	17,18
	$\Delta\alpha$	14,75	13,98	13,78	13,71	13,70	13,65	13,70	13,69	13,70
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,59	-0,33	-0,30	-0,26	-0,32	-0,29	-0,32	-0,27	-0,32
CH ₄	$\bar{\alpha}$	16,25	16,30	16,27	16,31	16,25	16,31	16,25	16,31	16,25
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,27	-0,22	-0,25	-0,21	-0,27	-0,21	-0,27	-0,21	-0,27

^a Extrapolado via equação (4.4.12) com o método X3($X - 1, X$).

^b Extrapolado via equação (4.4.12) com o método USTE($x - 1, x$).

^c Extrapolado via equação (4.4.13).

^d Valores obtidos ao nível de teoria CCSD/aug-cc-pVXZ.

^e As diferenças entre os valores calculados e os experimentais são representados por $\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$. Todos os dados experimentais foram tomados a partir da referência [118], exceto para o CH₄ [119].

Tabela 4.8: Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ e anisotropia $\Delta\alpha$ para o nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVXZ.

Molécula	Propriedade	AVDZ ^d	AVTZ ^d	AVQZ ^d	X3 ^a		USTE ^b		USTE ^c	
					(D, T)	(T, Q)	(D, T)	(T, Q)	(d, t)	(t, q)
HF	$\bar{\alpha}$	4,92	5,36	5,49	5,51	5,53	5,53	5,53	5,52	5,53
	$\Delta\alpha$	1,92	1,43	1,24	1,26	1,16	1,23	1,16	1,25	1,16
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,68	-0,24	-0,11	-0,09	-0,07	-0,07	-0,07	-0,08	-0,07
CO	$\bar{\alpha}$	12,97	13,09	13,08	13,11	13,06	13,09	13,06	13,10	13,06
	$\Delta\alpha$	3,96	3,68	3,61	3,58	3,58	3,56	3,58	3,57	5,58
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,07	0,05	0,04	0,07	0,02	0,05	0,02	0,06	0,02
N ₂	$\bar{\alpha}$	11,66	11,76	11,75	11,78	11,73	11,74	11,73	11,76	11,74
	$\Delta\alpha$	4,81	4,62	4,59	4,55	4,59	4,53	4,59	4,54	4,59
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,07	0,02	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
F ₂	$\bar{\alpha}$	7,51	8,11	8,31	8,31	8,39	8,34	8,39	8,32	8,38
	$\Delta\alpha$	6,32	6,02	5,95	5,91	5,92	5,88	5,92	5,90	5,92
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,87	-0,27	-0,07	-0,07	0,01	-0,04	0,01	-0,06	0,00
H ₂ O	$\bar{\alpha}$	9,13	9,45	9,51	9,55	9,52	9,56	9,52	9,56	9,52
	$\Delta\alpha$	1,06	0,75	0,62	0,65	0,58	0,64	0,58	0,65	0,58
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,52	-0,20	-0,13	-0,09	-0,12	-0,08	-0,12	-0,09	-0,12
CO ₂	$\bar{\alpha}$	17,08	17,40	17,45	17,50	17,45	17,48	17,44	17,49	17,45
	$\Delta\alpha$	14,81	14,11	13,92	13,87	13,85	13,83	13,84	13,85	13,85
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,42	-0,10	-0,05	0,00	-0,05	-0,02	-0,06	-0,01	-0,05
CH ₄	$\bar{\alpha}$	16,37	16,43	16,41	16,45	16,40	16,45	16,40	16,45	16,40
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}^e$	-0,15	-0,09	-0,11	-0,07	-0,12	-0,07	-0,12	-0,07	-0,12

^a Extrapolado via equação (4.4.12) com o método X3($X - 1, X$).

^b Extrapolado via equação (4.4.12) com o método USTE($x - 1, x$).

^c Extrapolado via equação (4.4.13).

^d Valores obtidos ao nível de teoria CCSD/aug-cc-pVXZ.

^e As diferenças entre os valores calculados e os experimentais são representados por $\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$. Todos os dados experimentais foram tomados a partir da referência [118], exceto para o CH₄ [119].

As Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 mostram os erros percentuais absolutos para os vários métodos de extrapolação com respeito aos níveis de teoria MP2, CCSD e CCSD(T) em relação aos conjunto aug-cc-pVQZ e seus respectivos valores experimentais [118, 119]. Note que a melhora obtida para todos os métodos de extrapolação com o par $(D, T)/(d, t)$ é considerável, sendo que erros menores que 1% com respeito ao aug-cc-pVQZ foram obtidos. Para o método CCSD(T) o erro com respeito ao experimental é menor que 1,5%. Note também que os desvios ocorridos ao nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são de até aproximadamente 4%. Comparando os resultados para as moléculas HF, CO, N₂, F₂ e H₂O com valores obtidos ao nível CCSD(T)/ $X = \infty$ [115] (extrapolação de três pontos para o limite CBS com $X = Q, 5, 6$) observamos um erro para os pares (d, t) e (t, q) menores que 0,8% e 0,5% respectivamente. Agora comparando os resultados extrapolados CCSD com valores obtidos a partir de métodos de correlação explícita CCSD(R12) e CCSD(F12) [107–110] para as moléculas N₂, CO e HF, notamos um erro médio típico de 0,4% e 0,3% respectivamente para os pares de extrapolação (d, t) e (t, q) . Particularmente para a molécula N₂ o erro com respeito ao CCSD(R12)/A6Z

[108] é, para os dois pares de extrapolação, menor que 0,4% e para o CCSD(R12)/AQZ é de 0,2% [108], sendo que o conjunto de base usado [108] foi d-aug-cc-pVXZ, maior que o utilizado neste trabalho. Dessa forma, o método de extrapolação USTE($x - 1, x$) apresenta resultados competitivos com os métodos de correlação explícita, mais caros computacionalmente. Esperamos que esse comportamento seja mantido em outros casos. Um ponto a ser observado é que, para alguns casos, os pares (T, Q) e (t, q) apresentam erros maiores em relação ao experimental que os encontrados com os pares (D, T) e (d, t) . Entretanto, extrapolar para o limite CBS não significa necessariamente se aproximar do valor experimental, uma vez que o método correlacionado pode ser um ponto chave para esse tipo de propriedade. De fato, nós não levamos em conta os erros intrínsecos dos métodos *ab initio*, mas vale lembrar das incertezas dos valores experimentais, que podem ser grandes em alguns casos. Assim, não é surpreendente que os erros dos valores extrapolados, tendo como referência o aug-cc-pVQZ e o experimental, só são próximos quando um alto nível de teoria é usado, como o CCSD(T). É claro que para uma análise mais profunda é necessário que a geometria de equilíbrio seja obtida para cada nível de teoria usado. Além disso, os cálculos apresentados aqui foram realizados levando em conta apenas a correlação dos elétrons de valência. Cálculos correlacionando todos os elétrons podem ser importante em alguns casos principalmente para o Li_2 . Entretanto, essas aproximações não invalidam as análises e conclusões apresentadas aqui. Porém, para justificar essa hipótese, cálculos com correlação de todos os elétrons foram realizados para a molécula de Li_2 , onde as geometrias de equilíbrio foram obtidas para cada nível de teoria. Esses resultados estão dispostos na Tabela 4.9 e para uma tabela mais detalhada veja o material suplementar [117]. Como podemos notar, os valores seguem o comportamento discutido acima para o caso em que apenas os elétrons de valência foram correlacionados, levando em conta também as incertezas experimentais [118] (ver material suplementar [117] para mais detalhes).

Tabela 4.9: Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ anisotropia $\Delta\alpha$ ao nível MP2, CCSD, e CCSD(T)/aug-cc-pVXZ com todos os elétrons correlacionados para a molécula Li_2 .

Método	Propriedade	AVDZ ^d	AVTZ ^d	AVQZ ^d	X3 ^a		USTE ^b		USTE ^c	
					(D, T)	(T, Q)	(D, T)	(T, Q)	(d, t)	(t, q)
MP2	$\bar{\alpha}$	205,23	204,40	204,71	204,13	205,65	204,08	205,72	204,10	205,83
	$\Delta\alpha$	76,46	72,45	71,42	71,39	71,62	72,14	71,65	71,81	71,71
	$\delta\bar{\alpha}_{\text{calc-exp}}^e$	-15,77	-16,60	-16,29	-16,87	-15,35	-16,92	-15,28	-16,90	-15,17
CCSD	$\bar{\alpha}$	209,99	209,04	207,51	215,46	214,95	215,51	214,95	215,48	214,98
	$\Delta\alpha$	136,63	125,18	121,80	112,36	106,76	114,35	106,69	113,23	107,04
	$\delta\bar{\alpha}_{\text{calc-exp}}^e$	-11,01	-11,96	-13,49	-5,54	-6,05	-5,49	-6,05	-5,52	-6,02
CCSD(T)	$\bar{\alpha}$	209,73	209,08	207,70	215,44	215,51	214,72	215,51	215,12	215,52
	$\Delta\alpha$	136,46	126,28	123,62	112,67	108,70	112,26	108,65	112,49	108,96
	$\delta\bar{\alpha}_{\text{calc-exp}}^e$	-11,27	-11,92	-13,30	-5,56	-5,49	-6,28	-5,49	-5,88	-5,48

^a Extrapolado via equação (4.4.12) com o método X3($X - 1, X$).

^b Extrapolado via equação (4.4.12) com o método USTE($x - 1, x$).

^c Extrapolado via equação (4.4.13).

^d Valores obtidos ao nível de teoria CCSD/aug-cc-pVXZ.

^e As diferenças entre os valores calculados e os experimentais são representados por $\delta\bar{\alpha}_{\text{calc-exp}}$. Todos os dados experimentais foram tomados a partir da referência [118], exceto para o CH_4 [119].

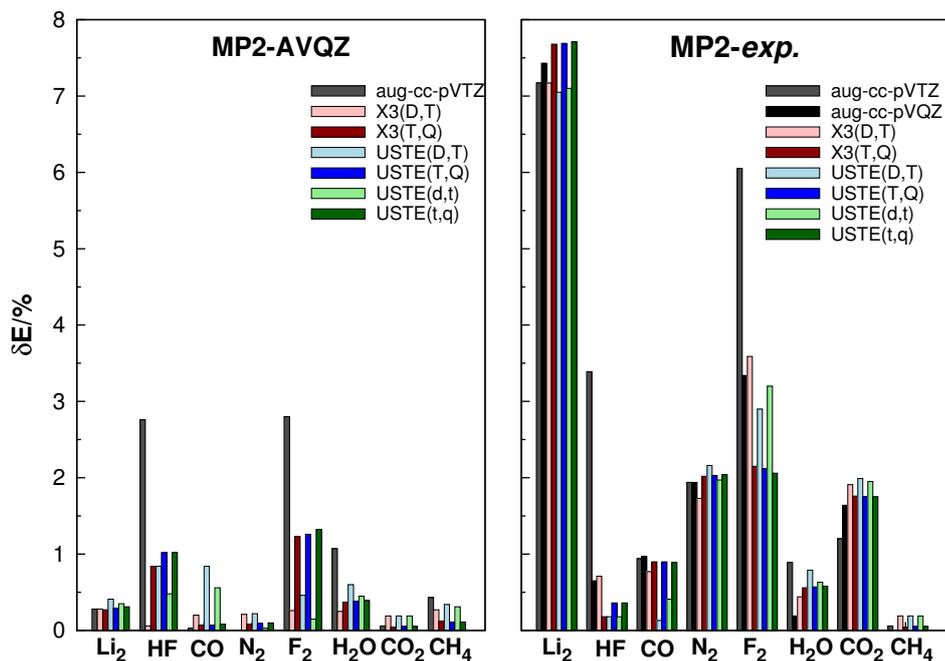


Figura 4.10: Erro percentual absoluto da polarizabilidade média para os vários métodos de extrapolação com respeito aos dados MP2/aug-cc-pVQZ e seus respectivos valores experimentais.

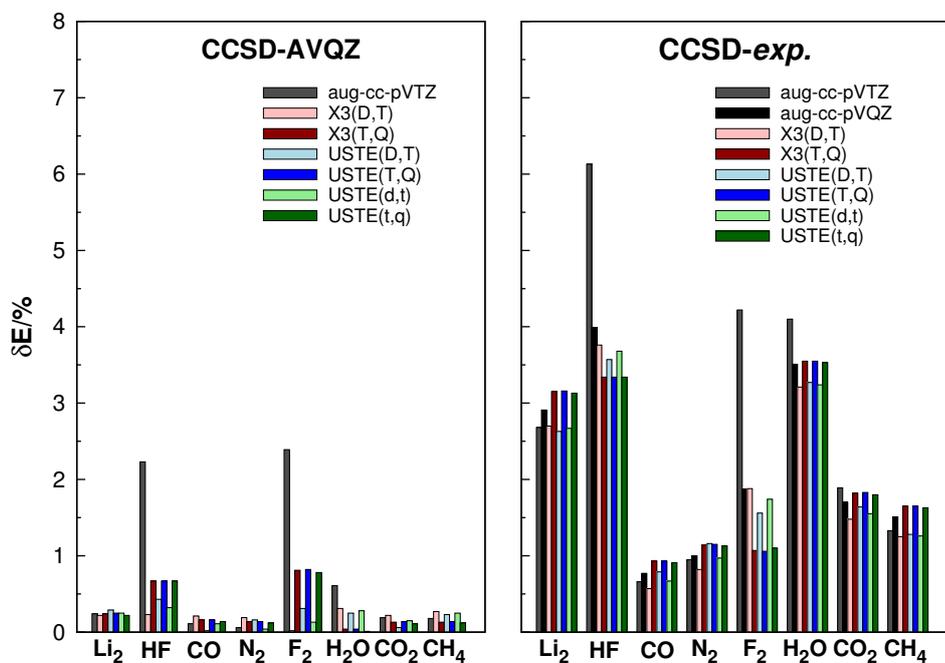


Figura 4.11: Erro percentual absoluto da polarizabilidade média para os vários métodos de extrapolação com respeito aos dados CCSD/aug-cc-pVQZ e seus respectivos valores experimentais.

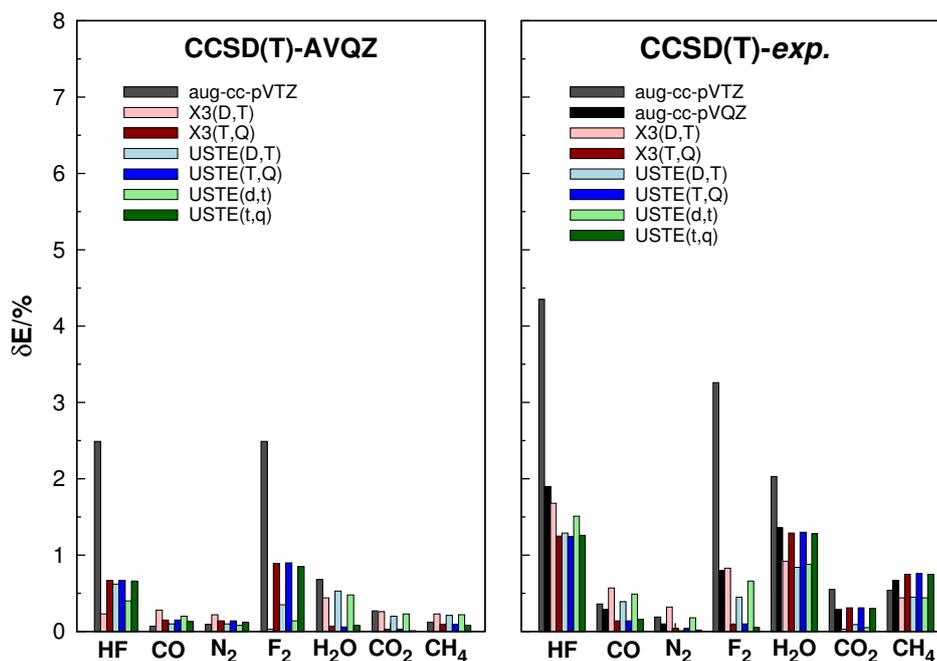


Figura 4.12: Erro percentual absoluto da polarizabilidade média para os vários métodos de extrapolação com respeito aos dados CCSD/avg-cc-pVQZ e seus respectivos valores experimentais.

A Figura 4.13 mostra a polarizabilidade média e a anisotropia versus a distância internuclear para o estado fundamental da molécula F_2 . É notável que o comportamento da extrapolação para o limite CBS na geometria de equilíbrio é essencialmente mantido para todas as distâncias internucleares estudadas aqui. Esse comportamento também é observado para os métodos $USTE(X-1, X)$ e $X3(X-1, X)$.

Um fato conhecido é que a dependência da polarizabilidade no entorno da separação internuclear de equilíbrio é um elemento chave em espectroscopia Raman [120]. Dessa forma, mostramos na Tabela 4.10 os valores dos gradientes da polarizabilidade média, $\left(\frac{d\alpha}{dR}\right)_{R_e}$, e da anisotropia, $\left(\frac{d\Delta\alpha}{dR}\right)_{R_e}$. Note que todas as extrapolações $(D, T)/(d, t)$ produziram resultados próximos dos obtidos através do conjunto avg-cc-pVQZ, sendo que todos os valores extrapolados estão mais próximos que o obtido por Maroulis [100] através de um conjunto desenvolvido especificamente para calcular essas propriedades.

Neste trabalho usamos a aproximação de campo finito para calcular as propriedades elétricas, o que requer o uso de métodos de diferenciação numérica da energia com respeito ao campo externo. Essa metodologia tem um custo computacional alto e pode levar à perda de precisão quando derivadas de altas ordens são necessárias [121–123]. Um procedimento alternativo é o CC-LR (*coupled-cluster-linear-response*, CC-LR) [121–124]. Esse método requer somente um cálculo das amplitudes de *cluster* e da energia de correlação na ausência de campo externo, seguido de uma solução recursiva de um sistema linear de equações para correções das primeiras e mais altas ordens das amplitudes de *cluster*, descrevendo assim a resposta do sistema ao campo externo aplicado [121]. Dessa forma, as instabilidades decorrentes da

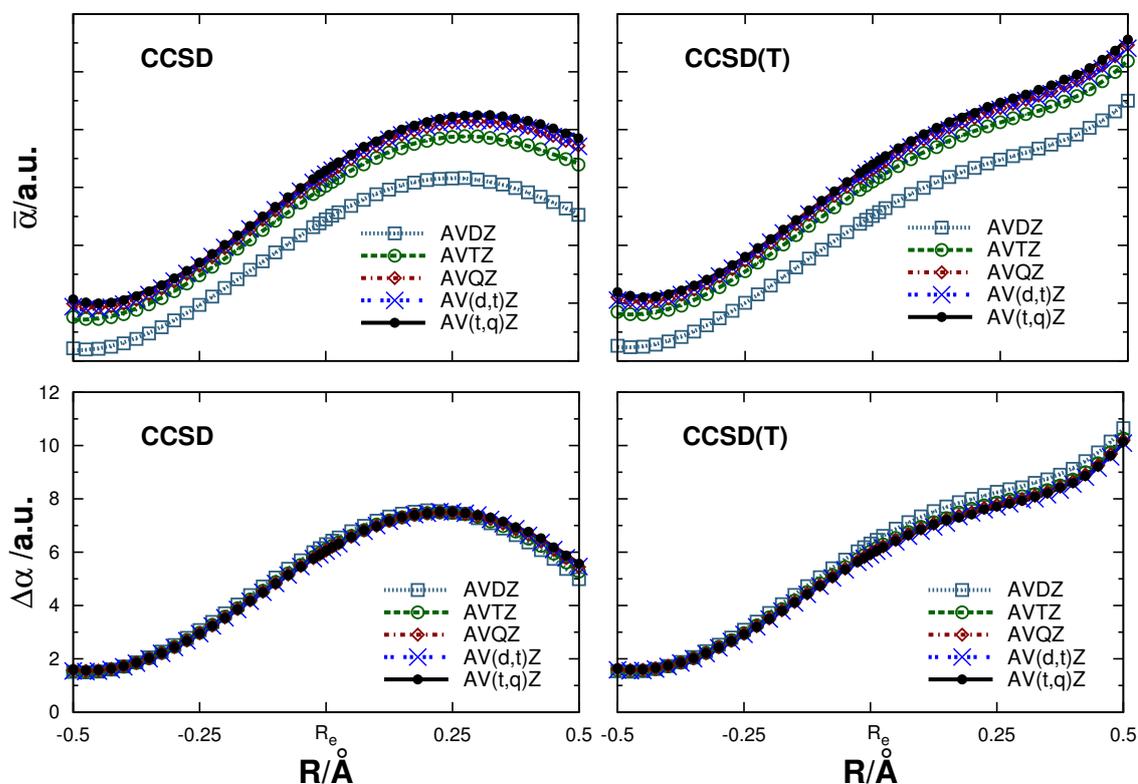


Figura 4.13: Polarizabilidade média e anisotropia versus a distância internuclear para o estado fundamental da molécula F_2 . $R_e = 1.412$ é a distância de equilíbrio [116].

Tabela 4.10: Gradientes da polarizabilidade média e da anisotropia para a molécula de F_2 na distância de equilíbrio.

Base/Método	CCSD		CCSD(T)	
	$\left(\frac{d\alpha}{dR}\right)_{R_e}$	$\left(\frac{d\Delta\alpha}{dR}\right)_{R_e}$	$\left(\frac{d\alpha}{dR}\right)_{R_e}$	$\left(\frac{d\Delta\alpha}{dR}\right)_{R_e}$
<i>ADZP</i>	2,82	6,12	2,77	5,89
<i>ATZP</i>	2,92	5,85	2,96	5,78
<i>AQZP</i>	3,03	5,89	3,07	5,74
<i>X3(D, T)</i>	2,96	5,71	3,04	5,76
<i>X3(T, Q)</i>	3,10	5,95	3,15	5,76
<i>USTE(D, T)</i>	2,99	5,68	3,09	5,76
<i>USTE(T, Q)</i>	3,11	5,95	3,15	5,76
<i>USTE(d, t)</i>	2,92	5,73	3,04	5,75
<i>USTE(t, q)</i>	3,07	5,93	3,09	5,71
<i>[9s6p4d1f]^a</i>	2,94	5,31	3,11	5,57

^a A partir dos dados de Maroulis [100].

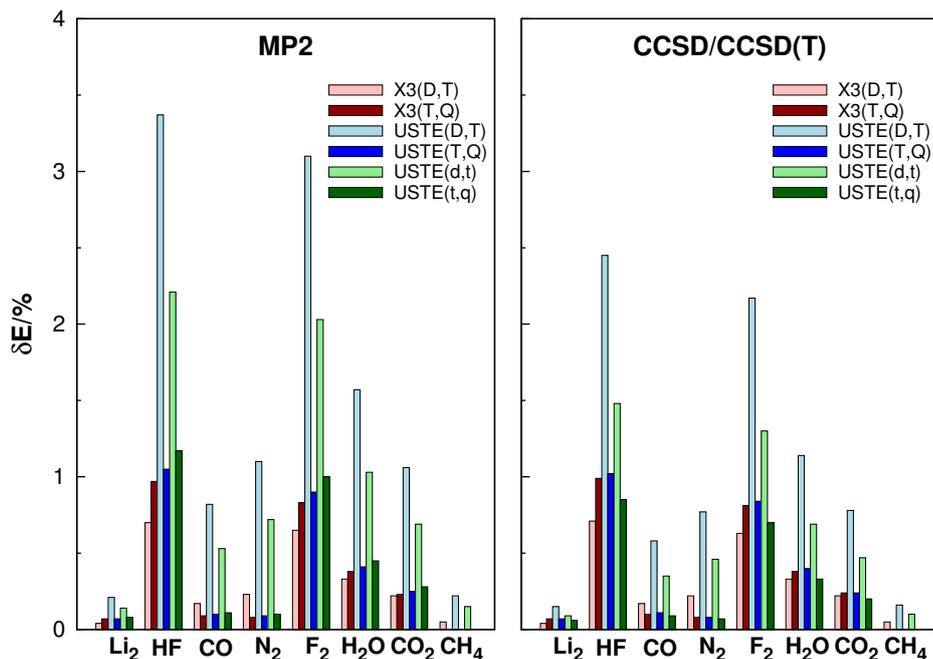


Figura 4.14: Erro percentual absoluto relativo cometido ao extrapolar a polarizabilidade média para o limite CBS ignorando o segundo termo das equações (4.4.12) e (4.4.13).

derivação numérica desaparecem e o tempo computacional diminui [121–123]. O método CC-LR é altamente recomendado para cálculos das propriedades que envolvem uma derivada de alta ordem e em geometrias muito afastada da sua posição de equilíbrio [122]. Como as extrapolações a partir das equações 4.4.12 e 4.4.13 são feitas diretamente sobre as propriedades, os resultados obtidos através do método CC-LR podem ser extrapolados para o limite CBS a partir dessas mesmas equações.

Uma observação final é que as propriedades tensoriais têm sido extrapoladas [125] a partir de leis estabelecidas para a energia de correlação. No caso da polarizabilidade, mostramos que isso seria correto somente se a extrapolação para o limite CBS das energias HF e de correlação eletrônica seguissem a mesma regra. Nesse caso o segundo termo na equação (4.4.12) se anularia, e a polarizabilidade seria extrapolada para o limite CBS como se fosse a energia de correlação. Como esse não é o caso, um erro surge quando tal aproximação é feita, podendo atingir um pequeno percentual, como mostrado na Figura (4.14). Esses erros são maiores para o USTE($x - 1, x$) e USTE($X - 1, X$) do que para o X3($X - 1, X$) e isso pode ser atribuído ao fato de que as leis de extrapolação da energia HF são relativamente mais próximas às do X3. Note que apesar do erro cometido ser aparentemente pequeno ele pode se tornar grande quando o objetivo é comparar resultados teóricos com dados experimentais.

Capítulo 5

O Esquema USPE

5.1 Introdução

Como visto acima, para usar a maioria dos métodos de extrapolação para o limite CBS é necessário pelo menos dois conjuntos de base de hierarquias diferentes [31–33, 35, 37, 39–43], o que traz um acréscimo no custo computacional principalmente para conjuntos grandes, sendo que em muitos casos inviabiliza o seu uso. Sendo assim, por mais precisos que sejam os esquemas de dois parâmetros, seria muito importante buscar um método onde a extrapolação pudesse ser realizada apenas com um parâmetro, ou seja, um único conjunto de base seria o suficiente para extrapolar para o limite CBS. Nesse sentido, Varandas [35] propôs uma regra simples de extrapolação usando um único parâmetro, que será denotada por $V2000(X)$. Essa regra, que surge como parte do processo de construção de um método de extrapolação de dois parâmetros [35], é escrita da seguinte forma

$$\frac{E_X^{cor}}{E_\infty^{cor}} = 1 + A_3 X^{-3}, \quad (5.1.1)$$

onde, $A_3 = -2,4$ foi determinado através de mínimos quadrados para um conjunto de 33 dados de energia de correlação, obtidos com os métodos MP2, CCSD e CCSD(T) para 20 sistemas moleculares e um átomo [35]. Embora sempre haja um ganho em usar a equação (5.1.1), ou seja, E_∞^{cor} sempre está mais perto do limite CBS que E_X^{cor} , ela apresenta erros consideráveis para números cardinais baixos quando comparada com a extrapolação de dois parâmetros com o par (5,6) [35]. A origem desses erros está diretamente ligada ao fato de que essa equação é muito rígida, no sentido de que não há nada que caracterize (particularize) o sistema estudado, nem o método correlacionado usado. Dessa forma, nosso objetivo aqui é propor um esquema de extrapolação de um parâmetro que apresente resultados precisos de energia de correlação eletrônica para sistemas moleculares, quando comparado com esquemas de dois parâmetros.

5.2 O Modelo

Para tentar contornar as limitações do esquema proposto por Varandas [35] vamos tomar a equação (4.2.6). Como vimos anteriormente, os números hierárquicos x levam em conta não somente o número de funções de cada conjunto de base, mas descrevem também o comportamento da energia de correlação quando se avança na hierarquia do conjunto de base em cada método correlacionado [43]. Ao utilizar os novos números hierárquicos, esperamos obter um comportamento mais homogêneo entre os resultados das extrapolações entre diferentes valores de x , além de encontrar valores mais precisos para o limite CBS. Entretanto, para que o limite CBS possa ser obtido a partir de um único conjunto de base, é necessário determinar o parâmetro A na equação (4.2.6), que no método $USTE(x-1, x)$ era determinado através de um sistema de duas equações. Buscar um valor médio de A para um determinado conjunto de moléculas não traria melhorias significativas em relação ao esquema $V2000(X)$, uma vez que o valor desse parâmetro varia de forma significativa entre diferentes sistemas (ver material suplementar [126] ou Apêndice III). Sendo assim, o objetivo é tornar esse parâmetro dependente de uma propriedade do sistema estudado, de forma que a equação (4.2.6) carregue uma característica de cada sistema, tornando o esquema mais flexível. Além disso, essa propriedade não deve trazer cálculos adicionais, ou seja, deve ser algo que surja naturalmente dos cálculos da energia de correlação. Nesse sentido, vamos fazer com que o parâmetro A seja uma função da energia total de cada sistema, $A = A(E_X^{tot})$, onde E_X^{tot} é a energia total obtida com um conjunto de qualidade X -zeta. Portanto, a equação (4.2.6) assume a seguinte forma

$$E_\infty^{cor} = E_X^{cor} + \frac{A(E_X^{tot})}{x^3}. \quad (5.2.1)$$

Para enxergar como A se comporta em relação à E_X^{tot} , tomaremos a energia de correlação no limite CBS (E_∞^{cor}) como sendo a energia extrapolada $USTE(5, 6)$ [39], uma vez que esse valor está próximo do limite CBS, e gostaríamos que esse novo método imitasse esse comportamento. É claro que com $E_\infty^{cor} = E_{USTE(5,6)}^{cor}$, podemos calcular o valor do parâmetro A em cada sistema e cada conjunto de base, e com isso, determinar o seu comportamento em relação à energia total para um conjunto de moléculas. Os conjuntos de base usados aqui serão o cc-pVXZ e aug-cc-pVXZ de Dunning e colaboradores, e os sistemas moleculares serão os mesmos 18 usados para determinar os números hierárquicos x no capítulo anterior. A Figura 5.1 ilustra o comportamento do parâmetro A para cada método correlacionado estudado, e podemos observar uma relação quase linear em todos os casos. Isso pode ser explicado pelo fato de que A deve ter unidade apropriada (deve representar uma energia, uma vez que x é adimensional) e cresce de forma aproximada com o número de elétrons. Apesar da carga nuclear poder mascarar esse comportamento para sistemas com um número similar de elétrons, podemos esperar algum efeito de balanceamento que, ao menos para sistemas moleculares formados por átomos de H até Ne, justificando a seguinte relação

$$A(E_X^{tot}) = aE_X^{tot}, \quad (5.2.2)$$

Tabela 5.1: Valor médio do parâmetro a para cada método correlacionado.

	MP2	CCSD	CCSD(T)
$a^{a)}$	0,0111	0,0073	0,0078
$a^{aug\ b)}$	0,0094	0,0061	0,0065

^{a)}Para o conjunto cc-pVXZ.

^{b)}Para o conjunto aug-cc-pVXZ.

onde a é o coeficiente angular de cada reta ajustado para os 18 sistemas. Poderíamos pensar em escrever essa relação acima de uma forma mais geral, como $A(E_X^{tot}) = b + aE_X^{tot}$, entretanto gostaríamos que A fosse nulo na origem e, além disso, a relação (5.2.2) descreve bem o comportamento de A com a energia total, como visto na Figura 5.1. É notável que para cada método correlacionado, as retas são relativamente próximas, independente do valor x , assim não há diferença significativa entre os valores dos seus coeficientes angulares. Dessa forma, para fazer a extrapolação, adotaremos o valor médio desse parâmetro, que é mostrado na Tabela 5.1 (os valores para cada x podem ser encontrados no material suplementar [126] ou no Apêndice III). Assim, a extrapolação para o limite CBS será então realizada a partir da seguinte equação

$$E_\infty^{cor} = E_X^{cor} + \frac{aE_X^{tot}}{x^3}, \quad (5.2.3)$$

onde, a é a constante que caracteriza o método correlacionado e o conjunto de base usado (Tabela 5.1), E_X^{tot} é a energia total do sistema calculada com o mesmo conjunto de base usado para obter a energia de correlação E_X^{cor} , x são os números hierárquicos propostos em [43] e, E_∞^{cor} é a energia de correlação no limite CBS. É claro que o acréscimo da energia total não trará cálculos adicionais, pela própria definição de energia de correlação, tornando possível a extrapolação para o limite CBS com um único cálculo correlacionado. Para facilitar, vamos denominar esse método de USPE(x) (*Unified Single Parameter Extrapolation*, USPE). Um ponto óbvio é que, com a relação (5.2.2), a equação (5.2.3) fica restrita a sistemas correlacionados onde E_X^{cor} seja diferente de zero, uma vez que em sistemas onde $E_X^{cor} = 0$ ainda teríamos uma energia de correlação ($E_\infty^{cor} \neq 0$), o que não é correto. Apesar do método USPE(x) carecer de uma forte justificativa física, os resultados reportados na próxima seção mostram que esse método pode produzir resultados mais precisos que a maioria dos métodos de dois parâmetros reportados na literatura.

A Tabela 5.2 mostra a estatística dos valores extrapolados através do USPE(x) e USTE($x-1, x$) [43] para os 18 sistemas usados para determinar o coeficiente angular médio para cada método. Os valores usados como referência foram os extrapolados ao nível USTE(5, 6)/cc-pVXZ. Note que em todos os casos a extrapolação USPE(d) mostrou um resultado modesto quando comparado ao USTE(d, t), entretanto os resultados obtidos pelo USPE(t) são melhores que os encontrados com o USTE(d, t) em todos os casos, sendo que com um custo computacional menor. Além disso os valores extrapolados USPE(x) com $x = q, p$ e h são bem próximos aos calculados com o USTE($x-1, x$).

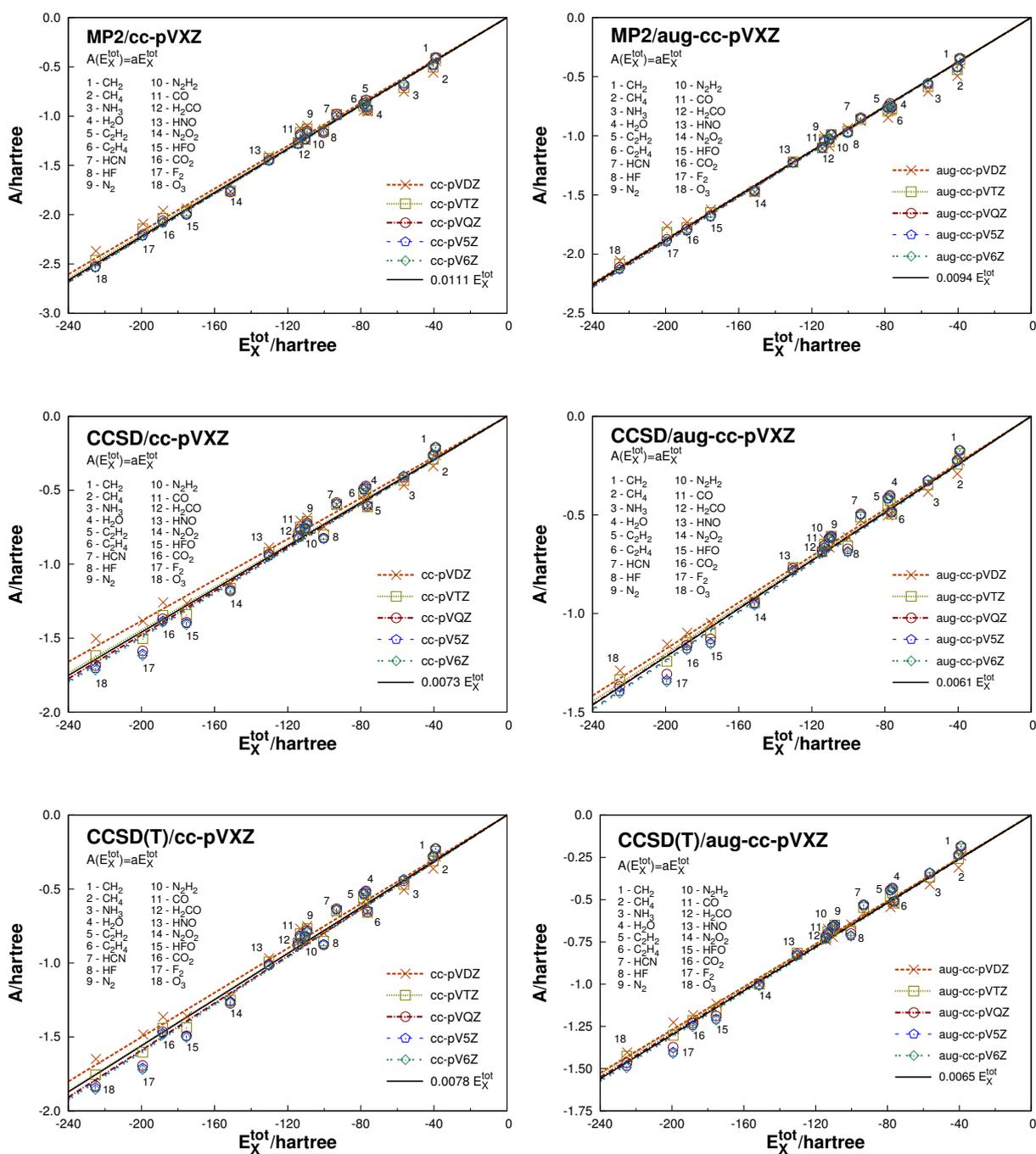


Figura 5.1: Dependência do parâmetro A com a energia total para os métodos MP2, CCSD e CCSD(T) para os conjuntos cc-pVXZ e aug-cc-pVXZ.

Tabela 5.2: Desvios absolutos médios (em kcal mol⁻¹ e %) obtidos a partir das extrapolações dos 18 sistemas usados na calibração dos números hierárquicos x . Todos os valores usados como referência para a estatística foram os extrapolados ao nível de teoria USTE(5,6)/cc-pVXZ. Por uma questão de visualização, os os resultados USTE($x - 1, x$) foram repetidos nesta tabela.

	cc-pVXZ		aug-cc-pVXZ	
	MAD ^{a)}	% ^{b)}	MAD ^{a)}	% ^{b)}
MP2				
USTE(d, t)	1,37	0,55	1,17	0,54
USTE(t, q)	0,45	0,17	0,36	0,15
USTE(q, p)	0,14	0,06	0,05	0,02
USTE(p, h)	0,01	0,00	0,04	0,01
USPE(d)	4,62	1,85	3,44	1,51
USPE(t)	1,19	0,51	0,80	0,36
USPE(q)	0,44	0,19	0,27	0,13
USPE(p)	0,19	0,08	0,14	0,07
USPE(h)	0,11	0,05	0,09	0,04
CCSD				
USTE(d, t)	2,14	0,79	1,62	0,67
USTE(t, q)	0,54	0,20	0,42	0,16
USTE(q, p)	0,09	0,03	0,20	0,07
USTE(p, h)	0,03	0,01	0,12	0,04
USPE(d)	5,29	2,00	2,91	1,13
USPE(t)	1,57	0,66	0,98	0,42
USPE(q)	0,79	0,33	0,55	0,23
USPE(p)	0,37	0,15	0,30	0,12
USPE(h)	0,21	0,09	0,20	0,07
CCSD(T)				
USTE(d, t)	2,11	0,77	1,60	0,67
USTE(t, q)	0,58	0,21	0,46	0,16
USTE(q, q)	0,08	0,03	0,20	0,06
USTE(p, h)	0,04	0,01	0,15	0,05
USPE(d)	4,82	1,80	2,77	1,07
USPE(t)	1,55	0,64	0,91	0,38
USPE(q)	0,83	0,33	0,54	0,22
USPE(p)	0,39	0,15	0,30	0,11
USPE(h)	0,22	0,09	0,20	0,07

^{a)} Desvio absoluto médio.

^{b)} Desvio percentual médio.

A Figura 5.2 mostra o comportamento do método $USPE(x)$ quando avançamos na hierarquia da base. Claramente observamos uma melhora progressiva significativa com o aumento do conjunto de base. Além disso, os erros estão acima e abaixo da linha de referência, o que está de acordo com a Figura 5.1, onde o comportamento de A em relação a E_X^{tot} não é exatamente linear.

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 Energia de Correlação

Para entender o comportamento do método $USPE(x)$ em sistemas diferentes dos que os usados para determinar os seus parâmetros, extrapolaremos as energias de correlação dos 106 sistemas usados no capítulo anterior. A Tabela 5.3 mostra a análise estatística para os valores extrapolados obtidos com os métodos MP2 e CCSD e conjunto cc-pVXZ para os 106 sistemas moleculares considerados aqui. A Figura 5.3 ilustra os RMSD obtidos com os diferentes métodos de extrapolação considerados neste trabalho. Também apresentamos os resultados CCSD(F12) obtidos por Klopper e colaboradores [85] com o conjunto def2-QZVPP [86] e os desvios obtidos a partir dos resultados MP2(F12)/aug-cc-pV6Z de Bischoff e colaboradores [127] sendo que o conjunto aug-cc-pV6Z é não contraído (veja o trabalho original para mais detalhes). O fato mais notável é que os resultados obtidos com o $USPE(t)$ são melhores do que todos os métodos de extrapolação de dois parâmetros com par $(d, t)/(D, T)$, enquanto que para os outros casos ($X > T$) os resultados são próximos aos obtidos com os pares $(x - 1, x)$ e $(X - 1, X)$. Outro ponto a ser destacado é que o $USPE(q)$ apresentou resultados melhores que os calculados ao nível, computacionalmente mais caro, CCSD(F12)/def2-QZVPP de Klopper e colaboradores [85]. Quando comparados com os resultados CCSD-F12b/3C(FIX) de Hill e colaboradores [128] para as moléculas de N_2 , CH_2 , H_2O , CO , HF e F_2 temos valores típicos de desvios relativos por volta de $-0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o $USPE(x)$ com $x = t, q, p$ e h . De forma geral esse comportamento também é observado para os métodos $USTE(x-1, x)$ e $USTE(X-1, X)$, onde para a maioria dos casos, os valores extrapolados estão abaixo dos obtidos através do método CCSD-F12b/3C(FIX) [128]. Como esperado, os resultados encontrados com o $USPE(x)$ são muito melhores que os extrapolados a partir do método de um parâmetro $V2000(X)$. Apesar dos valores $USPE(d)$ apresentarem desvios significativos, eles são menores que os encontrados com o $USTE(D, T)$ e $X3(D, T)$ para o método MP2, e menores que o $X3(D, T)$ para o método CCSD. Outro ponto se refere aos valores MP2(F12) [127], que de forma geral estão abaixo dos valores extrapolados (ver Tabela 5.3), em contraste com o observado para o método CCSD-F12b/3C(FIX), como já comentado. Esse comportamento também é ilustrado na Tabela 5.4, onde uma análise estatística por elétron de valência em relação aos dados MP2(F12)/aug-cc-pV6Z de Bischoff e colaboradores [127] é apresentada. O fato mais importante é que o desvio relativo médio mostra valores típicos de $0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ por elétron de valência, indicando que o método $USPE(x)$ pode ser calibrado para chegar aos valores MP2(F12)/aug-cc-pV6Z [127]. Uma forma de fazer isso seria tomar como

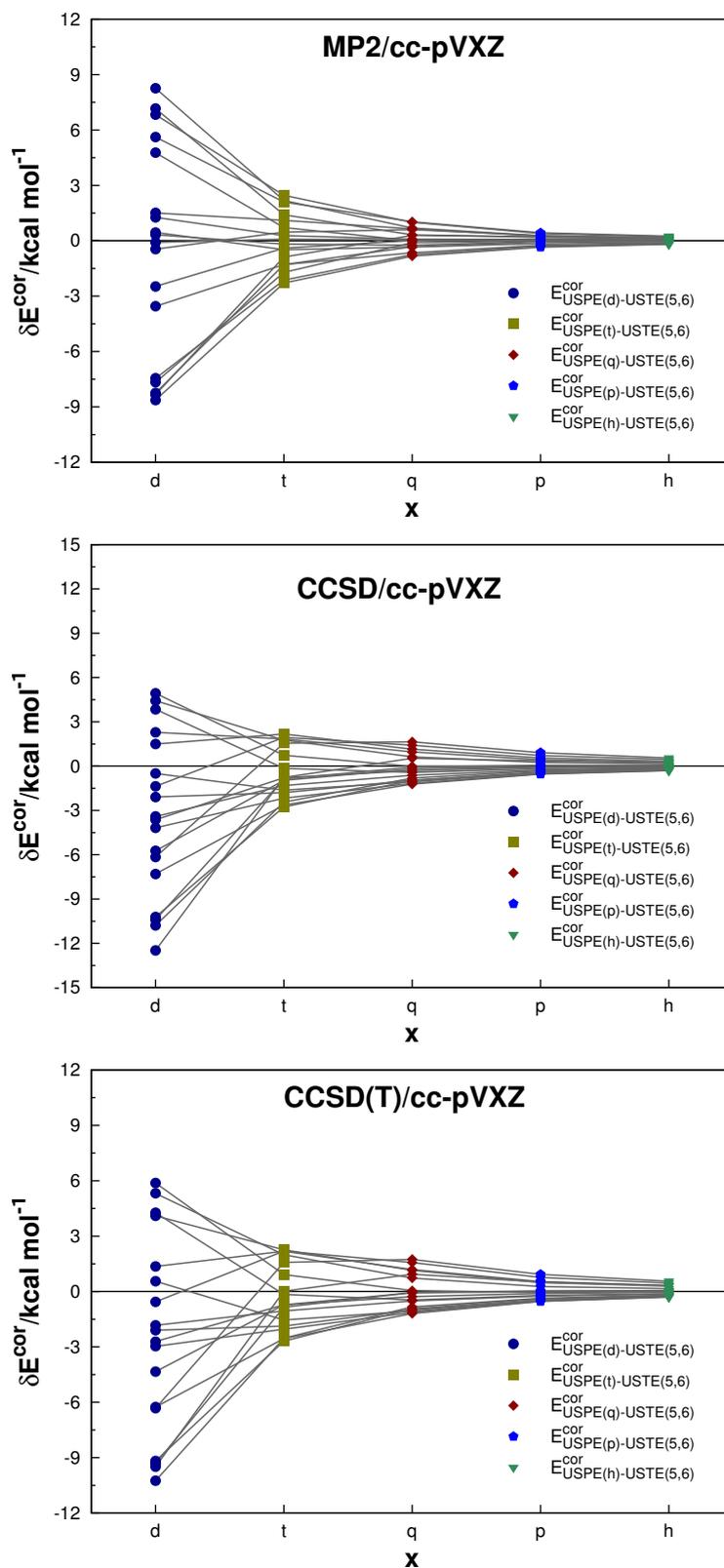


Figura 5.2: Desvio relativo obtidos a partir dos valores de energia de correlação extrapolados a partir do USPE(x) com os métodos MP2, CCSD e CCSD(T) e conjunto de base cc-pVXZ. Os valores de referência foram obtidos ao nível USTE(5,6)/cc-pVXZ para cada método correlacionado.

limite CBS na equação (5.2.3) os valores MP2(F12) e usar a metodologia apresentada aqui para obter o novo parâmetro a . Vale chamar a atenção para o fato de que o método USPE(x) só é válido para sistemas moleculares formados por átomos de H até Ne. Isso acontece porque a relação linear entre A e E_X^{tot} , da forma como está, não é mais válida.

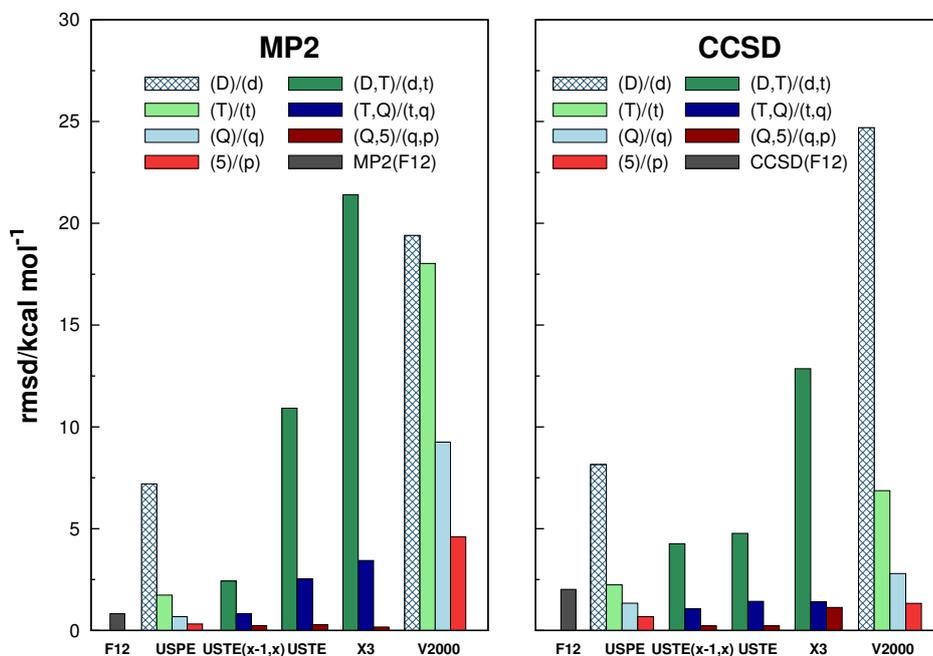


Figura 5.3: RMSD das energias de correlação extrapoladas para os 106 sistemas de teste obtidas com os métodos MP2 e CCSD e conjunto cc-pVXZ. Todos os dados de referência foram obtidos ao nível USTE(5,6)/cc-pVXZ. Para uma melhor visualização dos desvios, os dados obtidos a partir do USTE($x-1, x$), USTE original e do X3 encontrados no capítulo anterior foram repetidos aqui.

Tabela 5.3: Análise estatística das energias de correlação MP2 e CCSD dos 106 sistemas considerados no capítulo anterior. Todos os valores usados como referência foram calculados ao nível de teoria USTE(5, 6)/cc-pVXZ. Os valores extrapolados com o método USTE($x - 1, x$) apresentados no capítulo anterior foram repeditos aqui para uma melhor visualização dos resultados.

	$N < 0,50^a$	$N < 1,00^b$	$N < 2,00^c$	MAD ^d	RMSD ^e	MRD ^f	Max. D. ^g
MP2							
MP2(F12) ^h	31	83	105	0,73	0,83	-0,73	2,02
USTE(d, t)	23	37	68	1,86	2,43	0,71	7,65
USTE(t, q)	56	86	102	0,61	0,83	0,23	2,58
USTE(q, p)	103	106	106	0,20	0,24	0,18	0,65
USTE(p, h)	106	106	106	0,02	0,03	0,02	0,07
V2000(D)	1	3	7	14,92	19,41	-0,69	65,06
V2000(T)	1	2	2	14,62	18,03	14,61	53,13
V2000(Q)	2	2	8	7,57	9,25	7,57	26,65
V2000(5)	2	8	31	3,78	4,61	3,78	13,38
V2000(6)	8	29	61	2,06	2,53	2,06	7,40
USPE(d)	11	15	23	5,81	7,20	-1,16	17,11
USPE(t)	21	42	81	1,39	1,74	-0,09	5,72
USPE(q)	52	97	104	0,53	0,68	0,08	2,83
USPE(p)	98	105	106	0,26	0,32	0,13	1,12
USPE(h)	104	106	106	0,15	0,19	0,08	0,62
CCSD							
CCSD(F12) ⁱ	3	19	72	1,77	2,02	1,77	4,91
USTE(d, t)	15	24	46	3,09	4,26	2,04	13,58
USTE(t, q)	49	81	97	0,76	1,06	0,32	3,39
USTE(q, p)	103	106	106	0,18	0,23	0,17	0,75
USTE(p, h)	106	106	106	0,06	0,08	0,06	0,21
V2000(D)	1	2	6	24,70	28,77	-20,69	70,24
V2000(T)	5	9	21	6,87	9,60	3,52	35,10
V2000(Q)	18	28	51	2,80	3,84	0,63	13,67
V2000(5)	26	53	79	1,33	1,72	-0,19	5,69
V2000(6)	42	75	102	0,76	0,97	-0,20	3,04
USPE(d)	2	3	16	6,69	8,15	-5,28	25,35
USPE(t)	16	40	68	1,74	2,24	-0,56	8,95
USPE(q)	33	61	93	1,03	1,34	-0,04	4,04
USPE(p)	63	94	105	0,52	0,68	0,07	2,29
USPE(h)	88	103	106	0,30	0,40	0,07	1,38

^a Números de sistema com desvio absoluto menores que 0,50 kcal mol⁻¹.

^b Números de sistema com desvio absoluto menores que 1,00 kcal mol⁻¹.

^c Números de sistema com desvio absoluto menores que 2,00 kcal mol⁻¹.

^d Desvio absoluto médio.

^e Desvio quadrado médio.

^f Desvio relativo médio.

^g Máximo desvio absoluto.

^h Dados MP2(F12)/aug-cc-pV6Z [127].

ⁱ Dados de Klopper CCSD(F12)/def2-QZVPP [85].

Tabela 5.4: Análise estatística dos erros por elétron de valência (em kJ mol⁻¹) das energias extrapoladas bem como as explicitamente correlacionadas MP2(F12). Os valores de referência MP2(F12)/aug-cc-pV6Z foram retirados do artigo [127] para os 106 sistemas considerados neste trabalho.

Método	RMD ^{a)}	MAD ^{b)}	RMSD ^{c)}	Max. D. ^{d)}
USTE				
(<i>d, t</i>)	0,25	0,52	0,62	1,19
(<i>t, q</i>)	0,20	0,24	0,29	0,64
(<i>q, p</i>)	0,20	0,20	0,21	0,41
(<i>p, h</i>)	0,17	0,17	0,18	0,40
USPE				
(<i>d</i>)	0,14	1,43	1,87	8,57
(<i>t</i>)	0,20	0,37	0,52	2,67
(<i>q</i>)	0,19	0,22	0,28	1,17
(<i>p</i>)	0,20	0,20	0,22	0,61
(<i>h</i>)	0,19	0,19	0,20	0,42
F12 ^{e)}				
cc-pVDZ-F12 ^{f)}	0,97	0,97	1,00	1,75
cc-pVTZ-F12 ^{f)}	0,26	0,26	0,27	0,41
cc-pVQZ-F12 ^{f)}	0,07	0,07	0,07	0,10
aug-cc-pVDZ ^{g)}	1,71	1,71	1,73	2,19
aug-cc-pVTZ ^{g)}	0,63	0,63	0,65	1,02
aug-cc-pVQZ ^{g)}	0,23	0,23	0,24	0,40
aug-cc-pV5Z ^{g)}	0,09	0,09	0,09	0,17
def2-TZVPP ^{h)}	1,15	1,15	1,19	2,00
def2-QZVPP ^{h)}	0,44	0,44	0,47	0,79

^{a)} Desvio relativo médio.

^{b)} Desvio absoluto médio.

^{c)} Desvio quadrado médio.

^{d)} Desvio absoluto máximo.

^{e)} Valores MP2(F12) retirados da referência [127] a partir de vários conjuntos de base.

^{f)} Usando o conjunto de base aug-cc-pVXZ-F12 [129].

^{g)} Usando o conjunto de base aug-cc-pVXZ [18].

^{h)} Usando o conjunto de base def2-XZVPP [86].

5.3.2 Extrapolação via USPE para as Propriedades Elétricas

De forma análoga ao que foi feito na subseção 4.4.2, a extrapolação da contribuição da correlação eletrônica das propriedades elétricas através do método USPE será feita a partir da seguinte equação

$$\zeta_{CBS}^{cor} = \zeta_X^{cor} + \frac{a\zeta_X}{x^3}, \quad (5.3.1)$$

onde a notação segue a da subseção 4.4.2. Considerando a equação (4.4.10) e a (4.4.6) podemos então escrever

$$\zeta_{CBS} = \left(1 + \frac{a}{x_2^3}\right) \zeta_{X_2} + \frac{X_2^{-\kappa}}{X_1^{-\kappa} - X_2^{-\kappa}} \left(\zeta_{X_2}^{HF} - \zeta_{X_1}^{HF}\right), \quad (5.3.2)$$

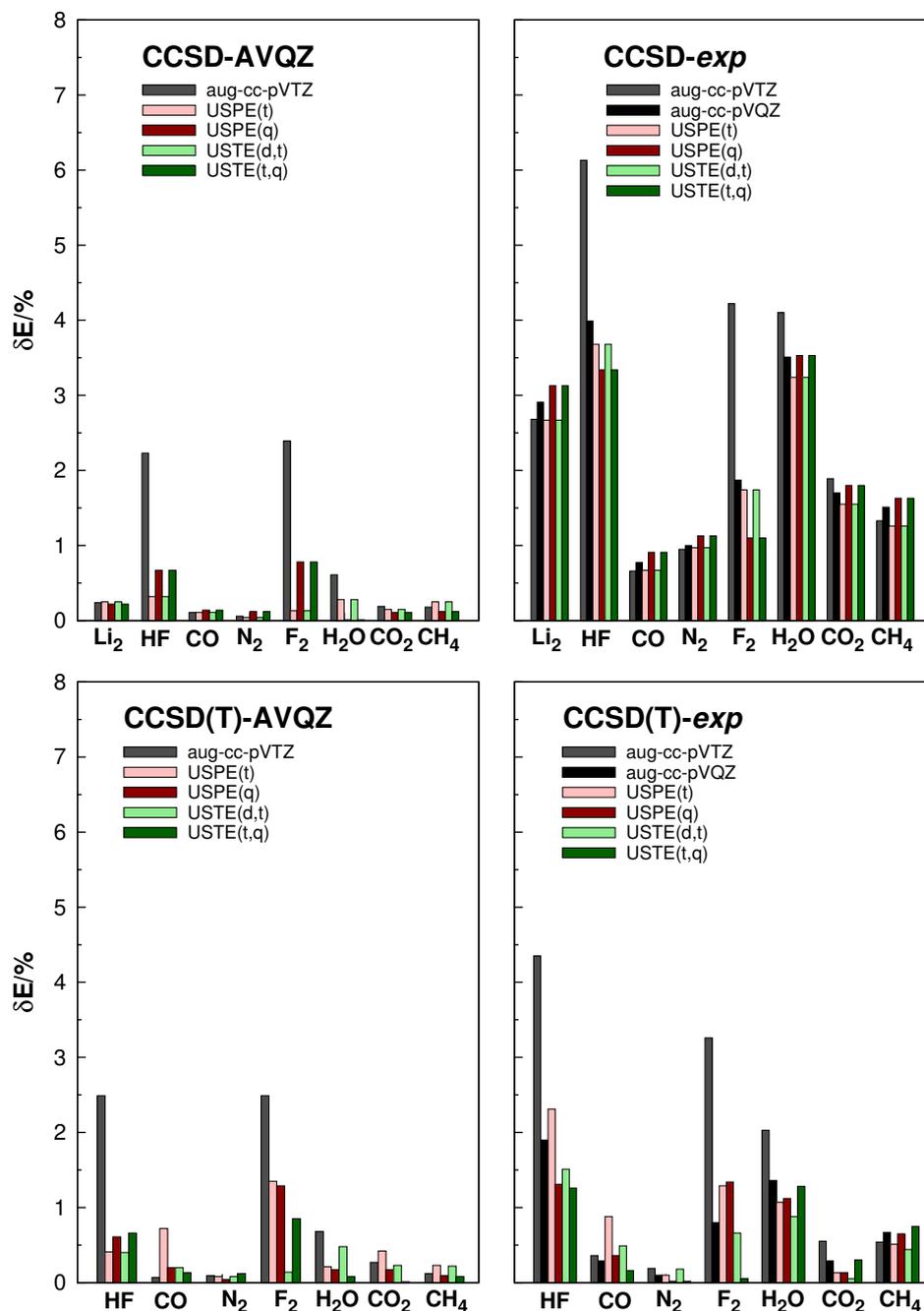


Figura 5.4: Desvio percentual absoluto para os métodos USPE(x) e USTE($x - 1, x$) com respeito aos dados experimentais e valores ab initio CCSD e CCSD(T) calculados com o conjunto aug-cc-pVQZ . Todos os dados experimentais foram tomados a partir da referência [118], exceto para a molécula CH_4 [119].

que para a polarizabilidade média, assume a forma

$$\bar{\alpha}_{CBS} = \left(1 + \frac{a}{x_2^3}\right) \bar{\alpha}_{X_2} + \frac{X_2^{-\kappa}}{X_1^{-\kappa} - X_2^{-\kappa}} \left(\bar{\alpha}_{X_2}^{HF} - \bar{\alpha}_{X_1}^{HF}\right). \quad (5.3.3)$$

Assim, para extrapolar a polarizabilidade média para o limite CBS, é necessário apenas um cálculo correlacionado com conjunto de qualidade X_2 mais dois cálculos HF com conjuntos de qualidade X_1 e X_2 . Dessa forma, o método USPE representa um esquema mais eficiente do ponto de vista computacional se comparado com os tradicionais métodos de extrapolação de dois parâmetros.

Para testar o comportamento do método USPE sob a influência de um campo elétrico externo, vamos seguir o que foi feito na subseção (4.4.3), onde os mesmos sistemas e valores da polarizabilidade média serão utilizados. Entretanto, apenas os resultados CCSD e CCSD(T) serão mostrados aqui. As Figuras (5.4) mostram os desvios percentuais absolutos obtidos com os métodos USTE($x - 1, x$) e o USPE(x). Os desvios foram tomados em relação aos dados experimentais e aos valores *ab initio* obtidos a partir do conjunto aug-cc-pVQZ. O fato mais notável é que o USPE(x) apresentou uma melhora considerável em relação aos valores aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ, e de forma geral, mostrou resultados iguais ou melhores que os obtidos com o método de dois parâmetros USTE($x - 1, x$). Outro ponto, é que os resultados CCSD(T)/USPE(x) estão em bom acordo com os dados experimentais sendo que o CCSD/USPE(x) mostra, em muitos casos, erros consideráveis.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho investigamos de forma sistemática os métodos de extrapolação de dois parâmetros para o limite do conjunto de base completo. Esses métodos foram utilizados para extrapolar a energia de correlação, energia de atomização e propriedades elétricas de resposta, através dos métodos *ab initio* MP2, CCSD e CCSD(T). Uma re-hierarquização dos conjuntos cc-pVXZ e aug-cc-pVXZ foi proposta, tornando o método de extrapolação quase linear, sendo que o par mais baixo apresentou resultados competitivos em relação aos demais pares hierárquicos, justificando que não há razão física para desconsiderarmos as energias dupla-zeta numa extrapolação para o limite CBS. O novo método produziu melhores resultados quando comparado com métodos não hierarquizados, mostrando uma performance muito melhor que o tradicional método X3. De fato, mesmo para extrapolações $USTE(d, t)$ os resultados mostram erros tipicamente de 1% para a energia de correlação, sendo que em muitos casos esses erros estão dentro da precisão do próprio método correlacionado usado. Além disso os resultados $CCSD/USTE(d, t)$ são próximos dos obtidos ao nível $CCSD(F12)/def2-QZVPP$. Para energia de atomização, o $USTE(d, t)$ produziu uma melhora pouco significativa em relação aos dados $CCSD/cc-pCVQZ$, e os valores $USTE(t, q)$ foram muito próximos aos $CCSD(F12)/def2-QZVPP$. Nos cálculos das propriedades elétricas, os resultados obtidos com o esquema $USTE(d, t)$ apresentaram erros menores que 1% para os dados obtidos com o conjunto aug-cc-pVQZ para os métodos MP2, CCSD e CCSD(T). Mostramos também que extrapolar a polarizabilidade diretamente da equação desenvolvida para a energia de correlação é geralmente incorreto pois, mesmo que esses erros sejam pequenos, como ocorre para o caso X3, eles não são negligenciáveis. Pequenos desvios em relação ao experimental só foram observados para o mais alto nível de teoria estudado, CCSD(T). Além disso, é apresentado neste trabalho, um método de extrapolação onde apenas um cálculo correlacionado é suficiente para obtenção o limite CBS da energia de correlação de valência para átomos de H até Ne. Quando testado em um conjunto de 106 sistemas, o método de um parâmetro, USPE, mostrou resultados melhores ou muito próximos aos obtidos através dos esquemas de dois parâmetros, com um custo computacional muito menor. Quando comparado com outro esquema de extrapolação de um parâmetro, V2000, o USPE produziu resultados expressivamente melhores. Os números hierárquicos x são o elemento

chave para o USPE, tornando possível usar um único parâmetro para todos os valores de x dentro de cada método. Para a polarizabilidade média, o USPE também produziu resultados melhores ou muito próximos aos encontrados pelo USTE($x - 1, x$). Os resultados obtidos aqui são importantes principalmente nos casos em que cálculos com conjunto maiores do que tripla zeta não sejam computacionalmente viáveis. Vale ressaltar que o método USPE só é válido para sistemas moleculares formados por átomos de H até Ne. Uma proposta para trabalhos futuros é a investigação do comportamento dos métodos propostos neste trabalho quando aplicados à outros conjuntos de base hierárquicos, uma vez que neste trabalho apenas os conjuntos cc-pVXZ e aug-cc-pVXZ foram utilizados. Pretendemos ainda adaptar os esquemas propostos aqui para serem utilizados em métodos multi-referenciais, para posteriormente serem aplicados na construção de superfícies de energia potencial.

Referências Bibliográficas

- [1] C. C. J. Roothaan, “New developments in molecular orbital theory,” *Rev. Mod. Phys.* **23**, p. 69, 1951.
- [2] V. Fock, “Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems,” *Z. Phys.* **61**, p. 126, 1930.
- [3] C. D. Sherrill and H. F. Schaefer III, “The configuration interaction method: Advances in highly correlated approaches,” *Adv. Quantum Chem.* **34**, p. 143, 1999.
- [4] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, New York, revised edition ed., 1996.
- [5] N. H. Morgon and K. Coutinho, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Livraria da Física, São Paulo, 1 ed., 2007.
- [6] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, New York, 2 ed., 2006.
- [7] C. Moller and M. S. Plesset, “Note on an approximation treatment for many-electrons systems,” *Phys. Rev.* **46**, p. 618, 1934.
- [8] F. Coster, “Bound states of a many-particle system,” *Nucl. Phys.* **7**, p. 421, 1958.
- [9] H. Kümmel, K. H. Lührmann, and J. Zabolitzki, “Many-fermion theory in exp s (or coupled cluster) form,” *Phys. Rep.* **36**, p. 1, 1978.
- [10] J. Čížec, “On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculations of wavefunction components in the ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods,” *J. Chem. Phys.* **45**, p. 4256, 1966.
- [11] J. Čížec, “On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules,” *Adv. Chem. Phys.* **14**, p. 35, 1969.
- [12] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, *Molecular Electronic-structure Theory*, Wiley, 2000.
- [13] C. Schwartz, “Importance of angular correlations between atomic electrons,” *Phys. Rev.* **126**, p. 1015, 1962.

- [14] D. P. Carroll, H. J. Silverstone, and R. M. Metzger, "Piecewise polynomial configuration interaction natural orbital study of 1s2 Helium," *J. Chem. Phys.* **71**, p. 4142, 1979.
- [15] H. M. Schmidt and H. V. Hirschhausen, "Perturbation theory in i/z for atoms: First-order pair functions in an 1-separated hylleraas basis set," *Phys. Rev. A* **28**, p. 3179, 1983.
- [16] R. N. Hill, "Rates of convergence and error estimation formulas for the rayleigh-ritz variational method," *J. Chem. Phys.* **83**, p. 1173, 1985.
- [17] W. Kutzelnigg and J. D. Morgan, "Rates of convergence of the partialwave expansions of atomic correlation energies," *J. Chem. Phys.* **96**, p. 4484, 1992.
- [18] T. H. Dunning, Jr., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. The atoms Boron through Neon and Hydrogen," *J. Chem. Phys.* **90**, p. 1007, 1989.
- [19] 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," *J. Chem. Phys.* **96**, p. 6796, 1992.
- [20] D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. The atoms aluminum through argon," *J. Chem. Phys.* **98**, p. 1358, 1993.
- [21] D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. Calculation of static electrical response properties," *J. Chem. Phys.* **100**, p. 2975, 1994.
- [22] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, and T. H. Dunning, Jr., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. The atoms gallium through krypton," *J. Chem. Phys.* **110**, p. 7667, 1999.
- [23] T. van Mourik, A. K. Wilson, and T. Dunning, Jr., "Benchmark calculations with correlated molecular wavefunctions. XIII. potential energy curves for He₂, Ne₂ and Ar₂ using correlation consistent basis sets through augmented sextuple zeta.," *Mol. Phys.* **99**, p. 529, 1999.
- [24] 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.," *J. Mol. Struct.:{THEOCHEM}* **388**, p. 339, 1996.
- [25] A. C. Neto, E. P. Muniz, R. Centoducatte, and F. E. Jorge, "Gaussian basis sets for correlated wave functions. Hydrogen, Helium, first- and second-row atoms," *J. Mol. Struct.:{THEOCHEM}* **718**, pp. 219 – 224, 2005.
- [26] P. L. Barbieri, P. A. Fantin, and F. E. Jorge, "Gaussian basis sets of triple and quadruple zeta valence quality for correlated wave functions," *Mol. Phys.* **104**, pp. 2945–2954, 2006.
- [27] F. Jorge, P. Sagrillo, and A. de Oliveira, "Gaussian basis sets of 5 zeta valence quality for correlated wave functions," *Chem. Phys. Lett.* **432**, pp. 558 – 563, 2006.

- [28] C. Campos, G. Ceolin, A. C. Neto, F. Jorge, and F. Pansini, “Gaussian basis set of sextuple zeta quality for hydrogen through argon,” *Chem. Phys. Lett.* **516**, pp. 125 – 130, 2011.
- [29] P. Fantin, P. Barbieri, A. C. Neto, and F. 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,” *J. Mol. Struct.:{THEOCHEM}* **810**, pp. 103 – 111, 2007.
- [30] P. de Oliveira and F. 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,” *Chem. Phys. Lett.* **463**, pp. 235 – 239, 2008.
- [31] J. M. L. Martin, “Ab initio total atomization energies of small molecules towards the basis set limit,” *Chem. Phys. Lett.* **259**, p. 669, 1996.
- [32] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, and J. Noga, “Basis-set convergence of correlated calculations on water,” *J. Chem. Phys.* **106**, p. 9639, 1997.
- [33] D. G. Truhlar, “Basis-set extrapolation,” *Chem. Phys. Lett.* **294**, p. 45, 1998.
- [34] W. Klopper, K. L. Bak, P. Jǎžrgensen, J. Olsen, and T. Helgaker, “Highly accurate calculations of molecular electronic structure,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, p. R103, 1999.
- [35] A. J. C. Varandas, “Basis-set extrapolation of the correlation energy,” *J. Chem. Phys.* **113**, p. 8880, 2000.
- [36] J. S. Lee and S. Y. Park, “Basis set convergence of correlated calculations on He, H₂, and He₂,” *J. Chem. Phys.* **112**, p. 10746, 2000.
- [37] S. B. Huh and J. S. Lee, “Basis set and correlation dependent extrapolation of correlation energy,” *J. Chem. Phys.* **118**, p. 3035, 2003.
- [38] D. W. Schwenke, “The extrapolation of one-electron basis sets in electronic structure calculations: How it should work and how it can be made to work,” *J. Chem. Phys.* **122**, p. 014107, 2005.
- [39] A. J. C. Varandas, “Extrapolation to the one-electron basis-set in electronic structure calculations,” *J. Chem. Phys.* **126**, p. 244105, 2007.
- [40] D. Bakowies, “Extrapolation of electron correlation energies to finite and complete basis set targets,” *J. Chem. Phys.* **127**, p. 084105, 2007.
- [41] D. Bakowies, “Accurate extrapolation of electron correlation energies from small basis sets,” *J. Chem. Phys.* **127**, p. 164109, 2007.

- [42] A. J. C. Varandas, “Generalized uniform singlet- and triplet-pair extrapolation of the correlation energy to the one electron basis set limit,” *J. Phys. Chem. A* **112**, p. 1841, 2008.
- [43] A. J. C. Varandas and F. N. N. Pansini, “Narrowing the error in electron correlation calculations by basis set re-hierarchization and use of the unified singlet and triplet electron-pair extrapolation scheme: Application to a test set of 106 systems,” *J. Chem. Phys.* **141**, p. 224113, 2014.
- [44] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, and A. K. Wilson, “Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N₂, and H₂O,” *Chem. Phys. Lett.* **286**, p. 243, 1998.
- [45] A. Karton and J. M. L. Martin, “Comment on: Estimating the Hartree-Fock limit from finite basis set calculations,” *Theor. Chim. Acta.* **115**, p. 330, 2006.
- [46] A. J. C. Varandas, “Accurate ab initio potentials at low cost via correlation scaling and extrapolation: Application to CO(AΠ1),” *J. Chem. Phys.* **127**, p. 114316, 2007.
- [47] F. N. N. Pansini, A. C. Neto, and A. J. C. Varandas, “Application of the unified singlet and triplet electron-pair extrapolation scheme with basis set rehierarchy to tensorial properties,” *J. Phys. Chem. A* **119**, p. 1208, 2015.
- [48] F. N. N. Pansini and A. J. C. Varandas, “Toward a unified single-parameter extrapolation scheme for the correlation energy: Systems formed by first- and second-row atoms,” *Chem. Phys. Lett.* **In Press, Accepted Manuscript**, 2015.
- [49] F. N. N. Pansini, *Conjunto de Bases Gaussianas Universal para Átomos de K até Kr*, Dissertação - Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.
- [50] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekein,” *Ann. Phys.* **84**, p. 457, 1927.
- [51] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 5 ed., 2000.
- [52] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Li, 2004.
- [53] I. Mayer, *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*, Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, 1 ed., 2003.
- [54] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field,” *Proc. Cambridge Phil. Soc* **24**, p. 89, 1928.
- [55] J. C. Slater, “The theory of complex spectra,” *Phys. Rev.* **34**, p. 1293, 1929.
- [56] J. A. Pople and R. K. Nesbet, “Self-consistent orbitals for radicals,” *J. Chem. Phys.* **22**, p. 571, 1954.

- [57] C. C. J. Roothaan, "Self-consistent field theory for open shells os electronic systems," *Rev. Mod. Phys* **32**, p. 179, 1960.
- [58] S. T. Thornton and J. B. Marion, *Classical Dynamics Of Particles And Systems*, Thomson, California, 5 ed., 2004.
- [59] P. O. Löwdin, "Quantum theory of many-particle systems. III. extension of the Hartree-Fock scheme to include degenerate systems and correlation effects," *Phys. Rev.* **97**, p. 1509, 1955.
- [60] J. Noga and R. J. Bartlett, "The full ccsdt model for molecular electronic structure," *J. Chem. Phys.* **83**, p. 4041, 1985.
- [61] J. Gauss and D. Cremer, "Analytical evaluation of energy gradients in quadratic configuration interaction theory," *Chem. Phys. Lett.* **150**, p. 280, 1988.
- [62] J. Victor Guillemin and C. Zener, "Über eine einfache eigenfunktion für den grundzustand des li-atoms und der ionen mit drei elektronen," *Z. Angew. Phys.* **61**, p. 199, 1930.
- [63] C. Zener, "Analytic atomic wave functions," *Phys. Rev.* **36**, p. 51, 1930.
- [64] J. C. Slater, "Atomic shielding constants," *Phys. Rev.* **36**, p. 57, 1930.
- [65] C. C. J. Roothaan and P. S. Bagus, *Methods in Computational Physics*, vol. 2, Academic Press, New York, 1963.
- [66] S. F. Boys, "Electronic wave functions. A general method of calculation for stationary states of any molecular system," *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **200**, p. 542, 1950.
- [67] R. McWeeny, "Gaussian approximations, to wave functions," *Nature* **166**, p. 21, 1950.
- [68] L. A. Montero, L. A. Díaz, and R. Bader, *Introduction to Advanced Topics of Computational Chemistry*, Editorial de la Universidad de La Habana, Habana, Cuba, 1 ed., 2003.
- [69] T. H. Dunning, "Gaussian basis functions for use in molecular calculations. Contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first row atoms," *J. Chem. Phys.* **53**, p. 2823, 1970.
- [70] H. Taketa, S. Huzinaga, and K. O-ohata, "Gaussian-expansion methods for molecular integrals," *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, p. 2313, 1966.
- [71] R. C. Raffenetti, "General contraction of gaussian atomic orbitals: Core, valence, polarization, and diffuse basis sets; molecular integral evaluation," *J. Chem. Phys.* **59**(10), p. 4452, 1973.
- [72] S. Zhong, E. C. Barnes, and G. A. Petersson, "Uniformly convergent n-tuple-z augmented polarized (nZaP) basis sets for complete basis set extrapolations. I. Self-consistent field energies," *J. Chem. Phys.* **129**, p. 184116, 2008.

- [73] D. S. Ranasinghe and G. A. Petersson, "CCSD(T)/CBS atomic and molecular benchmarks for H through Ar," *J. Chem. Phys.* **138**, p. 144104, 2013.
- [74] F. Jensen, "Unifying general and segmented contracted basis sets. segmented polarization consistent basis sets," *J. Chem. Theory Comput.* **10**, p. 1074, 2014.
- [75] F. Jensen, "Atomic orbital basis sets," *Advanced Review*, p. 1, WIREs Comput. Mol. Sci.
- [76] J. G. Hill, "Gaussian basis sets for molecular applications," *Int. J. Quantum Chem.* **113**, p. 21, 2013.
- [77] A. J. C. Varandas, "Extrapolation to the complete basis set limit without counterpoise. he pair potential of helium revisited," *J. Phys. Chem* **114**, p. 8505, 2010.
- [78] A. J. C. Varandas, "Accurate ab initio-based molecular potentials: From extrapolation methods to global modelling," *Phys. Scr.* **76**, p. C28, 2007.
- [79] A. J. C. Varandas, "Moller-plesset perturbation energies and distances for hec20 extrapolated to the complete basis set limit," *J. Comput. Chem.* **30**, p. 379, 2009.
- [80] D. E. Woon and T. H. Dunning, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. v. core-valence basis sets for boron through neon.," *J. Chem. Phys.* **103**, p. 4572, 1995.
- [81] K. A. Peterson and T. H. Dunning, Jr., "Accurate correlation consistent basis sets for molecular core-valence correlation effects. the second row atoms Al-Ar, and the first row atoms B-Ne revisited," *J. Chem. Phys.* **117**, p. 10548, 2002.
- [82] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, *et al.*, "Molpro, version 2012.1, a package of ab initio programs," 2012. see.
- [83] W. Klopper, "Highly accurate coupled-cluster singlet and triplet pair energies from explicitly correlated calculations in comparison with extrapolation techniques," *Mol. Phys.* **99**, p. 481, 2001.
- [84] A. J. C. Varandas and F. N. N. Pansini, "Material suplementar. Ver Apêndice I ou link <http://dx.doi.org/10.1063/1.4903193>," *J. Chem. Phys.* **141**, p. 224113, 2014.
- [85] W. Klopper, A. B. Rafal, C. Hättig, and D. P. Tew, "Accurate computational thermochemistry from explicitly correlated coupled-cluster theory," *Theor. Chem. Acc.* **126**, p. 289, 2010.
- [86] F. Weigend and R. Ahlrichs, "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, p. 3297, 2005.

- [87] W. Klopper, B. Ruscic, D. P. Tew, F. A. Bischoff, and S. Wolfsegger, "Atomization energies from coupled-cluster calculations augmented with explicitly-correlated perturbation theory," *Chem. Phys.* **356**, p. 14, 2009.
- [88] B. Ruscic, R. E. Pinzon, M. L. Morton, G. von Laszewski, S. J. Bittner, S. G. Nijsure, K. A. Amin, M. Minkoff, and A. F. Wagner, "Introduction to active thermochemical tables: Several key enthalpies of formation revisited," *J. Phys. Chem. A* **108**, p. 9979, 2004.
- [89] B. Ruscic, R. E. Pinzon, M. L. Morton, N. K. Srinivasan, M.-C. Su, J. W. Sutherland, and J. V. Michael, "Active thermochemical tables: Accurate enthalpy of formation of Hydroperoxyl radical, HO₂," *J. Phys. Chem. A* **110**, p. 6592, 2006.
- [90] A. D. Buckingham, "Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces," *Adv. Chem. Phys.* **12**, p. 107, 1967.
- [91] J. Kobus, D. Moncrieff, and S. Wilson, "Comparison of the polarizabilities and hyperpolarizabilities obtained from finite basis set and finite difference Hartree-Fock calculations for diatomic molecules: III. the ground states of N₂, CO and BF₂," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40**, p. 877, 2007.
- [92] D. R. Kanis, M. A. Ratner, and T. J. Marks, "Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. quantum chemical aspects," *Chem. Rev.* **94**, p. 195, 1994.
- [93] J. Zyss and I. Ledoux, "Nonlinear optics in multipolar media: theory and experiments," *Chem. Rev.* **94**, p. 77, 1994.
- [94] P. M. Arruda, A. C. Neto, and F. E. Jorge, "Some considerations about gaussian basis sets for electric property calculations," *Int. J. Quantum Chem.* **109**, p. 1189, 2009.
- [95] G. Maroulis, "Hyperpolarizability of H₂O," *J. Chem. Phys.* **94**, p. 1182, 1991.
- [96] J. M. L. Martin and P. R. Taylor, "Benchmark quality total atomization energies of small polyatomic molecules," *J. Chem. Phys.* **106**, p. 8620, 1997.
- [97] G. Maroulis and C. Pouchan, "Molecules in static electric fields: Linear and nonlinear polarizability of HCN and HCP," *Phys. Rev. A* **47**, p. 2440, 1998.
- [98] G. Maroulis, "A systematic study of basis set, electron correlation, and geometry effects on the electric multipole moments, polarizability, and hyperpolarizability of HCl," *J. Chem. Phys.* **108**, p. 5432, 1998.
- [99] G. Maroulis, "Accurate electric multipole moment, static polarizability and hyperpolarizability derivatives for N₂," *J. Chem. Phys.* **118**, p. 2673, 2003.
- [100] G. Maroulis, "On the bond-length dependence of the static electric polarizability and hyperpolarizability of F₂," *Chem. Phys. Lett.* **442**, p. 265, 2007.

- [101] G. Maroulis, “Electric multipole moments, polarizability, and hyperpolarizability of xenon dihydride HXeH,” *Theor. Chem. Acc* **129**, p. 437, 2011.
- [102] W. Klopper and W. Kutzelnigg, “Møller-plesset calculations taking care of the correlation cusp,” *Chem. Phys. Lett.* **134**, p. 17, 1987.
- [103] J. Noga, W. Kutzelnigg, and W. Klopper, “CC-R12, a correlation cusp corrected coupled-cluster method with a pilot application to the Be₂ potential curve,” *Chem. Phys. Lett.* **199**, p. 497, 1992.
- [104] J. Noga and W. Kutzelnigg, “Coupled cluster theory that takes care of the correlation cusp by inclusion of linear terms in the interelectronic coordinates,” *J. Chem. Phys.* **101**, p. 7738, 1994.
- [105] H. Fliegl, W. Klopper, and C. Hättig, “Coupled-cluster theory with simplified linear-R12 corrections: The CCSD(R12) model,” *J. Chem. Phys.* **122**, p. 084107, 2005.
- [106] D. P. Tew, W. Klopper, C. Neiss, and C. Hättig, “Quintuple-zeta quality coupled-cluster correlation energies with triple-zeta basis sets,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, p. 1921, 2007.
- [107] R. Franke, H. Müller, and J. Noga, “Static electrical response properties of F-, Ne, and HF using explicitly correlated R12 coupled cluster approach,” *J. Chem. Phys.* **114**, p. 7746, 2001.
- [108] C. Neiss and C. Hättig, “Frequency-dependent nonlinear optical properties with explicitly correlated coupledcluster response theory using the CCSD(R12) model,” *J. Chem. Phys.* **126**, p. 154101, 2007.
- [109] M. Hanauer and A. Köhn, “Response properties with explicitly correlated coupled-cluster methods using a slatertype correlation factor and cusp conditions,” *J. Chem. Phys.* **131**, p. 124118, 2009.
- [110] J. Yang and C. Hättig, “Highly accurate CCSD(R12) and CCSD(F12) optical response properties using standard triple-zeta basis sets,” *J. Chem. Phys.* **131**, p. 074102, 2009.
- [111] G. M. A. Junqueira and A. J. C. Varandas, “Extrapolating to the one-electron basis set limit in polarizability calculations,” *J. Phys. Chem. A* **112**, p. 10413, 2008.
- [112] F. Réal, V. Vallet, C. Clavaguéra, and J. P. Dognon, “In silico prediction of atomic static electric-dipole polarizabilities of the early tetravalent actinide ions: Th⁴⁺(5f0), Pa⁴⁺(5f1), and U⁴⁺(5f2),” *Phys. Rev. A* **131**, p. 074102, 2009.
- [113] B. O. Roos, R. Lindh, A. P. Malmqvist, V. Veryazov, and P. O. Widmark, “Main group atoms and dimers studied with a new 511 relativistic ANO basis set.,” *J. Phys. Chem. A* **108**, p. 2851, 2004.

- [114] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, and J. Olsen, "Basis-set convergence of the energy in molecular Hartree-Fock calculations," *Chem. Phys. Lett.* **302**, p. 437, 1999.
- [115] R. Montena, B. Hajgatóa, and M. S. Deleuze, "Many-body calculation os mlecular electric polarizabilities asymptotically complete basis set," *Mol. Phys.* **109**, p. 2317, 2011.
- [116] "NIST standard reference database number 101," August 2013. Release 16a. Editor: Russell D. Johnson III.
- [117] F. N. N. Pansini, A. C. Neto, and A. J. C. Varandas, "Material suplementar. Ver Apêndice II ou link <http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/jp512397n>," *J. Phys. Chem. A* **119**, p. 1208, 2015.
- [118] U. Hohm, "Experimental static dipole-dipole polarizabilities of molecules," *J. Mol. Struct.* **1054 - 1055**, p. 282, 2013.
- [119] T. N. Olney, N. Cann, G. Cooper, and C. Brion, "Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules," *Chem. Phys.* **223**, p. 59, 1997.
- [120] B. S. Galabov and T. Dudev, *Vibrational Intensities*, Elsevier, 1996.
- [121] A. E. Kondo, P. Piecuch, and J. Paldus, "Orthogonally spin-adapted single-reference coupled-cluster formalism: Linear response calculation of static properties," *J. Chem. Phys.* **102**, p. 6511, 1995.
- [122] A. E. Kondo, P. Piecuch, and J. Paldus, "Orthogonally spinadapted singlereference coupledcluster formalism: Linear response calculation of higherorder static properties," *J. Chem. Phys.* **104**, p. 8566, 1996.
- [123] C. Hättig, O. Christiansen, S. Coriani, and P. Jørgensen, "Static and frequency-dependent polarizabilities of excited singlet states using coupled cluster response theory," *J. Chem. Phys.* **109**, p. 9237, 1998.
- [124] H. J. Monkhorst, "Calculation of properties with the coupled-cluster method," *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **11**, p. 421, 1977.
- [125] F. A. L. Sousa and F. E. Jorge, "Basis set convergence on static electric dipole polarizability calculations of alkali-metal clusters," *J. Braz. Chem. Soc.* **24**, p. 1357, 2013.
- [126] F. N. N. Pansini and A. J. C. Varandas, "Material suplementar. Ver Apêndice III," *Chem. Phys. Lett.* **In Press, Accepted Manuscript**, 2015.
- [127] F. A. Bischoff, S. Wolfsegger, D. P. Tew, and W. Klopper, "Assessment of basis sets for -12 explicitly-correlated molecular electronic-structure methods," *Mol. Phys.* **107**, p. 963, 2009.

- [128] J. G. Hill, K. A. Peterson, G. Knizia, and H.-J. Werner, “Extrapolating MP2 and CCSD explicitly correlated correlation energies to the complete basis set limit with first and second row correlation consistent basis sets,” *J. Chem. Phys.* **131**, p. 194105, 2009.
- [129] K. A. Peterson, T. B. Adler, and H.-J. Werner, “Systematically convergent basis sets for explicitly correlated wavefunctions: The atoms H, He, B-Ne, and Al-Ar,” *J. Chem. Phys.* **128**, p. 084102, 2008.

Apêndice I

Apêndice referente ao método de extrapolação de dois parâmetros $USTE(x-1, x)$ [43, 84] apresentado no Capítulo 4. Neste Apêndice apresentamos os 106 sistemas de teste utilizados neste trabalho. Mostramos também as energias de correlação calculadas aos níveis de teoria CCSD/cc-pVXZ e MP2/cc-pVXZ para todos os 106 sistemas de teste. As extrapolações $USTE(x-1, x)$ e as energias de atomização também são apresentadas. Tabelas mais detalhadas e uma explicação para as correções usadas para os cálculos de energia de atomização podem ser encontradas na referência [84].

Tabela 1: 106 sistemas moleculares de teste usados neste trabalho.

N ^a	Fórmula	Nomes	N ^a	Fórmula	Nomes
1	CFN	Cyanogen fluoride	54	C ₂ H ₅ F	Fluoroethane
2	CFN	Isocyanogen fluoride	55	C ₂ H ₅ N	Aziridine
3	CF ₂	Singlet difluoromethylene	56	C ₂ H ₆	Ethane
4	CF ₂ O	Carbonyl fluoride	57	C ₂ H ₆ O	Dimethyl ether
5	CF ₄	Tetrafluoromethane	58	C ₂ H ₆ O	Ethanol
6	CHF	Singlet fluoromethylene	59	C ₂ N ₂	Cyanogen
7	CHFO	Formyl fluoride	60	C ₃ H ₃ N	Acrylonitrile
8	CHF ₃	Trifluoromethane	61	C ₃ H ₄	Allene
9	CHN	Hydrogen cyanide	62	C ₃ H ₄	Cyclopropene
10	CHN	Hydrogen isocyanide	63	C ₃ H ₄	Propyne
11	CHNO	Cyanic acid	64	C ₃ H ₆	Cyclopropane
12	CHNO	Isocyanic acid	65	C ₃ H ₆	Propene
13	CHNO	Formonitrile oxide	66	C ₃ H ₈	Propane
14	CHNO	Isofulminic acid	67	C ₃ O ₂	Carbon suboxide
15	CH ₂	Singlet methylene	68	C ₄ H ₄	Butatriene
16	CH ₂ F ₂	Difluoromethane	69	C ₄ H ₄	Cyclobutadiene
17	CH ₂ N ₂	Cyanamide	70	C ₄ H ₄	Tetrahedran
18	CH ₂ N ₂	3H-Diazirine	71	C ₄ H ₄	Vinylacetylene
19	CH ₂ N ₂	Diazomethane	72	C ₄ N ₂	Dicyanoacetylene
20	CH ₂ O	Formaldehyde	73	FH	Hydrogen fluoride
21	CH ₂ O	Hydroxymethylene	74	FHO	Hypofluorous acid
22	CH ₂ O ₂	Dioxirane	75	FHO ₂	Fluoroperoxide
23	CH ₂ O ₂	Formic acid	76	FH ₂ N	Monofluoroamine
24	CH ₂ O ₃	Performic acid	77	FH ₃ N ₂	Fluorohydrazine
25	CH ₃ F	Fluoromethane	78	FNO	Nitrosyl fluoride
26	CH ₃ N	Methanimine	79	F ₂	Difluorine
27	CH ₃ NO	Formamide	80	F ₂ N ₂	Difluorodiazene (cis)
28	CH ₃ NO ₂	Methyl nitrite	81	F ₂ N ₂	Difluorodiazene (trans)
29	CH ₃ NO ₂	Nitromethane	82	F ₂ O	Difluorine monoxide
30	CH ₄	Methane	83	F ₂ O ₂	Perfluoroperoxide
31	CH ₄ N ₂ O	Urea	84	F ₃ N	Trifluoroamine
32	CH ₄ O	Methanol	85	HNO	Nitrosylhydride
33	CH ₅ N	Methylamine	86	HNO ₂	Nitrous acid (cis)
34	CO	Carbon monoxide	87	HNO ₂	Nitrous acid (trans)
35	CO ₂	Carbon dioxide	88	HNO ₂	Nitrous acid
36	C ₂ F ₂	Difluoroacetylene	89	HNO ₃	Nitric acid
37	C ₂ F ₄	Tetrafluoroethylene	90	HN ₃	Hydrogen azide
38	C ₂ HF	Fluoroacetylene	91	H ₂ N ₂	Diazene (cis)
39	C ₂ HF ₃	Trifluoroethylene	92	H ₂ N ₂	Diazene (trans)
40	C ₂ H ₂	Acetylene	93	H ₂ N ₂	Diazene (iso)
41	C ₂ H ₂ F ₂	1,1-Difluoroethylene	94	H ₂ N ₂ O	Nitrosamide
42	C ₂ H ₂ O	Ketene	95	H ₂ O	Water
43	C ₂ H ₂ O	Oxirene	96	H ₂ O ₂	Hydrogen peroxide
44	C ₂ H ₂ O ₂	Glyoxal	97	H ₃ N	Ammonia
45	C ₂ H ₃ F	Fluoroethylene	98	H ₃ NO	Ammonia oxide
46	C ₂ H ₃ FO	Acetyl fluoride	99	H ₃ NO	Hydroxylamine
47	C ₂ H ₃ N	Acetonitrile	100	H ₄ N ₂	Hydrazine
48	C ₂ H ₃ N	Methyl isocyanide	101	N ₂	Dinitrogen
49	C ₂ H ₄	Ethylene	102	N ₂ O	Nitrous oxide
50	C ₂ H ₄ O	Acetaldehyde	103	N ₂ O ₃	Dinitrogen trioxide
51	C ₂ H ₄ O	Oxirane	104	N ₂ O ₄	Dinitrogen tetraoxide
52	C ₂ H ₄ O ₂	Acetic acid	105	O ₃	Ozone
53	C ₂ H ₄ O ₂	Methyl formate	106	H ₂	Dihydrogen

^a Número correspondente a cada sistema.

Tabela 2: Energia de correlação calculados ao nível CCSD/cc-pVXZ.

N ^a	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	cc-pV6Z
1	-0.4722995	-0.5865127	-0.6264470	-0.6407340	-0.6465191
2	-0.4758473	-0.5893947	-0.6287771	-0.6428288	-0.6485651
3	-0.4980841	-0.6416798	-0.6928005	-0.7117459	-0.7194706
4	-0.6805658	-0.8731541	-0.9417505	-0.9668355	-0.9770381
5	-0.8780587	-1.1499720	-1.2477033	-1.2838979	-1.2986614
6	-0.3192309	-0.4041065	-0.4331879	-0.4437316	-0.4480023
7	-0.5069379	-0.6404434	-0.6871470	-0.7039748	-0.7107932
8	-0.7031813	-0.9170888	-0.9930710	-1.0209962	-1.0323312
9	-0.2938609	-0.3497530	-0.3680637	-0.3742444	-0.3767293
10	-0.2862107	-0.3422050	-0.3604499	-0.3665086	-0.3689652
11	-0.4738441	-0.5784735	-0.6138522	-0.6260987	-0.6309803
12	-0.4705475	-0.5752663	-0.6111211	-0.6235055	-0.6284770
13	-0.4928762	-0.5967146	-0.6320683	-0.6442146	-0.6491528
14	-0.4757581	-0.5792265	-0.6140553	-0.6260970	-0.6309376
15	-0.1381725	-0.1642795	-0.1715059	-0.1737161	-0.1745949
16	-0.5286357	-0.6835091	-0.7375394	-0.7571557	-0.7650839
17	-0.4625937	-0.5579245	-0.5890085	-0.5994069	-0.6035479
18	-0.4792735	-0.5710200	-0.6007122	-0.6109631	-0.6150568
19	-0.4768024	-0.5691416	-0.5994204	-0.6094670	-0.6135493
20	-0.3324916	-0.4057380	-0.4301067	-0.4385227	-0.4419208
21	-0.3265286	-0.4006873	-0.4249584	-0.4333230	-0.4366364
22	-0.5283423	-0.6509463	-0.6919788	-0.7066487	-0.7125349
23	-0.5116683	-0.6346184	-0.6765284	-0.6912305	-0.6971094
24	-0.7043902	-0.8746955	-0.9326487	-0.9533108	-0.9615677
25	-0.3555014	-0.4502246	-0.4820364	-0.4932734	-0.4978056
26	-0.3251704	-0.3889529	-0.4088178	-0.4153088	-0.4179084
27	-0.5008917	-0.6142417	-0.6519236	-0.6648059	-0.6699677
28	-0.7055995	-0.8623337	-0.9152253	-0.9338914	-0.9413801
29	-0.7066648	-0.8642334	-0.9180033	-0.9367594	-0.9443003
30	-0.1845728	-0.2184345	-0.2277673	-0.2304936	-0.2315951
31	-0.6694633	-0.8227926	-0.8735978	-0.8908593	-0.8977200
32	-0.3631593	-0.4467360	-0.4734606	-0.4824674	-0.4860324
33	-0.3560157	-0.4288140	-0.4507755	-0.4577926	-0.4605555
34	-0.2950598	-0.3587324	-0.3810201	-0.3889321	-0.3921282
35	-0.4792918	-0.5921941	-0.6323388	-0.6465496	-0.6522846
36	-0.6265503	-0.7933807	-0.8523206	-0.8735053	-0.8821166
37	-1.0061040	-1.2996874	-1.4043799	-1.4427905	-1.4584307
38	-0.4498001	-0.5578693	-0.5949434	-0.6079594	-0.6132474
39	-0.8295093	-1.0641650	-1.1469114	-1.1770382	-1.1892929
40	-0.2729197	-0.3222077	-0.3375738	-0.3424673	-0.3444506
41	-0.6539406	-0.8290528	-0.8897556	-0.9115642	-0.9204332
42	-0.4522084	-0.5479404	-0.5797951	-0.5905332	-0.5948856
43	-0.4633364	-0.5620272	-0.5944686	-0.6057510	-0.6102769
44	-0.6350785	-0.7766957	-0.8248242	-0.8416288	-0.8484179
45	-0.4790029	-0.5946281	-0.6332854	-0.6467581	-0.6522343
46	-0.6590760	-0.8218660	-0.8774310	-0.8970259	-0.9049650
47	-0.4450562	-0.5300269	-0.5569616	-0.5657452	-0.5692987
48	-0.4389426	-0.5231851	-0.5500381	-0.5587688	-0.5623321
49	-0.3049071	-0.3600427	-0.3763926	-0.3814402	-0.3835034
50	-0.4854832	-0.5877567	-0.6209137	-0.6320636	-0.6365756
51	-0.4892526	-0.5936910	-0.6272359	-0.6387108	-0.6433219
52	-0.6643696	-0.8165308	-0.8672918	-0.8847439	-0.8917331
53	-0.6649451	-0.8161367	-0.8664273	-0.8838066	-0.8907898

N ^a	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	cc-pV6Z
54	-0.5101244	-0.6335478	-0.6738820	-0.6877554	-0.6933684
55	-0.4816037	-0.5758858	-0.6048799	-0.6143971	-0.6181907
56	-0.3389327	-0.4011012	-0.4188660	-0.4242523	-0.4264346
57	-0.5175040	-0.6283572	-0.6632383	-0.6748387	-0.6794941
58	-0.5181554	-0.6304205	-0.6657054	-0.6773527	-0.6819916
59	-0.5615633	-0.6681276	-0.7034913	-0.7153884	-0.7201929
60	-0.5670572	-0.6735632	-0.7074674	-0.7185354	-0.7230274
61	-0.4264870	-0.5041179	-0.5278058	-0.5351196	-0.5381180
62	-0.4306361	-0.5088855	-0.5328918	-0.5405210	-0.5436042
63	-0.4259328	-0.5038794	-0.5278286	-0.5352801	-0.5383356
64	-0.4619423	-0.5471168	-0.5722775	-0.5802413	-0.5834597
65	-0.4597104	-0.5436533	-0.5686262	-0.5763315	-0.5794782
66	-0.4947116	-0.5853065	-0.6116010	-0.6196380	-0.6228978
67	-0.7252009	-0.8828494	-0.9370044	-0.9556202	-0.9631599
68	-0.5510141	-0.6506028	-0.6814314	-0.6909632	-0.6948937
69	-0.5614111	-0.6600437	-0.6910789	-0.7009804	-0.7050262
70	-0.5568366	-0.6608010	-0.6930287	-0.7035288	-0.7077674
71	-0.5478353	-0.6474229	-0.6784137	-0.6881560	-0.6921523
72	-0.8051637	-0.9567130	-1.0064549	-1.0228317	-1.0295176
73	-0.2068064	-0.2739697	-0.2976526	-0.3063003	-0.3097196
74	-0.3983283	-0.5122924	-0.5516938	-0.5662296	-0.5720278
75	-0.5938464	-0.7538806	-0.8094494	-0.8300688	-0.8383017
76	-0.3805279	-0.4849812	-0.5203924	-0.5331742	-0.5382740
77	-0.5552910	-0.6978761	-0.7460606	-0.7632786	-0.7700931
78	-0.5504187	-0.6897275	-0.7393102	-0.7576280	-0.7650098
79	-0.4029518	-0.5262285	-0.5699061	-0.5863422	-0.5929933
80	-0.7189260	-0.9070636	-0.9738441	-0.9986148	-1.0086132
81	-0.7156024	-0.9039012	-0.9706779	-0.9954034	-1.0053929
82	-0.5925436	-0.7623117	-0.8222873	-0.8449056	-0.8540520
83	-0.8054306	-1.0209881	-1.0974645	-1.1262162	-1.1378072
84	-0.7493479	-0.9684554	-1.0468387	-1.0762667	-1.0881995
85	-0.3614371	-0.4424668	-0.4698913	-0.4796436	-0.4835526
86	-0.5509891	-0.6792068	-0.7236258	-0.7396031	-0.7459865
87	-0.5510148	-0.6792307	-0.7236482	-0.7396251	-0.7460083
88	-0.5560454	-0.6847238	-0.7298077	-0.7458400	-0.7522734
89	-0.7403630	-0.9166034	-0.9784766	-1.0006151	-1.0094810
90	-0.5019100	-0.6021641	-0.6360891	-0.6476346	-0.6522943
91	-0.3505201	-0.4218964	-0.4449690	-0.4528499	-0.4559746
92	-0.3491760	-0.4209780	-0.4441680	-0.4520884	-0.4552404
93	-0.3364992	-0.4099019	-0.4338655	-0.4420284	-0.4452716
94	-0.5340942	-0.6534959	-0.6942318	-0.7085244	-0.7142230
95	-0.2113525	-0.2675262	-0.2861043	-0.2925625	-0.2950487
96	-0.4007593	-0.5044106	-0.5390926	-0.5515348	-0.5564058
97	-0.2026929	-0.2477944	-0.2613840	-0.2657824	-0.2674618
98	-0.3803255	-0.4760219	-0.5079943	-0.5192363	-0.5236333
99	-0.3863712	-0.4798918	-0.5103054	-0.5208674	-0.5249950
100	-0.3752817	-0.4582873	-0.4842353	-0.4928826	-0.4962225
101	-0.3099365	-0.3724560	-0.3936580	-0.4011446	-0.4041726
102	-0.5136854	-0.6229343	-0.6610253	-0.6743543	-0.6797835
103	-0.9110655	-1.1105311	-1.1810107	-1.2064943	-1.2167792
104	-1.1078840	-1.3549002	-1.4427634	-1.4744029	-1.4871912
105	-0.6110009	-0.7454512	-0.7928846	-0.8103934	-0.8174442
106	-0.0347215	-0.0393950	-0.0403575	-0.0406349	-0.0407402

^a Numeração correspondente a cada sistema.

Tabela 3: Energia de correlação CCSD/cc-pVXZ extrapolada para o limite CBS através dos esquema USTE($x - 1, x$).

N^a	USTE(d, t)	USTE(t, q)	USTE(q, p)	USTE(p, h)
1	-0.6480392	-0.6519520	-0.6543905	-0.6540089
2	-0.6505625	-0.6539296	-0.6562605	-0.6559916
3	-0.7190346	-0.7254499	-0.7298552	-0.7294715
4	-0.9769011	-0.9855612	-0.9908136	-0.9902471
5	-1.2964513	-1.3101216	-1.3184953	-1.3177751
6	-0.4498289	-0.4517614	-0.4538100	-0.4535313
7	-0.7123626	-0.7169753	-0.7200600	-0.7196207
8	-1.0323204	-1.0415988	-1.0476891	-1.0470062
9	-0.3798620	-0.3797582	-0.3801523	-0.3799465
10	-0.3723690	-0.3721024	-0.3722999	-0.3721458
11	-0.6348372	-0.6364476	-0.6378049	-0.6373002
12	-0.6316782	-0.6340206	-0.6353434	-0.6349135
13	-0.6526522	-0.6546477	-0.6558250	-0.6555462
14	-0.6349648	-0.6362995	-0.6376073	-0.6372046
15	-0.1783433	-0.1761212	-0.1758287	-0.1757327
16	-0.7669392	-0.7720471	-0.7759063	-0.7753483
17	-0.6092791	-0.6088610	-0.6093464	-0.6089092
18	-0.6204437	-0.6196758	-0.6207617	-0.6203569
19	-0.6188846	-0.6187586	-0.6190702	-0.6188345
20	-0.4451957	-0.4456703	-0.4465674	-0.4463202
21	-0.4406365	-0.4404597	-0.4413184	-0.4409261
22	-0.7169929	-0.7181851	-0.7206713	-0.7201554
23	-0.7008514	-0.7032952	-0.7052838	-0.7047207
24	-0.9664387	-0.9696618	-0.9730611	-0.9722577
25	-0.5012518	-0.5023537	-0.5040146	-0.5036733
26	-0.4233124	-0.4215050	-0.4215134	-0.4212741
27	-0.6753032	-0.6759900	-0.6771197	-0.6766505
28	-0.9467662	-0.9490057	-0.9517338	-0.9510755
29	-0.9491154	-0.9523447	-0.9546878	-0.9540632
30	-0.2366758	-0.2337279	-0.2330995	-0.2330212
31	-0.9053909	-0.9060457	-0.9073591	-0.9066022
32	-0.4917586	-0.4905289	-0.4910768	-0.4906477
33	-0.4680303	-0.4648017	-0.4644999	-0.4641325
34	-0.3930327	-0.3952547	-0.3964949	-0.3962662
35	-0.6530144	-0.6579781	-0.6601332	-0.6597096
36	-0.8832520	-0.8899639	-0.8937551	-0.8932653
37	-1.4578403	-1.4712441	-1.4795061	-1.4786796
38	-0.6160860	-0.6186216	-0.6204009	-0.6200936
39	-1.1905737	-1.1997593	-1.2058355	-1.2051587
40	-0.3487591	-0.3473877	-0.3471448	-0.3470183
41	-0.9233855	-0.9285248	-0.9324104	-0.9319155
42	-0.5995111	-0.6001398	-0.6007973	-0.6005205
43	-0.6151918	-0.6151880	-0.6165356	-0.6161363
44	-0.8529847	-0.8555626	-0.8576917	-0.8572076
45	-0.6569152	-0.6579748	-0.6596363	-0.6593241
46	-0.9095607	-0.9129189	-0.9157562	-0.9152435
47	-0.5758005	-0.5741641	-0.5741411	-0.5738993
48	-0.5685664	-0.5671884	-0.5671141	-0.5669454
49	-0.3897442	-0.3868348	-0.3862650	-0.3861746
50	-0.6428513	-0.6420902	-0.6427214	-0.6424171
51	-0.6499518	-0.6486601	-0.6496793	-0.6492917
52	-0.8984998	-0.8997115	-0.9014258	-0.9007818

N ^a	USTE(d, t)	USTE(t, q)	USTE(q, p)	USTE(p, h)
53	-0.8975834	-0.8985465	-0.9004189	-0.8998306
54	-0.7000358	-0.6996424	-0.7010165	-0.7006355
55	-0.6266754	-0.6233976	-0.6234943	-0.6231023
56	-0.4345913	-0.4302119	-0.4294008	-0.4292600
57	-0.6880737	-0.6855159	-0.6859272	-0.6855214
58	-0.6908975	-0.6882409	-0.6884859	-0.6879975
59	-0.7255336	-0.7260771	-0.7267605	-0.7264132
60	-0.7309378	-0.7291211	-0.7291150	-0.7288430
61	-0.5459376	-0.5429346	-0.5421107	-0.5419999
62	-0.5510383	-0.5482240	-0.5478135	-0.5475959
63	-0.5458691	-0.5431243	-0.5424029	-0.5422914
64	-0.5930002	-0.5883470	-0.5878536	-0.5876264
65	-0.5888732	-0.5845757	-0.5836967	-0.5835521
66	-0.6341098	-0.6283946	-0.6273203	-0.6271182
67	-0.9677744	-0.9715917	-0.9734145	-0.9729214
68	-0.7042511	-0.7011208	-0.7000743	-0.6999825
69	-0.7131769	-0.7109002	-0.7104449	-0.7102643
70	-0.7168065	-0.7136117	-0.7135656	-0.7132549
71	-0.7010706	-0.6982067	-0.6974684	-0.6973261
72	-1.0383524	-1.0382237	-1.0384857	-1.0381736
73	-0.3101505	-0.3127782	-0.3145664	-0.3141464
74	-0.5736847	-0.5768584	-0.5801239	-0.5795346
75	-0.8400908	-0.8449397	-0.8497784	-0.8489605
76	-0.5412500	-0.5430086	-0.5453920	-0.5448765
77	-0.7746865	-0.7768347	-0.7797369	-0.7789155
78	-0.7647729	-0.7709773	-0.7751375	-0.7745668
79	-0.5926375	-0.5978018	-0.6020530	-0.6016042
80	-1.0084130	-1.0164950	-1.0222924	-1.0215579
81	-1.0053375	-1.0133264	-1.0190378	-1.0183259
82	-0.8537655	-0.8605921	-0.8665258	-0.8658935
83	-1.1371086	-1.1463079	-1.1536992	-1.1528136
84	-1.0864883	-1.0969000	-1.1043960	-1.1036485
85	-0.4861174	-0.4874066	-0.4889656	-0.4886134
86	-0.7482775	-0.7519950	-0.7548754	-0.7542508
87	-0.7483004	-0.7520165	-0.7548970	-0.7542724
88	-0.7540427	-0.7586016	-0.7611649	-0.7606025
89	-1.0115438	-1.0179933	-1.0217766	-1.0209595
90	-0.6561708	-0.6577561	-0.6586706	-0.6583270
91	-0.4603467	-0.4597048	-0.4603831	-0.4600200
92	-0.4596576	-0.4589788	-0.4596593	-0.4593212
93	-0.4494438	-0.4491704	-0.4498310	-0.4494706
94	-0.7178174	-0.7202487	-0.7221863	-0.7216007
95	-0.2977869	-0.2979696	-0.2987357	-0.2982674
96	-0.5602474	-0.5612431	-0.5634280	-0.5627121
97	-0.2720905	-0.2700633	-0.2699867	-0.2696360
98	-0.5275734	-0.5284142	-0.5299821	-0.5293259
99	-0.5302712	-0.5297297	-0.5309633	-0.5303390
100	-0.5030023	-0.5008076	-0.5011483	-0.5005466
101	-0.4061352	-0.4071991	-0.4083008	-0.4080928
102	-0.6817865	-0.6853530	-0.6870952	-0.6868124
103	-1.2179829	-1.2260241	-1.2308533	-1.2300946
104	-1.4879675	-1.4988792	-1.5046462	-1.5037477
105	-0.8178794	-0.8231790	-0.8271295	-0.8265727
106	-0.0419126	-0.0409722	-0.0409000	-0.0408765

^a Numeração correspondente a cada sistema.

Tabela 4: Energia de correlação calculados ao nível MP2/cc-pVXZ.

N ^a	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	cc-pV6Z
1	-0.4678338	-0.5888831	-0.6338907	-0.6524905	-0.6609055
2	-0.4628095	-0.5841892	-0.6289929	-0.6473989	-0.6557710
3	-0.4840348	-0.6341054	-0.6897943	-0.7133462	-0.7239881
4	-0.6762719	-0.8771361	-0.9517828	-0.9829822	-0.9970493
5	-0.8689962	-1.1505665	-1.2550081	-1.2989674	-1.3188046
6	-0.2975597	-0.3872203	-0.4198472	-0.4334693	-0.4396035
7	-0.4977130	-0.6384141	-0.6903089	-0.7117923	-0.7214559
8	-0.6896320	-0.9122472	-0.9941422	-1.0283920	-1.0437793
9	-0.2850184	-0.3459373	-0.3681722	-0.3770806	-0.3811414
10	-0.2721026	-0.3330978	-0.3552949	-0.3640870	-0.3681114
11	-0.4659882	-0.5781710	-0.6192877	-0.6359469	-0.6434087
12	-0.4665665	-0.5783408	-0.6198532	-0.6366424	-0.6441892
13	-0.4958390	-0.6080353	-0.6495273	-0.6661816	-0.6737334
14	-0.4607042	-0.5725652	-0.6133922	-0.6298784	-0.6373044
15	-0.1101841	-0.1386951	-0.1482016	-0.1518489	-0.1535055
16	-0.5104794	-0.6727795	-0.7318100	-0.7562626	-0.7672060
17	-0.4483871	-0.5515360	-0.5886510	-0.6033570	-0.6099614
18	-0.4630527	-0.5635413	-0.5994300	-0.6139645	-0.6204987
19	-0.4641659	-0.5649418	-0.6014093	-0.6157460	-0.6222712
20	-0.3167243	-0.3956460	-0.4241742	-0.4356951	-0.4408866
21	-0.3035263	-0.3831477	-0.4116434	-0.4231922	-0.4283179
22	-0.5129321	-0.6451944	-0.6926378	-0.7121352	-0.7208460
23	-0.4991824	-0.6300460	-0.6778519	-0.6973260	-0.7060072
24	-0.6883750	-0.8700043	-0.9359948	-0.9631427	-0.9752353
25	-0.3337275	-0.4340479	-0.4697307	-0.4842315	-0.4907222
26	-0.3018797	-0.3716990	-0.3960423	-0.4055369	-0.4098135
27	-0.4823671	-0.6038779	-0.6477627	-0.6653446	-0.6732087
28	-0.6857722	-0.8541778	-0.9153557	-0.9403414	-0.9515232
29	-0.6958701	-0.8645550	-0.9267227	-0.9518525	-0.9630789
30	-0.1611137	-0.1982672	-0.2100715	-0.2143440	-0.2163052
31	-0.6454903	-0.8096087	-0.8686817	-0.8921918	-0.9026326
32	-0.3383013	-0.4281842	-0.4594949	-0.4718734	-0.4773490
33	-0.3254049	-0.4045801	-0.4313345	-0.4415697	-0.4461083
34	-0.2875196	-0.3557971	-0.3816568	-0.3923515	-0.3971933
35	-0.4824692	-0.6018457	-0.6472233	-0.6658822	-0.6742867
36	-0.6155695	-0.7911397	-0.8563172	-0.8832425	-0.8954326
37	-0.9892871	-1.2958767	-1.4095782	-1.4571265	-1.4785541
38	-0.4363307	-0.5512318	-0.5933900	-0.6105461	-0.6183534
39	-0.8091868	-1.0551327	-1.1457846	-1.1834850	-1.2004764
40	-0.2559407	-0.3102013	-0.3295130	-0.3369818	-0.3404355
41	-0.6317718	-0.8161057	-0.8834115	-0.9111301	-0.9236468
42	-0.4368602	-0.5397307	-0.5772385	-0.5921467	-0.5989281
43	-0.4452105	-0.5531309	-0.5918421	-0.6075730	-0.6146510
44	-0.6158623	-0.7676303	-0.8234859	-0.8461856	-0.8564182
45	-0.4522996	-0.5755729	-0.6197945	-0.6376426	-0.6457270
46	-0.6366744	-0.8090926	-0.8718587	-0.8974128	-0.9089392
47	-0.4234883	-0.5160260	-0.5488928	-0.5616952	-0.5675505
48	-0.4121855	-0.5042386	-0.5370300	-0.5497655	-0.5556265
49	-0.2747575	-0.3355406	-0.3562049	-0.3639846	-0.3675751
50	-0.4573080	-0.5676403	-0.6069268	-0.6224666	-0.6295107
51	-0.4619806	-0.5752767	-0.6150872	-0.6310005	-0.6381659
52	-0.6387447	-0.8013160	-0.8599855	-0.8835105	-0.8940433
53	-0.6380167	-0.8000966	-0.8583132	-0.8817267	-0.8922454

N ^a	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	cc-pV6Z
54	-0.4751847	-0.6067475	-0.6529797	-0.6714076	-0.6797211
55	-0.4488235	-0.5520850	-0.5875636	-0.6013818	-0.6076014
56	-0.3019616	-0.3700099	-0.3922865	-0.4005311	-0.4043194
57	-0.4784481	-0.5984535	-0.6398389	-0.6560124	-0.6632982
58	-0.4804183	-0.6016132	-0.6435257	-0.6598349	-0.6671248
59	-0.5595171	-0.6757643	-0.7185287	-0.7355651	-0.7433425
60	-0.5409535	-0.6574778	-0.6991463	-0.7153904	-0.7228382
61	-0.3917560	-0.4773632	-0.5071704	-0.5183698	-0.5235492
62	-0.4009184	-0.4871366	-0.5171076	-0.5285841	-0.5338527
63	-0.3966898	-0.4822355	-0.5121542	-0.5234615	-0.5287176
64	-0.4232493	-0.5167266	-0.5481002	-0.5600496	-0.5655308
65	-0.4173654	-0.5096054	-0.5409200	-0.5526568	-0.5580686
66	-0.4449414	-0.5440751	-0.5769532	-0.5891616	-0.5947739
67	-0.7332315	-0.9017465	-0.9646199	-0.9899214	-1.0014102
68	-0.5137212	-0.6237902	-0.6625676	-0.6771272	-0.6838964
69	-0.5239923	-0.6335832	-0.6725724	-0.6876005	-0.6945387
70	-0.5284951	-0.6437136	-0.6837069	-0.6992331	-0.7063457
71	-0.5144480	-0.6241144	-0.6629195	-0.6776790	-0.6845270
72	-0.8036200	-0.9693502	-1.0299584	-1.0536996	-1.0646513
73	-0.2016184	-0.2717635	-0.2975056	-0.3082940	-0.3129673
74	-0.3865243	-0.5065146	-0.5499656	-0.5682333	-0.5762910
75	-0.5800263	-0.7492306	-0.8108931	-0.8369433	-0.8484593
76	-0.3633422	-0.4739210	-0.5135621	-0.5299642	-0.5372011
77	-0.5318481	-0.6837567	-0.7384081	-0.7608693	-0.7707232
78	-0.5500063	-0.6979821	-0.7534485	-0.7768575	-0.7872708
79	-0.3940682	-0.5226387	-0.5697167	-0.5897306	-0.5986742
80	-0.7081297	-0.9071356	-0.9812404	-1.0125084	-1.0264706
81	-0.7033284	-0.9026446	-0.9768308	-1.0080914	-1.0220673
82	-0.5819159	-0.7598146	-0.8251515	-0.8530473	-0.8655191
83	-0.7948644	-1.0235606	-1.1080009	-1.1439437	-1.1599379
84	-0.7379153	-0.9670674	-1.0520801	-1.0882076	-1.1043683
85	-0.3498794	-0.4368342	-0.4686386	-0.4817977	-0.4876645
86	-0.5443542	-0.6812239	-0.7318980	-0.7529323	-0.7622742
87	-0.5443823	-0.6812522	-0.7319253	-0.7529595	-0.7623012
88	-0.5594812	-0.6965149	-0.7479470	-0.7690732	-0.7784567
89	-0.7451093	-0.9319310	-1.0018727	-1.0306544	-1.0434406
90	-0.5050072	-0.6134974	-0.6536785	-0.6697527	-0.6769919
91	-0.3319208	-0.4097616	-0.4374689	-0.4486282	-0.4535812
92	-0.3309492	-0.4090398	-0.4368595	-0.4480917	-0.4530911
93	-0.3135081	-0.3925102	-0.4209317	-0.4323606	-0.4374377
94	-0.5215106	-0.6495693	-0.6968057	-0.7160891	-0.7246386
95	-0.2017947	-0.2616301	-0.2829561	-0.2916604	-0.2953568
96	-0.3866184	-0.4970603	-0.5364579	-0.5527550	-0.5598373
97	-0.1864595	-0.2352489	-0.2516802	-0.2580652	-0.2607901
98	-0.3604232	-0.4628934	-0.4999052	-0.5150818	-0.5216485
99	-0.3667121	-0.4670316	-0.5023301	-0.5166205	-0.5228371
100	-0.3502429	-0.4401109	-0.4711058	-0.4833188	-0.4886015
101	-0.3071998	-0.3745000	-0.3995433	-0.4099020	-0.4146076
102	-0.5270972	-0.6438119	-0.6878057	-0.7057212	-0.7138346
103	-0.9278808	-1.1414146	-1.2222875	-1.2560264	-1.2711004
104	-1.1450179	-1.4077170	-1.5077728	-1.5492005	-1.5677347
105	-0.6345497	-0.7786417	-0.8328531	-0.8558155	-0.8660473
106	-0.0263959	-0.0316860	-0.0331202	-0.0336612	-0.0339059

^a Numeração correspondente a cada sistema.

Tabela 5: Energia de correlação MP2/cc-pVXZ extrapolada para o limite CBS através dos esquema USTE($x - 1, x$).

N^a	USTE(d, t)	USTE(t, q)	USTE(q, p)	USTE(p, h)
1	-0.6683221	-0.6693947	-0.6725859	-0.6720169
2	-0.6638451	-0.6643361	-0.6672850	-0.6668258
3	-0.7325898	-0.7337242	-0.7387920	-0.7380398
4	-1.0089539	-1.0106675	-1.0166903	-1.0156241
5	-1.3353480	-1.3373964	-1.3464616	-1.3449981
6	-0.4460604	-0.4455848	-0.4481868	-0.4477032
7	-0.7307497	-0.7312459	-0.7350031	-0.7342161
8	-1.0583392	-1.0587447	-1.0653959	-1.0640971
9	-0.3859155	-0.3857121	-0.3867053	-0.3865033
10	-0.3731261	-0.3728050	-0.3735860	-0.3734255
11	-0.6517914	-0.6517224	-0.6539456	-0.6532615
12	-0.6516931	-0.6526001	-0.6547817	-0.6541542
13	-0.6816645	-0.6822581	-0.6841751	-0.6837051
14	-0.6459744	-0.6455984	-0.6476902	-0.6471099
15	-0.1574055	-0.1557008	-0.1557894	-0.1556929
16	-0.7792895	-0.7783759	-0.7826814	-0.7816561
17	-0.6192278	-0.6179290	-0.6192454	-0.6186821
18	-0.6294873	-0.6277406	-0.6296678	-0.6291266
19	-0.6310763	-0.6301765	-0.6312355	-0.6308873
20	-0.4474386	-0.4466785	-0.4481424	-0.4477416
21	-0.4353995	-0.4341221	-0.4356696	-0.4350860
22	-0.7319920	-0.7300633	-0.7332004	-0.7323481
23	-0.7159257	-0.7155634	-0.7183661	-0.7174701
24	-0.9891992	-0.9880511	-0.9924735	-0.9912027
25	-0.4998835	-0.4978789	-0.4998982	-0.4992927
26	-0.4175182	-0.4152454	-0.4157950	-0.4154605
27	-0.6836198	-0.6823810	-0.6843402	-0.6835926
28	-0.9646946	-0.9636156	-0.9673362	-0.9662879
29	-0.9752551	-0.9757634	-0.9790030	-0.9779027
30	-0.2226493	-0.2193833	-0.2189600	-0.2188949
31	-0.9173120	-0.9152812	-0.9175923	-0.9164189
32	-0.4871702	-0.4841942	-0.4852473	-0.4845792
33	-0.4565391	-0.4524396	-0.4526278	-0.4521013
34	-0.4006045	-0.4020561	-0.4039062	-0.4035865
35	-0.6801869	-0.6830192	-0.6860414	-0.6853843
36	-0.9063583	-0.9077322	-0.9123329	-0.9115289
37	-1.4970772	-1.4992711	-1.5084982	-1.5068478
38	-0.6266361	-0.6266463	-0.6290818	-0.6286624
39	-1.2165356	-1.2172949	-1.2242170	-1.2229123
40	-0.3458100	-0.3447469	-0.3450511	-0.3449960
41	-0.9370755	-0.9365054	-0.9410776	-0.9401742
42	-0.6072398	-0.6068264	-0.6082537	-0.6078826
43	-0.6239540	-0.6223793	-0.6245688	-0.6239972
44	-0.8672286	-0.8675473	-0.8707106	-0.8699297
45	-0.6564714	-0.6546785	-0.6569259	-0.6564019
46	-0.9222426	-0.9213714	-0.9250217	-0.9241589
47	-0.5767542	-0.5748196	-0.5755271	-0.5752820
48	-0.5646488	-0.5628973	-0.5635251	-0.5633655
49	-0.3754297	-0.3725058	-0.3723898	-0.3723161
50	-0.6400463	-0.6379178	-0.6392559	-0.6388121
51	-0.6496277	-0.6464915	-0.6481933	-0.6476273
52	-0.9080040	-0.9062667	-0.9089272	-0.9079511

N ^a	USTE(d, t)	USTE(t, q)	USTE(q, p)	USTE(p, h)
53	-0.9064621	-0.9042371	-0.9070229	-0.9061346
54	-0.6930861	-0.6894498	-0.6913172	-0.6906986
55	-0.6198507	-0.6155507	-0.6163111	-0.6158141
56	-0.4146668	-0.4098593	-0.4094387	-0.4093217
57	-0.6772075	-0.6724856	-0.6734864	-0.6729187
58	-0.6811478	-0.6765882	-0.6774556	-0.6767505
59	-0.7520519	-0.7522632	-0.7539714	-0.7536120
60	-0.7339473	-0.7320163	-0.7329406	-0.7326727
61	-0.5335432	-0.5306837	-0.5304698	-0.5303882
62	-0.5437176	-0.5407501	-0.5409834	-0.5408096
63	-0.5383752	-0.5357554	-0.5356781	-0.5356578
64	-0.5780714	-0.5728491	-0.5729599	-0.5727684
65	-0.5701382	-0.5656224	-0.5653374	-0.5652145
66	-0.6091319	-0.6028889	-0.6023516	-0.6021847
67	-1.0123351	-1.0142173	-1.0172575	-1.0165804
68	-0.6960234	-0.6931570	-0.6928575	-0.6928346
69	-0.7055026	-0.7033289	-0.7038370	-0.7037001
70	-0.7193261	-0.7152554	-0.7160078	-0.7157375
71	-0.6960834	-0.6935307	-0.6936253	-0.6935693
72	-1.0781112	-1.0777689	-1.0793499	-1.0791123
73	-0.3177965	-0.3178121	-0.3199500	-0.3191381
74	-0.5852587	-0.5842417	-0.5879699	-0.5869307
75	-0.8602715	-0.8595353	-0.8650883	-0.8636653
76	-0.5464887	-0.5448328	-0.5476852	-0.5467570
77	-0.7834473	-0.7815196	-0.7851366	-0.7837345
78	-0.7950917	-0.7972029	-0.8021488	-0.8010209
79	-0.6070135	-0.6068540	-0.6113538	-0.6104837
80	-1.0377339	-1.0396976	-1.0462907	-1.0449068
81	-1.0334466	-1.0353522	-1.0418657	-1.0405215
82	-0.8765612	-0.8766922	-0.8831862	-0.8819873
83	-1.1736433	-1.1746112	-1.1827766	-1.1810572
84	-1.1174493	-1.1191420	-1.1272401	-1.1257073
85	-0.4938986	-0.4937274	-0.4960149	-0.4954112
86	-0.7710451	-0.7718720	-0.7756580	-0.7746094
87	-0.7710736	-0.7718985	-0.7756850	-0.7746363
88	-0.7864437	-0.7885190	-0.7918981	-0.7908470
89	-1.0545334	-1.0570459	-1.0617504	-1.0603240
90	-0.6846945	-0.6853752	-0.6871194	-0.6865507
91	-0.4608449	-0.4593257	-0.4606848	-0.4601214
92	-0.4602870	-0.4588049	-0.4602270	-0.4596925
93	-0.4443556	-0.4433519	-0.4447086	-0.4441416
94	-0.7336083	-0.7340679	-0.7369232	-0.7359275
95	-0.3008973	-0.2997790	-0.3010646	-0.3002376
96	-0.5695382	-0.5675365	-0.5703626	-0.5691890
97	-0.2672671	-0.2646420	-0.2649636	-0.2643881
98	-0.5301398	-0.5291018	-0.5314788	-0.5303195
99	-0.5328666	-0.5301752	-0.5320600	-0.5310458
100	-0.4990871	-0.4955560	-0.4965139	-0.4955770
101	-0.4186660	-0.4192986	-0.4210937	-0.4208209
102	-0.7204063	-0.7225100	-0.7250772	-0.7245478
103	-1.2815469	-1.2860837	-1.2924782	-1.2910046
104	-1.5801142	-1.5867014	-1.5939595	-1.5922078
105	-0.8732026	-0.8756175	-0.8806243	-0.8795577
106	-0.0351576	-0.0342516	-0.0342456	-0.0342291

^a Numeração correspondente a cada sistema.

Tabela 6: Energia de atomização em kJ mol^{-1} obtida com o conjunto cc-pVXZ através do esquema $USTE(x-1, x)$ e procedimento $\Delta(\chi-1, \chi)$ (ver texto).

N^a	CCSD ^b	Σ^c	$\Delta(D, T)^d$	$\Delta(T, Q)^d$	$\Delta(Q, 5)^d$	$\Delta(5, 6)^d$	$(D, T)^e$	$(T, Q)^e$	$(Q, 5)^e$	$(5, 6)^e$	$ATcT^f$
1	1204.4	30.8	-3.4	14.9	16.4	16.9	1231.8	1250.2	1251.7	1252.1	1250.3±1.7
2	904.1	38.3	-2.9	14.0	15.3	16.0	939.6	956.5	957.7	958.4	959.2±2.7
3	1029.6	19.0	-4.4	10.2	12.5	13.2	1044.2	1058.9	1061.1	1061.8	1059.1±0.8
4	1679.5	19.1	-6.5	17.2	19.6	20.6	1692.0	1715.7	1718.2	1719.1	1718.4±0.9
5	1924.2	3.6	-7.6	19.4	22.7	24.0	1920.1	1947.2	1950.5	1951.7	1947.9±0.6
6	856.0	-7.2	1.7	7.9	8.7	8.9	850.5	856.7	857.5	857.7	
7	1621.5	-6.1	-1.4	15.1	16.5	17.0	1614.1	1630.5	1631.9	1632.5	1631.4±0.9
8	1856.7	-25.9	-1.3	17.6	19.6	20.2	1829.6	1848.4	1850.4	1851.0	1848.7±0.9
9	1251.4	3.7	2.0	13.2	14.0	14.1	1257.2	1268.3	1269.1	1269.3	1268.3±0.2
10	1190.9	1.9	2.5	13.2	13.5	13.8	1195.3	1206.0	1206.3	1206.6	1207.0±0.6
11	1629.8	7.7	0.6	19.4	20.7	20.8	1638.2	1657.0	1658.3	1658.4	1657.2±1.0
12	1727.3	13.2	-0.4	20.3	21.5	21.8	1740.0	1760.8	1762.0	1762.3	1761.0±0.4
13	1420.5	33.9	-0.3	19.6	20.4	21.1	1454.1	1474.0	1474.8	1475.5	1474.1±1.2
14	1379.6	11.4	0.5	18.6	19.7	20.1	1391.4	1409.5	1410.7	1411.1	1410.2±1.0
15	742.6	-32.3	7.3	5.9	5.2	5.2	717.6	716.2	715.5	715.5	714.9±0.2
16	1779.5	-52.9	4.1	15.3	16.2	16.4	1730.8	1742.0	1742.8	1743.0	1741.7±0.8
17	1940.5	-21.5	6.3	23.6	24.4	24.4	1925.3	1942.6	1943.4	1943.3	
18	1756.4	-14.2	4.8	21.2	23.5	23.6	1747.1	1763.4	1765.8	1765.9	
19	1790.9	-2.4	4.2	22.2	22.6	23.1	1792.7	1810.7	1811.0	1811.6	
20	1516.2	-31.8	3.3	12.2	12.5	12.9	1487.7	1496.6	1497.0	1497.3	1495.8±0.2
21	1301.9	-35.7	4.9	12.1	12.3	12.3	1271.1	1278.3	1278.6	1278.5	1277.8±1.1
22	1628.9	-19.2	3.7	17.6	20.1	20.5	1613.3	1627.3	1629.8	1630.1	1629.6±1.7
23	2021.1	-31.7	2.0	19.2	20.4	20.6	1991.4	2008.6	2009.8	2010.0	2008.4±0.3
24	2136.3	-12.3	1.1	23.6	26.4	26.7	2125.1	2147.6	2150.4	2150.8	
25	1730.5	-78.6	8.7	12.7	12.4	12.5	1660.5	1664.5	1664.3	1664.3	1665.1±0.6
26	1779.8	-61.3	9.4	16.0	15.8	15.9	1727.8	1734.5	1734.3	1734.4	1733.5±1.0
27	2290.1	-56.1	7.1	23.5	24.2	24.4	2241.1	2257.5	2258.2	2258.4	
28	2382.4	-30.9	20.5	26.4	29.2	29.7	2372.0	2377.9	2380.7	2381.1	
29	2387.7	-30.4	19.6	28.0	29.9	30.4	2376.9	2385.4	2387.2	2387.7	
30	1733.7	-101.1	12.8	9.5	8.0	8.0	1645.4	1642.1	1640.6	1640.6	1642.2±0.1
31	3032.2	-84.1	-9.3	14.8	35.4	35.3	2938.9	2962.9	2983.5	2983.4	
32	2098.1	-100.6	12.0	16.4	15.8	15.7	2009.4	2013.8	2013.3	2013.1	2012.7±0.2
33	2379.3	-128.8	16.8	19.7	18.7	18.5	2267.3	2270.2	2269.2	2269.0	2269.0±0.5
34	1040.0	23.3	-5.1	8.4	9.6	10.0	1058.2	1071.7	1073.0	1073.3	1072.1±0.1
35	1550.4	32.0	-7.8	16.1	17.7	18.3	1574.7	1598.5	1600.1	1600.7	1598.2±0.1
36	1528.1	29.0	-2.5	17.4	18.1	18.7	1554.6	1574.5	1575.2	1575.9	1577.0±1.7
37	2352.7	22.5	-5.8	25.0	28.1	29.3	2369.4	2400.2	2403.3	2404.5	2405.2±1.0
38	1594.8	1.2	3.0	15.2	15.3	15.7	1599.0	1611.2	1611.3	1611.7	1612.3±1.0
39	2347.8	-7.8	-0.3	22.7	24.8	25.7	2339.7	2362.7	2364.7	2365.6	
40	1638.4	-24.8	7.9	13.2	12.7	12.9	1621.6	1626.9	1626.4	1626.5	1626.2±0.2
41	2369.5	-37.1	4.6	20.3	21.3	21.9	2337.0	2352.7	2353.7	2354.3	
42	2147.6	-18.3	4.7	18.5	18.3	18.8	2134.0	2147.7	2147.5	2148.0	2147.3±0.2
43	1815.3	-5.1	7.3	19.4	21.0	21.2	1817.5	1829.6	1831.2	1831.4	
44	2549.7	-16.4	1.2	23.3	24.9	25.5	2534.5	2556.6	2558.2	2558.9	2555.3±0.6
45	2330.5	-64.7	9.5	17.9	17.7	18.1	2275.3	2283.7	2283.5	2283.9	2278.4±1.7
46	2862.1	-60.5	6.2	23.8	24.6	25.2	2807.8	2825.4	2826.2	2826.8	
47	2493.2	-54.4	9.9	21.5	21.3	21.6	2448.7	2460.3	2460.1	2460.4	
48	2393.2	-57.5	9.2	21.4	21.1	21.6	2344.9	2357.1	2356.8	2357.3	
49	2305.3	-92.4	13.7	15.0	13.6	13.9	2226.7	2227.9	2226.6	2226.8	2225.9±0.2
50	2756.7	-87.7	10.7	20.7	20.5	20.9	2679.6	2689.7	2689.4	2689.9	2688.9±0.4
51	2645.2	-92.7	12.7	21.4	22.2	22.4	2565.2	2573.9	2574.7	2574.9	2573.9±0.5
52	3257.2	-85.9	9.5	27.9	28.4	28.7	3180.8	3199.2	3199.8	3200.0	3199.3±1.5
53	3186.0	-86.3	9.3	27.1	28.0	28.4	3109.0	3126.8	3127.7	3128.1	3125.2±0.6
54	2952.4	-133.6	16.3	20.9	19.9	20.1	2835.1	2839.7	2838.7	2838.9	2838.5±1.9
55	2927.5	-122.5	17.9	25.2	25.3	25.2	2823.0	2830.2	2830.3	2830.2	
56	2931.8	-161.3	20.1	17.5	15.6	15.6	2790.6	2788.0	2786.0	2786.1	2787.2±0.2
57	3266.2	-155.8	18.5	23.8	23.0	23.1	3128.8	3134.2	3133.4	3133.5	3132.4±0.5
58	3316.8	-156.0	19.5	24.6	23.3	23.2	3180.3	3185.4	3184.1	3184.0	3182.8±0.3

N^a	CCSD ^b	Σ^c	$\Delta(D, T)^d$	$\Delta(T, Q)^d$	$\Delta(Q, 5)^d$	$\Delta(5, 6)^d$	$(D, T)^e$	$(T, Q)^e$	$(Q, 5)^e$	$(5, 6)^e$	$ATcT^f$
59	1973.5	58.7	0.1	24.3	25.7	26.1	2032.3	2056.5	2057.9	2058.4	2055.8±0.5
60	3073.8	-41.5	11.4	26.9	26.8	27.3	3043.7	3059.2	3059.1	3059.5	
61	2860.1	-79.5	15.6	21.1	19.1	19.6	2796.3	2801.7	2799.8	2800.2	2800.9±0.5
62	2767.4	-82.5	15.6	21.6	20.7	20.9	2700.6	2706.5	2705.7	2705.8	2705.1±1.0
63	2866.9	-81.5	15.4	21.5	19.8	20.3	2800.8	2806.9	2805.2	2805.6	2805.6±0.5
64	3491.6	-157.0	22.5	23.6	22.5	22.6	3357.0	3358.1	3357.1	3357.2	3359.7±0.6
65	3522.1	-147.7	21.3	23.3	21.2	21.5	3395.6	3397.7	3395.6	3395.9	3395.0±0.4
66	4137.7	-214.6	27.4	25.7	23.1	23.3	3950.4	3948.8	3946.2	3946.4	3944.6±0.4
67	2623.5	71.1	-2.6	27.2	28.0	28.9	2692.0	2721.7	2722.6	2723.5	
68	3417.3	-60.3	17.3	26.8	24.4	25.1	3374.2	3383.8	3381.4	3382.1	
69	3310.7	-63.4	15.3	27.1	26.2	26.7	3262.6	3274.4	3273.5	3274.0	
70	3202.0	-68.2	19.7	29.0	29.2	29.3	3153.5	3162.9	3163.1	3163.2	
71	3456.5	-68.9	16.8	27.0	25.4	26.0	3404.4	3414.6	3413.0	3413.6	
72	3136.4	85.4	4.7	36.0	36.5	37.5	3226.4	3257.8	3258.2	3259.2	
73	577.4	-15.7	1.7	5.3	5.3	4.9	563.3	566.9	566.9	566.6	566.0±0.0
74	617.3	-2.0	0.8	9.0	10.8	10.7	616.1	624.3	626.1	626.0	624.0±0.4
75	795.4	17.5	-2.2	13.6	17.5	17.5	810.7	826.4	830.3	830.4	
76	1025.1	-39.3	5.6	13.8	15.1	14.9	991.3	999.6	1000.9	1000.7	
77	1630.1	-59.1	8.0	24.2	26.6	26.0	1578.9	1595.1	1597.5	1597.0	
78	808.6	54.6	-8.3	14.8	18.7	19.1	854.9	878.0	881.9	882.3	
79	123.9	25.6	-3.1	3.8	5.6	5.9	146.4	153.3	155.1	155.4	154.6±0.2
80	944.4	53.2	-8.1	20.3	25.6	26.0	989.5	1017.9	1023.2	1023.6	
81	941.1	50.6	-7.9	20.3	25.4	25.9	983.8	1012.0	1017.1	1017.6	
82	319.2	44.1	-5.8	8.6	12.8	13.3	357.5	372.0	376.1	376.6	373.3±0.7
83	507.5	89.4	-10.0	13.9	19.8	20.4	587.0	610.9	616.7	617.4	609.7±0.8
84	773.3	37.5	-7.8	16.5	21.8	22.5	802.9	827.2	832.6	833.2	
85	801.5	9.9	-1.3	12.3	14.0	14.3	810.1	823.6	825.4	825.6	823.6±0.1
86	1210.9	21.1	-4.8	18.3	21.5	21.8	1227.3	1250.4	1253.5	1253.8	1251.5±0.4
87	1210.9	22.4	-4.7	18.3	21.5	21.8	1228.6	1251.7	1254.8	1255.1	1253.3±0.1
88	1172.5	24.0	-5.7	19.6	21.9	22.4	1190.9	1216.2	1218.5	1218.9	
89	1493.8	31.8	-8.1	25.4	28.8	29.3	1517.5	1551.0	1554.4	1555.0	1551.6±0.2
90	1275.2	32.3	-1.6	23.4	25.0	25.4	1305.9	1330.9	1332.5	1332.9	1329.7±0.6
91	1153.1	-24.2	4.2	16.4	17.7	17.6	1133.1	1145.3	1146.6	1146.5	1143.5±0.9
92	1175.6	-26.1	4.5	16.6	17.9	17.9	1154.1	1166.2	1167.4	1167.4	1165.8±0.7
93	1073.8	-24.8	4.7	17.9	19.1	19.0	1053.7	1066.9	1068.1	1068.0	1065.1±0.9
94	1517.4	-9.6	0.1	23.6	26.0	26.1	1507.9	1531.4	1533.8	1533.9	
95	948.7	-38.7	5.2	8.9	8.8	8.3	915.2	918.9	918.8	918.4	917.8±0.1
96	1071.7	-29.7	4.4	13.3	14.9	14.6	1046.3	1055.3	1056.9	1056.5	1055.2±0.1
97	1215.4	-68.9	10.3	11.9	11.4	10.9	1156.7	1158.4	1157.9	1157.4	1157.3±0.1
98	1338.0	-64.9	7.9	20.2	22.0	21.5	1281.0	1293.4	1295.1	1294.6	
99	1447.6	-65.7	8.9	17.7	18.6	18.1	1390.9	1399.6	1400.5	1400.0	1398.7±0.5
100	1771.1	-97.2	13.4	21.6	21.9	21.2	1687.3	1695.4	1695.8	1695.1	1695.6±0.2
101	896.1	30.9	-3.8	12.9	15.2	15.6	923.2	939.9	942.2	942.6	941.1±0.1
102	1025.9	57.0	-7.4	19.0	21.0	21.9	1075.5	1102.0	1103.9	1104.8	1102.0±0.1
103	1448.9	111.1	-16.2	28.4	34.3	35.4	1543.8	1588.4	1594.3	1595.4	1591.1±0.2
104	1742.3	127.1	-20.0	35.3	41.7	43.2	1849.5	1904.8	1911.1	1912.6	1908.5±0.2
105	480.0	101.2	-11.6	11.9	16.1	16.9	569.6	593.1	597.2	598.0	596.1±0.1
106	456.6	-26.0	4.1	1.6	1.4	1.4	434.7	432.2	432.0	431.9	432.1±0.0

^a Numeração correspondente a cada sistema, Tabela ??.

^b Energia de atomização CCSD/cc-pCVQZ.

^c Soma de todas as correções obtidas por Klopper [85, 87].

^d Contribuição da energia extrapolada com o par $(\chi - 1, \chi)$ para a energia de atomização (ver texto).

^e Energia de atomização total obtida cada contribuição $\Delta(\chi - 1, \chi)$.

^f Energia de atomização de referência ATcT [88, 89].

Apêndice II

Apêndice referente ao trabalho sobre extrapolações das propriedades elétricas [47, 117] apresentado no Capítulo 4. Neste Apêndice apresentamos as componentes das polarizabilidades para cada método e cada conjunto, além dos valores extrapolados para o limite CBS a partir dos vários métodos de extrapolação usados neste trabalho.

Tabela 7: Componente α_{ii} da polarizabilidade, polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ e anisotropia $\Delta\alpha$ para o nível de teoria HF/aug-cc-pVXZ e valores extrapolados (ver texto).

Molécula		AVDZ	AVTZ	AVQZ	(D, T)	(T, Q)
HF	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	3.79	4.27	4.43	4.42	4.47
	α_{zz}	5.59	5.71	5.75	5.75	5.76
	$\bar{\alpha}$	4.39	4.75	4.87	4.86	4.90
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-1.21	-0.85	-0.73	-0.74	-0.70
	$\Delta\alpha$	1.80	1.44	1.32	1.33	1.29
H ₂ O	α_{xx}	7.33	7.73	7.85	7.85	7.88
	α_{yy}	9.04	9.17	9.19	9.21	9.20
	α_{zz}	8.06	8.39	8.49	8.49	8.52
	$\bar{\alpha}$	8.14	8.43	8.51	8.52	8.53
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-1.50	-1.21	-1.13	-1.12	-1.11
N ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	9.51	9.79	9.83	9.88	9.84
	α_{zz}	14.87	15.03	15.03	15.08	15.03
	$\bar{\alpha}$	11.30	11.54	11.56	11.61	11.57
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.44	-0.20	-0.17	-0.13	-0.17
	$\Delta\alpha$	5.36	5.24	5.20	5.20	5.19
F ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	4.85	5.39	5.55	5.56	5.59
	α_{zz}	14.12	14.48	14.6	14.59	14.63
	$\bar{\alpha}$	7.94	8.42	8.57	8.57	8.61
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.44	0.04	0.19	0.19	0.23
	$\Delta\alpha$	9.27	9.09	9.05	9.03	9.04
Li ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	179.44	179.96	180.61	180.12	180.79
	α_{zz}	255.28	251.75	251.37	250.65	251.27
	$\bar{\alpha}$	204.72	203.89	204.20	203.63	204.28
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-16.28	-17.11	-16.80	-17.37	-16.72
	$\Delta\alpha$	75.84	71.79	70.76	70.52	70.48
CH ₄	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$	15.93	16.00	16.00	16.02	16.00
	$\bar{\alpha}$	15.93	16.00	16.00	16.02	16.00
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.59	-0.52	-0.52	-0.50	-0.52
CO ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	11.29	11.83	11.97	12.00	12.01
	α_{zz}	23.73	23.74	23.74	23.74	23.74
	$\bar{\alpha}$	15.44	15.80	15.89	15.91	15.92
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-2.06	-1.70	-1.61	-1.59	-1.58
	$\Delta\alpha$	12.44	11.91	11.77	11.74	11.73

^a Valores HF/aug-cc-pVXZ. ^b Valores extrapolados HF (ver texto). Diferenças entre valores calculados e experimentais, denotados por $\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$. Todos os dados experimentais foram retirados da referência [118], exceto para o CH₄ [119].

Tabela 8: Componente α_{ii} da polarizabilidade, polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ e anisotropia $\Delta\alpha$ para o nível de teoria MP2/aug-cc-pVXZ e valores extrapolados (ver texto).

Molécula		AVDZ ^a	AVTZ ^a	AVQZ ^a	X3 ^b		USTE ^c		USTE ^d	
					(D, T)	(T, Q)	(D, T)	(T, Q)	(d, t)	(t, q)
HF	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	4.32	4.95	5.17	5.16	5.26	5.22	5.26	5.20	5.26
	α_{zz}	6.20	6.33	6.35	6.37	6.35	6.38	6.35	6.37	6.34
	$\bar{\alpha}$	4.95	5.41	5.56	5.56	5.61	5.61	5.62	5.59	5.62
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.65	-0.19	-0.04	-0.04	0.01	0.01	0.02	-0.01	0.02
	$\Delta\alpha$	1.88	1.38	1.18	1.21	1.09	1.16	1.09	1.17	1.08
H ₂ O	α_{xx}	8.72	9.23	9.39	9.40	9.45	9.45	9.45	9.43	9.46
	α_{yy}	9.81	9.96	9.96	10.01	9.95	10.02	9.95	10.01	9.95
	α_{zz}	9.05	9.48	9.63	9.62	9.69	9.67	9.70	9.65	9.70
	$\bar{\alpha}$	9.19	9.56	9.66	9.68	9.70	9.72	9.70	9.70	9.70
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.45	-0.09	0.02	0.04	0.05	0.08	0.05	0.06	0.06
	$\Delta\alpha$	0.97	0.64	0.50	0.53	0.43	0.50	0.43	0.51	0.43
N ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	9.92	10.12	10.13	10.17	10.12	10.14	10.12	10.16	10.12
	α_{zz}	14.32	14.29	14.27	14.26	14.26	14.18	14.25	14.22	14.25
	$\bar{\alpha}$	11.39	11.51	11.51	11.53	11.50	11.48	11.50	11.51	11.50
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.35	-0.23	-0.23	-0.20	-0.24	-0.25	-0.24	-0.23	-0.24
	$\Delta\alpha$	4.40	4.17	4.14	4.09	4.14	4.04	4.14	4.06	4.14
F ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	5.43	6.16	6.42	6.41	6.54	6.49	6.54	6.45	6.55
	α_{zz}	10.90	11.30	11.46	11.43	11.52	11.45	11.52	11.44	11.53
	$\bar{\alpha}$	7.25	7.87	8.10	8.08	8.20	8.14	8.20	8.11	8.21
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-1.13	-0.51	-0.28	-0.30	-0.18	-0.24	-0.18	-0.27	-0.17
	$\Delta\alpha$	5.47	5.14	5.04	5.02	4.99	4.96	4.98	4.99	4.98
Li ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	172.63	174.37	174.56	175.05	174.40	175.56	174.39	175.33	174.36
	α_{zz}	270.85	266.73	264.64	265.38	263.29	265.13	263.23	265.24	263.13
	$\bar{\alpha}$	205.37	205.16	204.59	205.16	204.03	205.42	204.00	205.31	203.95
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-15.63	-15.84	-16.41	-15.84	-16.97	-15.58	-17.00	-15.69	-17.05
	$\Delta\alpha$	98.22	92.36	90.08	90.33	88.89	89.58	88.84	89.91	88.77
CH ₄	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$	16.46	16.53	16.52	16.55	16.51	16.55	16.51	16.55	16.51
	$\bar{\alpha}$	16.46	16.53	16.52	16.55	16.51	16.55	16.51	16.55	16.51
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.06	0.01	0.00	0.03	-0.01	0.03	-0.01	0.03	-0.01
CO ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	12.20	12.82	12.95	13.02	12.98	13.06	12.98	13.04	12.98
	α_{zz}	27.55	27.49	27.46	27.46	27.44	27.43	27.44	27.45	27.44
	$\bar{\alpha}$	17.32	17.71	17.79	17.84	17.81	17.85	17.81	17.84	17.81
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.18	0.21	0.29	0.34	0.31	0.35	0.31	0.34	0.31
	$\Delta\alpha$	15.35	14.67	14.51	14.44	14.46	14.38	14.46	14.41	14.46

^a Valores MP2/aug-cc-pVXZ. ^b Extrapolado via método X3(X-1, X) (ver texto). ^c Extrapolado via método USTE(X-1, X) (ver texto). ^d Extrapolado via método USTE(x-1, x) (ver texto). Diferenças entre valores calculados e experimentais, denotados por $\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$. Todos os dados experimentais foram retirados da referência [118], exceto para o CH₄ [119].

Tabela 9: Componente α_{ii} da polarizabilidade, polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ e anisotropia $\Delta\alpha$ para o nível de teoria CCSD/aug-cc-pVXZ e valores extrapolados (ver texto).

Molécula		AVDZ ^a	AVTZ ^a	AVQZ ^a	X3 ^b		USTE ^c		USTE ^d	
					(D, T)	(T, Q)	(D, T)	(T, Q)	(d, t)	(t, q)
HF	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	4.23	4.78	4.96	4.96	5.02	4.98	5.02	4.97	5.02
	α_{zz}	6.12	6.21	6.21	6.23	6.19	6.23	6.19	6.23	6.19
	$\bar{\alpha}$	4.86	5.26	5.38	5.39	5.41	5.40	5.41	5.39	5.41
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.74	-0.34	-0.22	-0.21	-0.19	-0.20	-0.19	-0.21	-0.19
	$\Delta\alpha$	1.89	1.43	1.25	1.28	1.17	1.25	1.17	1.26	1.18
H ₂ O	α_{xx}	8.44	8.81	8.91	8.92	8.93	8.91	8.93	8.92	8.93
	α_{yy}	9.67	9.75	9.73	9.77	9.71	9.76	9.71	9.76	9.71
	α_{zz}	8.83	9.18	9.27	9.29	9.29	9.30	9.29	9.29	9.29
	$\bar{\alpha}$	8.98	9.25	9.30	9.33	9.30	9.33	9.30	9.33	9.30
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.66	-0.40	-0.34	-0.31	-0.34	-0.32	-0.34	-0.31	-0.34
	$\Delta\alpha$	1.09	0.82	0.71	0.74	0.67	0.73	0.67	0.73	0.68
N ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	9.96	10.09	10.09	10.11	10.07	10.07	10.07	10.10	10.07
	α_{zz}	14.71	14.70	14.68	14.68	14.67	14.63	14.67	14.66	14.67
	$\bar{\alpha}$	11.54	11.63	11.62	11.64	11.60	11.60	11.60	11.62	11.61
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.19	-0.11	-0.12	-0.10	-0.13	-0.14	-0.13	-0.11	-0.13
	$\Delta\alpha$	4.75	4.61	4.59	4.56	4.59	4.56	4.59	4.56	4.59
F ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	5.35	5.99	6.20	6.20	6.28	6.23	6.28	6.21	6.28
	α_{zz}	11.65	12.10	12.27	12.25	12.34	12.27	12.34	12.26	12.34
	$\bar{\alpha}$	7.45	8.03	8.22	8.22	8.29	8.25	8.29	8.23	8.29
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.93	-0.35	-0.16	-0.16	-0.09	-0.13	-0.09	-0.15	-0.09
	$\Delta\alpha$	6.30	6.11	6.07	6.05	6.06	6.05	6.06	6.05	6.06
Li ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	167.17	170.07	170.41	171.24	170.36	171.87	170.36	171.52	170.38
	α_{zz}	311.79	305.10	302.87	302.67	301.42	301.82	301.39	302.30	301.54
	$\bar{\alpha}$	215.38	215.08	214.56	215.04	214.04	215.19	214.03	215.11	214.09
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-5.62	-5.92	-6.44	-5.96	-6.96	-5.81	-6.97	-5.89	-6.91
	$\Delta\alpha$	144.62	135.03	132.46	131.43	131.05	129.95	131.03	130.78	131.15
CH ₄	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$	16.25	16.30	16.27	16.31	16.25	16.31	16.25	16.31	16.25
	$\bar{\alpha}$	16.25	16.3	16.27	16.31	16.25	16.31	16.25	16.31	16.25
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.27	-0.22	-0.25	-0.21	-0.27	-0.21	-0.27	-0.21	-0.27
CO ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	11.99	12.51	12.61	12.67	12.62	12.66	12.62	12.67	12.62
	α_{zz}	26.74	26.49	26.39	26.38	26.32	26.31	26.32	26.35	26.32
	$\bar{\alpha}$	16.91	17.17	17.20	17.24	17.18	17.21	17.18	17.23	17.18
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.59	-0.33	-0.30	-0.26	-0.32	-0.29	-0.32	-0.27	-0.32
	$\Delta\alpha$	14.75	13.98	13.78	13.71	13.70	13.65	13.70	13.69	13.70

^a Valores CCSD/aug-cc-pVXZ. ^b Extrapolado via método X3(X - 1, X) (ver texto). ^c Extrapolado via método USTE(X - 1, X) (ver texto). ^d Extrapolado via método USTE(x - 1, x) (ver texto). Diferenças entre valores calculados e experimentais, denotados por $\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$. Todos os dados experimentais foram retirados da referência [118], exceto para o CH₄

Tabela 10: Componente α_{ii} da polarizabilidade, polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ e anisotropia $\Delta\alpha$ para o nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVXZ e valores extrapolados (ver texto).

Molécula		AVDZ ^a	AVTZ ^a	AVQZ ^a	X3 ^b		USTE ^c		USTE ^d	
					(D, T)	(T, Q)	(D, T)	(T, Q)	(d, t)	(t, q)
HF	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	4.28	4.88	5.08	5.08	5.15	5.11	5.15	5.09	5.15
	α_{zz}	6.20	6.31	6.32	6.34	6.31	6.34	6.31	6.34	6.31
	$\bar{\alpha}$	4.92	5.36	5.49	5.51	5.53	5.53	5.53	5.52	5.53
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.68	-0.24	-0.11	-0.09	-0.07	-0.07	-0.07	-0.08	-0.07
	$\Delta\alpha$	1.92	1.43	1.24	1.26	1.16	1.23	1.16	1.25	1.16
H ₂ O	α_{xx}	8.61	9.05	9.17	9.19	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20
	α_{yy}	9.80	9.91	9.89	9.94	9.87	9.94	9.87	9.94	9.87
	α_{zz}	8.97	9.38	9.47	9.52	9.49	9.54	9.49	9.53	9.49
	$\bar{\alpha}$	9.13	9.45	9.51	9.55	9.52	9.56	9.52	9.56	9.52
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.52	-0.20	-0.13	-0.09	-0.12	-0.08	-0.12	-0.09	-0.12
N ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	10.06	10.22	10.22	10.26	10.20	10.22	10.20	10.24	10.20
	α_{zz}	14.87	14.84	14.81	14.81	14.79	14.76	14.79	14.79	14.79
	$\bar{\alpha}$	11.66	11.76	11.75	11.78	11.73	11.74	11.73	11.76	11.74
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.07	0.02	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
	$\Delta\alpha$	4.81	4.62	4.59	4.55	4.59	4.53	4.59	4.54	4.59
F ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	5.40	6.10	6.33	6.34	6.42	6.38	6.43	6.35	6.42
	α_{zz}	11.72	12.12	12.28	12.25	12.34	12.26	12.34	12.25	12.34
	$\bar{\alpha}$	7.51	8.11	8.31	8.31	8.39	8.34	8.39	8.32	8.38
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.87	-0.27	-0.07	-0.07	0.01	-0.04	0.01	-0.06	0.00
	$\Delta\alpha$	6.32	6.02	5.95	5.91	5.92	5.88	5.92	5.90	5.92
CH ₄	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$	16.37	16.43	16.41	16.45	16.40	16.45	16.40	16.45	16.40
	$\bar{\alpha}$	16.37	16.43	16.41	16.45	16.40	16.45	16.40	16.45	16.40
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.15	-0.09	-0.11	-0.07	-0.12	-0.07	-0.12	-0.07	-0.12
CO ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	12.14	12.7	12.81	12.88	12.83	12.88	12.83	12.88	12.83
	α_{zz}	26.95	26.81	26.73	26.75	26.67	26.71	26.67	26.73	26.68
	$\bar{\alpha}$	17.08	17.40	17.45	17.50	17.45	17.48	17.44	17.49	17.45
	$\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$	-0.42	-0.10	-0.05	0.00	-0.05	-0.02	-0.06	-0.01	-0.05
	$\Delta\alpha$	14.81	14.11	13.92	13.87	13.85	13.83	13.84	13.85	13.85

^a Valores CCSD(T)/aug-cc-pVXZ. ^b Extrapolado via método X3($X - 1, X$) (ver texto). ^c Extrapolado via método USTE($X - 1, X$) (ver texto). ^d Extrapolado via método USTE($x - 1, x$) (ver texto). Diferenças entre valores calculados e experimentais, denotados por $\delta\bar{\alpha}_{cal-exp}$. Todos os dados experimentais foram retirados da referência [118], exceto para o CH₄

Apêndice III

Apêndice referente ao trabalho sobre o método de extrapolação de um parâmetro USPE [48, 126] apresentado no Capítulo 5. Neste Apêndice apresentamos os valores médios do parâmetro a para cada valor de x (ver Capítulo 5 Tabela 5.1). Além disso, mostramos o parâmetro A para cada método correlacionado, cada sistema e cada conjunto de base estudado neste trabalho. Os valores das componentes da polarizabilidade extrapolados a partir do método USPE(x) [48] são apresentados nas duas últimas tabelas.

Tabela 11: Parâmetro a médio para cada método correlacionado e cada número hierárquico x .

x	MP2	CCSD	CCSD(T)
cc-pVXZ			
d	0.0109	0.0069	0.0075
t	0.0110	0.0072	0.0078
q	0.0112	0.0074	0.0079
p	0.0112	0.0074	0.0080
h	0.0112	0.0075	0.0080
$a^1)$	0.0111	0.0073	0.0079
aug-cc-pVXZ			
d	0.0094	0.0059	0.0063
t	0.0094	0.0060	0.0064
q	0.0094	0.0061	0.0065
p	0.0095	0.0062	0.0065
h	0.0095	0.0062	0.0066
$a^{\text{aug}2)}$	0.0094	0.0061	0.0065

¹⁾ Coeficiente angular médio para cada valor de x para cada método e conjunto cc-pVXZ.

²⁾ Coeficiente angular médio para cada valor de x para cada método e conjunto aug-cc-pVXZ.

Tabela 12: Parâmetro A para cada X obtido a partir do nível de teoria MP2/cc-pVXZ.

Molécula	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	cc-pV6Z
CH ₄	-0.558299	-0.502899	-0.476130	-0.483824	-0.483191
CO ₂	-1.961220	-2.038250	-2.062910	-2.080520	-2.083250
CO	-1.121730	-1.165800	-1.185010	-1.197630	-1.198500
F ₂	-2.091710	-2.143360	-2.203850	-2.214110	-2.217120
H ₂ CO	-1.266220	-1.270880	-1.273580	-1.284300	-1.285350
H ₂ O	-0.951345	-0.941680	-0.933558	-0.913801	-0.914074
HCN	-0.979197	-0.983686	-0.979532	-0.995109	-0.995553
HF	-1.135760	-1.155660	-1.168900	-1.155890	-1.156670
HNO	-1.406530	-1.429060	-1.446930	-1.451640	-1.453050
N ₂	-1.098080	-1.129960	-1.149740	-1.163880	-1.164680
NH ₃	-0.753043	-0.710606	-0.686200	-0.673064	-0.672830
O ₃	-2.368100	-2.462350	-2.524990	-2.533330	-2.537010
CH ₂	-0.439684	-0.414321	-0.404077	-0.408329	-0.407538
C ₂ H ₂	-0.860612	-0.848652	-0.836336	-0.853680	-0.853827
C ₂ H ₄	-0.942793	-0.896983	-0.870314	-0.887566	-0.887783
N ₂ H ₂	-1.244240	-1.235660	-1.233850	-1.236700	-1.237660
H ₂ O ₂	-1.764530	-1.759760	-1.769180	-1.752850	-1.754900
HFO	-1.936950	-1.962040	-1.998200	-1.994570	-1.997120

Tabela 13: Parâmetro A para cada X obtido a partir do nível de teoria CCSD/cc-pVXZ.

Molécula	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	cc-pV6Z
CH ₄	-0.337521	-0.290135	-0.261394	-0.263181	-0.262468
CO ₂	-1.257840	-1.345750	-1.369120	-1.385670	-1.393880
CO	-0.705479	-0.747835	-0.761854	-0.770617	-0.773935
F ₂	-1.385040	-1.502620	-1.585860	-1.607580	-1.617550
H ₂ CO	-0.793462	-0.808599	-0.810303	-0.819528	-0.823235
H ₂ O	-0.605780	-0.612308	-0.607367	-0.598616	-0.600568
HCN	-0.598948	-0.596364	-0.584045	-0.591467	-0.593362
HF	-0.748255	-0.800540	-0.824298	-0.824668	-0.828416
HNO	-0.886552	-0.919589	-0.935928	-0.943291	-0.947981
N ₂	-0.684199	-0.709999	-0.721220	-0.729872	-0.732866
NH ₃	-0.466486	-0.434802	-0.411496	-0.403175	-0.403574
O ₃	-1.503000	-1.617170	-1.685510	-1.704430	-1.715170
CH ₂	-0.261616	-0.227666	-0.209940	-0.209233	-0.208092
C ₂ H ₂	-0.516394	-0.494037	-0.471283	-0.476798	-0.477783
C ₂ H ₄	-0.566360	-0.520371	-0.488202	-0.496164	-0.497302
N ₂ H ₂	-0.767756	-0.763923	-0.757170	-0.759916	-0.763149
H ₂ O ₂	-1.129030	-1.161960	-1.181140	-1.176350	-1.182890
HFO	-1.263340	-1.340340	-1.392620	-1.400980	-1.409310

Tabela 14: Parâmetro A para cada X obtido a partir do nível de teoria CCSD(T)/cc-pVXZ.

Molécula	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	cc-pV6Z
CH ₄	-0.362424	-0.309954	-0.278960	-0.279996	-0.279417
CO ₂	-1.364050	-1.440510	-1.465020	-1.475400	-1.484320
CO	-0.768042	-0.801623	-0.816569	-0.822188	-0.825916
F ₂	-1.482760	-1.603200	-1.693540	-1.710310	-1.721090
H ₂ CO	-0.860770	-0.867981	-0.869849	-0.875411	-0.879562
H ₂ O	-0.653805	-0.657649	-0.653795	-0.640744	-0.643031
HCN	-0.657197	-0.645895	-0.632782	-0.637982	-0.640247
HF	-0.796892	-0.850996	-0.877549	-0.873381	-0.877515
HNO	-0.967174	-0.992451	-1.011010	-1.013780	-1.019030
N ₂	-0.750410	-0.766967	-0.779762	-0.786157	-0.789599
NH ₃	-0.505248	-0.469089	-0.444460	-0.432730	-0.433364
O ₃	-1.648930	-1.754940	-1.831390	-1.843220	-1.855060
CH ₂	-0.281059	-0.244968	-0.226619	-0.225079	-0.224064
C ₂ H ₂	-0.568531	-0.536651	-0.512105	-0.515813	-0.517108
C ₂ H ₄	-0.617394	-0.562356	-0.527830	-0.533934	-0.535372
N ₂ H ₂	-0.840561	-0.827457	-0.821271	-0.820049	-0.823760
H ₂ O ₂	-1.224880	-1.250930	-1.272220	-1.260600	-1.267810
HFO	-1.359990	-1.435610	-1.492640	-1.494800	-1.503870

Tabela 15: Parâmetro A para cada X obtido a partir do nível de teoria MP2/aug-cc-pVXZ.

Molécula	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pV6Z
CH ₄	-0.493537	-0.440201	-0.418458	-0.422172	-0.421409
CO ₂	-1.730770	-1.775040	-1.788690	-1.802830	-1.804980
CO	-1.001650	-1.030590	-1.038860	-1.045200	-1.045750
F ₂	-1.763510	-1.815640	-1.875660	-1.894620	-1.896960
H ₂ CO	-1.107420	-1.101690	-1.095570	-1.103710	-1.104380
H ₂ O	-0.779200	-0.771268	-0.759669	-0.753475	-0.753410
HCN	-0.874908	-0.860949	-0.847296	-0.851990	-0.852133
HF	-0.936172	-0.959729	-0.969333	-0.975683	-0.976087
HNO	-1.227760	-1.220950	-1.223760	-1.228330	-1.229260
N ₂	-0.992857	-0.988968	-0.988932	-0.987092	-0.987520
NH ₃	-0.626666	-0.583900	-0.559855	-0.553725	-0.553240
O ₃	-2.056080	-2.081620	-2.113610	-2.127530	-2.130360
CH ₂	-0.388633	-0.356249	-0.343367	-0.344720	-0.343794
C ₂ H ₂	-0.788731	-0.750349	-0.725818	-0.734745	-0.734641
C ₂ H ₄	-0.846415	-0.790946	-0.755214	-0.764738	-0.764697
N ₂ H ₂	-1.090560	-1.050720	-1.029950	-1.027720	-1.028230
H ₂ O ₂	-1.476870	-1.470000	-1.466250	-1.465290	-1.466720
HFO	-1.623800	-1.647390	-1.674330	-1.684030	-1.685920

Tabela 16: Parâmetro A para cada X obtido a partir do nível de teoria CCSD/aug-cc-pVXZ.

Molécula	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pV6Z
CH ₄	-0.291356	-0.242814	-0.223077	-0.224091	-0.223067
CO ₂	-1.098020	-1.147730	-1.160060	-1.178480	-1.185030
CO	-0.622363	-0.648994	-0.655858	-0.663073	-0.665537
F ₂	-1.156060	-1.242280	-1.307150	-1.338940	-1.346780
H ₂ CO	-0.687940	-0.686514	-0.681044	-0.690225	-0.692904
H ₂ O	-0.493707	-0.495858	-0.486573	-0.486125	-0.487183
HCN	-0.528498	-0.510918	-0.494895	-0.497945	-0.499097
HF	-0.613587	-0.658061	-0.672558	-0.686535	-0.689185
HNO	-0.764644	-0.766938	-0.771589	-0.780961	-0.784361
N ₂	-0.609686	-0.607749	-0.608563	-0.609312	-0.611348
NH ₃	-0.383407	-0.347720	-0.326834	-0.323565	-0.323332
O ₃	-1.289790	-1.334740	-1.370230	-1.394890	-1.403170
CH ₂	-0.225184	-0.188396	-0.173444	-0.171742	-0.170303
C ₂ H ₂	-0.470281	-0.427120	-0.400654	-0.403732	-0.404136
C ₂ H ₄	-0.503095	-0.447565	-0.414323	-0.418645	-0.419167
N ₂ H ₂	-0.665647	-0.633880	-0.616791	-0.618033	-0.620139
H ₂ O ₂	-0.934628	-0.945172	-0.945268	-0.953209	-0.957977
HFO	-1.047750	-1.097490	-1.128770	-1.149440	-1.155770

Tabela 17: Parâmetro A para cada X obtido a partir do nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVXZ.

Molécula	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pV6Z
CH ₄	-0.310729	-0.257063	-0.235822	-0.236397	-0.235472
CO ₂	-1.183140	-1.215380	-1.230140	-1.244620	-1.251710
CO	-0.673246	-0.689631	-0.698309	-0.703115	-0.705897
F ₂	-1.226670	-1.302610	-1.373270	-1.402870	-1.411210
H ₂ CO	-0.740511	-0.728044	-0.722990	-0.729899	-0.732893
H ₂ O	-0.526238	-0.520675	-0.511629	-0.509411	-0.510654
HCN	-0.575069	-0.546827	-0.530681	-0.531795	-0.533216
HF	-0.646413	-0.684629	-0.700895	-0.713631	-0.716497
HNO	-0.826672	-0.815965	-0.821982	-0.828467	-0.832245
N ₂	-0.664820	-0.650382	-0.652312	-0.650478	-0.652842
NH ₃	-0.410391	-0.367538	-0.345459	-0.340894	-0.340798
O ₃	-1.404080	-1.425740	-1.465870	-1.485750	-1.494750
CH ₂	-0.240214	-0.199951	-0.184339	-0.181980	-0.180622
C ₂ H ₂	-0.514004	-0.459644	-0.431819	-0.433578	-0.434219
C ₂ H ₄	-0.544559	-0.478801	-0.443285	-0.446405	-0.447148
N ₂ H ₂	-0.721932	-0.677131	-0.659395	-0.657978	-0.660401
H ₂ O ₂	-1.002680	-0.998986	-1.000500	-1.005190	-1.010370
HFO	-1.116370	-1.153840	-1.188720	-1.206590	-1.213380

Tabela 18: Componente α_{ii} da polarizabilidade, polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ e anisotropia $\Delta\alpha$ obtidas a partir do nível de teoria CCSD/aug-cc-pVXZ e também extrapolados com o método de extrapolação de um parâmetro USPE(x) [48].

Molécula	Propriedade	AVDZ ^{b)}	AVTZ ^{b)}	AVQZ ^{b)}	USPE ^{a)}	
					(t)	(q)
Li ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	167.17	170.07	170.41	170.28	170.61
	α_{zz}	311.79	305.10	302.87	304.09	302.80
	$\bar{\alpha}$	215.38	215.08	214.56	214.89	214.67
	$\Delta\alpha$	144.62	135.03	132.46	133.81	132.19
	$\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$	-5.62	-5.92	-6.44	-6.11	-6.33
HF	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	4.23	4.78	4.96	4.93	5.00
	α_{zz}	6.12	6.21	6.21	6.25	6.22
	$\bar{\alpha}$	4.86	5.26	5.38	5.37	5.41
	$\Delta\alpha$	1.89	1.43	1.25	1.32	1.22
	$\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$	-0.74	-0.34	-0.22	-0.23	-0.19
CO	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	11.52	11.71	11.72	11.80	11.74
	α_{zz}	15.53	15.43	15.37	15.46	15.37
	$\bar{\alpha}$	12.86	12.95	12.94	13.02	12.95
	$\Delta\alpha$	4.01	3.72	3.65	3.66	3.63
	$\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$	-0.18	-0.09	-0.10	-0.02	-0.09
N ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	9.96	10.09	10.09	10.18	10.10
	α_{zz}	14.71	14.70	14.68	14.75	14.68
	$\bar{\alpha}$	11.54	11.63	11.62	11.71	11.63
	$\Delta\alpha$	4.75	4.61	4.59	4.57	4.58
	$\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$	-0.19	-0.11	-0.12	-0.03	-0.11
F ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	5.35	5.99	6.20	6.16	6.24
	α_{zz}	11.65	12.10	12.27	12.22	12.30
	$\bar{\alpha}$	7.45	8.03	8.22	8.18	8.26
	$\Delta\alpha$	6.30	6.11	6.07	6.06	6.06
	$\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$	-0.93	-0.35	-0.16	-0.20	-0.12
H ₂ O	α_{xx}	8.44	8.81	8.91	8.94	8.95
	α_{yy}	9.67	9.75	9.73	9.79	9.74
	α_{zz}	8.83	9.18	9.27	9.29	9.30
	$\bar{\alpha}$	8.98	9.25	9.30	9.34	9.33
	$\Delta\alpha$	1.09	0.82	0.71	0.75	0.69
	$\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$	-0.66	-0.40	-0.34	-0.30	-0.32
CO ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	11.99	12.51	12.61	12.68	12.65
	α_{zz}	26.74	26.49	26.39	26.50	26.39
	$\bar{\alpha}$	16.91	17.17	17.20	17.29	17.23
	$\Delta\alpha$	14.75	13.98	13.78	13.82	13.74
	$\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$	-0.59	-0.33	-0.30	-0.21	-0.27
CH ₄	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$	16.25	16.30	16.27	16.30	16.27
	$\bar{\alpha}$	16.25	16.30	16.27	16.30	16.24
	$\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$	-0.27	-0.22	-0.25	-0.22	-0.25

^{a)} Extrapolado via USPE(x). Diferenças entre os valores calculados e experimentais são denotados por $\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$. Todos os dados experimentais foram retirados da referência [118], exceto para CH₄[119]. ^{b)} Valores obtidos a partir do nível de teoria CCSD/aug-cc-pVXZ.

Tabela 19: Componente α_{ii} da polarizabilidade, polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ e anisotropia $\Delta\alpha$ obtidas a partir do nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVXZ e também extrapolados com o método de extrapolação de um parâmetro USPE(x) [48].

Molécula	Propriedade	AVDZ ^{b)}	AVTZ ^{b)}	AVQZ ^{b)}	USPE ^{a)}	
					(t)	(q)
HF	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	4.28	4.88	5.08	5.03	5.12
	α_{zz}	6.20	6.31	6.32	6.35	6.33
	$\bar{\alpha}$	4.92	5.36	5.49	5.47	5.53
	$\Delta\alpha$	1.92	1.43	1.24	1.32	1.21
	$\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$	-0.07	0.02	0.01	-0.01	0.00
CO	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	11.65	11.86	11.88	11.95	11.89
	α_{zz}	15.61	15.54	15.48	15.57	15.48
	$\bar{\alpha}$	12.97	13.09	13.08	13.15	13.09
	$\Delta\alpha$	3.96	3.68	3.61	3.62	3.59
	$\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$	-0.07	0.05	0.04	0.11	0.05
N ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	10.06	10.22	10.22	10.30	10.23
	α_{zz}	14.87	14.84	14.81	14.92	14.82
	$\bar{\alpha}$	11.66	11.76	11.75	11.73	11.74
	$\Delta\alpha$	4.81	4.62	4.59	4.62	4.59
	$\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$	-0.07	0.02	0.01	-0.01	0.00
F ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	5.40	6.10	6.33	6.25	6.37
	α_{zz}	11.72	12.12	12.28	12.07	12.27
	$\bar{\alpha}$	7.51	8.11	8.31	8.27	8.49
	$\Delta\alpha$	6.32	6.02	5.95	5.82	5.90
	$\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$	-0.87	-0.27	-0.07	-0.11	0.11
H ₂ O	α_{xx}	8.61	9.05	9.17	9.09	9.18
	α_{yy}	9.80	9.91	9.89	10.02	9.92
	α_{zz}	8.97	9.38	9.47	9.47	9.49
	$\bar{\alpha}$	9.13	9.45	9.51	9.54	9.53
	$\Delta\alpha$	1.06	0.75	0.62	0.80	0.64
$\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$	-0.52	-0.20	-0.13	-0.10	-0.11	
CO ₂	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	12.14	12.7	12.81	12.71	12.81
	α_{zz}	26.95	26.81	26.73	26.93	26.76
	$\bar{\alpha}$	17.08	17.40	17.45	17.52	17.48
	$\Delta\alpha$	14.81	14.11	13.92	14.22	13.95
	$\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$	-0.42	-0.10	-0.05	0.02	-0.02
CH ₄	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$	16.37	16.43	16.41	16.44	16.41
	$\bar{\alpha}$	16.37	16.43	16.41	16.44	16.41
	$\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$	-0.15	-0.09	-0.11	-0.08	-0.11

^{a)} Extrapolado via USPE(x). Diferenças entre os valores calculados e experimentais são denotados por $\delta\bar{\alpha}_{calc-exp}$. Todos os dados experimentais foram retirados da referência [118], exceto para CH₄[119]. ^{b)} Valores obtidos a partir do nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVXZ.