

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

JENIFFER ALESSANDRA RIBEIRO DO NASCIMENTO

CONJUNTO DE BASES UNIVERSAL
PARA OS ÁTOMOS DE H ATÉ Ar

VITÓRIA

2011

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

JENIFFER ALESSANDRA RIBEIRO DO NASCIMENTO

CONJUNTO DE BASES UNIVERSAL PARA OS
ÁTOMOS DE H ATÉ Ar

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, sob a orientação do Professor Doutor Antônio Canal Neto, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Física.

VITÓRIA

2011

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Dedicatória

À minha família pelo apoio.

Agradecimentos

A Deus por mais uma etapa concluída e por me dar forças a cada dia.

À Capes pelo apoio financeiro.

Ao professor Antônio Canal Neto pela paciência, compreensão, por me ajudar prontamente sempre quando precisei e por todo conhecimento transmitido.

Ao professor Francisco Elias Jorge pelas sugestões para este trabalho.

À colega Priscilla Arruda, que se tornou uma grande amiga, me ajudando diariamente tanto na execução do trabalho como me ouvindo nas horas de dificuldade.

Ao Laboratório de Química Quântica Computacional (LQQC-DFIS-UFES) pela estrutura computacional disponibilizada para execução deste trabalho.

Ao meu namorado, por me aguentar nos momentos de dificuldade.

Resumo

Um conjunto de bases Gaussianas Universal para os átomos de H até Ar é apresentado.

A partir de uma única sequência de 17 expoentes de Gaussianas, gerada com uso do método Coordenada Geradora Hartree-Fock, subconjuntos foram escolhidos para compor as Gaussianas de cada simetria atômica de cada átomo do H até o Ar, em procedimento análogo ao usado na geração do conjunto de bases universal de de Castro e Jorge (1998). Em seguida, os expoentes com menor contribuição para a energia total Hartree-Fock (HF) foram retirados, de forma a reduzir o tamanho das bases atômicas.

O conjunto de bases universal resultante foi usado para cálculo das energias totais Hartree-Fock (HF) e comparações foram feitas com resultados numérico HF.

Ao U17 foram adicionadas funções de polarização e difusas extraídas respectivamente dos conjuntos DZP e ADZP e cálculos de energias totais e momentos de dipolo elétrico, para um grupo de moléculas diatômicas, foram realizados. Os resultados obtidos com o conjunto U17 aumentado foram comparados com outros resultados teóricos e experimentais.

Abstract

A universal Gaussian basis set for the atoms H to Ar is presented.

From a single sequence of 17 Gaussian exponents, generated using the Generator Coordinate Hartree Fock method, subsets were chosen to compose the Gaussians of each symmetry of each atom of H through Ar, following similar procedure to that used in the generation of Universal Gaussian Basis Set of de Castro and Jorge (1998). Then the exponents with smaller contribution to the Hartree-Fock (HF) total energy were removed in order to reduce the size of the atomic basis.

The resulting universal basis set was used to calculate the HF total energies and comparisons were made with Numerical HF results.

The U17 set has been augmented with diffuse and polarization functions, respectively extracted of the DZP and ADZP basis sets and calculations of total energies and electric dipole moments for a group of diatomic molecules, we performed. The results obtained with the U17 augmented set were compared with other theoretical and experimental results.

Lista de Tabelas

Tabela I. Sequência principal de expoentes das Gaussianas do conjunto U17.....	51
Tabela II. Expoentes escolhidos para as bases Gaussianas.....	52
Tabela III. Comparações entre Energias HF totais (em hartree) obtidas com o conjunto U17 e com o conjunto GTO em relação aos resultados NHF.....	53
Tabela IV. Energias totais MP2, em hartree, para diversos sistemas moleculares diatômicos, calculadas com os conjuntos U17, U17 aumentado, ADZP, aug-cc-pVDZ e UGBS1P.....	55
Tabela V. Momentos de dipolo elétrico μ (em Debye) calculados ao nível MP2, com os conjuntos U17 ^a , U17 aumentado, ADZP, aug-cc-pVDZ e UGBS1P.....	56

Lista de Abreviaturas

ANO	Atomic Natural Orbitais
AXZP , X=D, T and Q	Augmented basis set of double, triple, quadruple zeta valence quality plus Polarizations Functions
CI	Configuration Interaction
DZP	Double Zeta Plus Polarization
GBSs	Gaussian Basis Sets
GCHF	Generator Coordinate Hartree-Fock
GTFs	Gaussian-Type Functions
HF	Hartree-Fock
HFR	Hartree-Fock-Roothan
IGCHF	Improved Generator Coordinate Hartree-Fock
MBPT	Many Body Pertubation Theory
MIGCHF	Molecular Improved Generator Coordenate Hartree-

	Fock
MO	Molecular Orbital
MP2	Møller-Plesset Second Order Perturbation Theory
NHF	Numerical Hartree-Fock
PGTFs	Primitive Gaussian-Type Functions
STFs	Slater-Type Functions,
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
XZP, X=D, T and Q	Basis set of double, triple, quadruple Zeta valence quality plus Polarizations functions
UGBS	Universal Gaussian basis set
SCF	Self Consistent field

Sumário

RESUMO.....	III
ABSTRACT	IV
LISTA DE TABELAS.....	5
LISTA DE ABREVIATURAS	VI
SUMÁRIO.....	VIII
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - MÉTODOS	6
2.1 INTRODUÇÃO	7
2.2 O MÉTODO HARTREE-FOCK	7
2.2.1 As Equações Hartree-Fock	7
2.3 O MÉTODO HARTREE-FOCK-ROOTHAAN.....	13
2.3.1 As Equações de Roothaan.....	14
2.4 TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE MØLLER-PLESSET (MP) DE SEGUNDA ORDEM	19
2.5 MÉTODO COORDENADA GERADORA HF	25
2.5.1 Equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock.....	25
2.5.2 Discretização Integral.....	28
2.6 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado.....	29
CAPÍTULO 3 - FUNÇÕES E CONJUNTOS DE BASES.....	31
3.1 INTRODUÇÃO	32
3.2 ORBITAIS HIDROGENÓIDES.....	32
3.3 FUNÇÕES TIPO SLATER	33
3.4 FUNÇÕES TIPO GAUSSIANA.....	34
3.5 Base Mínima (Single Zeta)	35
3.6 Bases Estendidas.....	36
3.7 BASES DE VALÊNCIA E DE VALÊNCIA SEPARADA	36
3.8 FUNÇÕES DE POLARIZAÇÃO.....	37
3.9 FUNÇÕES DIFUSAS.....	38
3.10 CONJUNTO DE BASES IGUALMENTE TEMPERADAS	39
3.11 CONJUNTO DE BASES BEM TEMPERADAS.....	40

3.12 Bases Universais.....	41
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Introdução.....	44
4.2 Geração do Conjunto de bases Universal U17.....	44
CAPÍTULO 5-CONCLUSÕES.....	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

CAPÍTULO 1

Introdução

Em 1928, Douglas Rayner Hartree apresentou um método para solucionar a equação de Schroedinger para átomos de N elétrons, considerando cada elétron sob o potencial gerado pelo núcleo e pelos demais elétrons. John Clarke Slater (1930) e Vladimir Aleksandrovich Fock (1930) desenvolveram independentemente o método de Hartree-Fock, onde consideraram a função de onda total antissimétrica em relação à troca de dois elétrons quaisquer e acrescentaram o spin ao elétron. Para o estudo da estrutura eletrônica de moléculas poliatômicas o método HF mostrou ser computacionalmente inviável (Levine, 2000). A partir da teoria de perturbação de muitos corpos para átomos e moléculas, Møller e Plesset (1934), propuseram o uso da função de HF como função de ordem zero. A teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem conhecida como MP2 é bastante difundida em cálculos moleculares por considerar correlação eletrônica.

C.J.Roothaan (1951) mostrou uma solução viável para o estudo de moléculas poliatômicas, onde a parte espacial dos spin-orbitais é expandida em um número finito de funções conhecidas, chamadas de funções de base. O método ficou conhecido como Hartree-Fock-Roothaan (HFR). As funções de base mais difundidas são as funções tipo Slater (*STFs-Slater-Type-Functions*) utilizadas para descrever as regiões próximas e afastadas do núcleo e as funções tipo Gaussianas (*GTFs- Gaussian-Type-Functions*) mais apropriadas para descrever as regiões intermediárias. Boys (1950) sugeriu o uso de GTFs em cálculos

moleculares, pois ao contrário das STFs, elas permitem simplificações no cálculo das integrais multicêntricas.

Cade e Huo em 1967 mostraram que para obtermos melhores resultados de propriedades físicas e químicas dos átomos e moléculas é mais vantajoso adicionar funções extras à base, ao invés de otimizar os expoentes das funções existentes. Ruedenberg e colaboradores (1973) propuseram um conjunto de base igualmente temperada (*even-tempered*) para cálculos atômicos e moleculares e em 1978 Silver e colaboradores (Silver e colaboradores, 1978; Silver and Nieuwpoort, 1978; Silver e Wilson 1978) introduziram as bases universais igualmente temperadas para explorar o fato de que para uma dada geometria nuclear um conjunto de bases grande e flexível pode ser transferido de sistema para sistema com pouca perda de precisão. O primeiro conjunto de base universal consistia em 9s, 6p e 3d funções tipo exponencial em cada átomo, levando, em aplicações para moléculas diatômicas, a um conjunto de bases contendo 84 funções no total. Huzinaga e Klobukowski (1985) mostraram que poderiam obter um resultado melhor com um número menor de funções de base através das bases bem temperadas (*well-tempered*).

Uma versão integral das equações de HF foi apresentada por Mohallem e colaboradores (1986) no denominado método Coordenada Geradora HF (*Generator Coordinate Hartree-Fock* - GCHF) para uso em cálculos atômicos e moleculares (Mohallem e colaboradores, 1986; Mohallem e Trsic, 1987; da

Costa e colaboradores, 1987; da Silva e colaboradores, 1989, 1993a, 1993b; Custódio e colaboradores, 1992a e 1992b; Custódio e Goddard, 1992; Morgan e colaboradores, 1997; Jorge e colaboradores, 1997a, 1997b e 1998; Pinheiro e colaboradores, 1997a, 1997b; Jorge e Martins, 1998; de Castro e Jorge, 1998; Jorge e Fantin, 1999; Jorge e Muniz, 1999; Jorge e Franco, 2000; Centoducatte e colaboradores, 2001; Jorge e Aboul Hosn, 2001; Jorge e Barros, 2002;). As primeiras bases universais geradas a partir do GCHF surgiram em 1987 (Mohallem e Trsic, 1987).

O método Coordenada Geradora Melhorado (Improved *Generator Coordinate Hartree-Fock* - IGCHF) (Jorge e de Castro, 1999) tem sido usado com sucesso na geração de GBSs adaptados para sistemas atômicos (Jorge e de Castro, 1999; de Castro e colaboradores, 1999; Canal Neto e colaboradores, 2002) e moleculares (Pinheiro e colaboradores, 2000). Jorge e colaboradores (2000) estenderam o método IGCHF para moléculas (MIGCHF - molecular IGCHF) que também foi aplicado com sucesso.

Recentemente Jorge e colaboradores apresentaram uma sequência hierárquica de conjuntos de bases Gaussianas com contração segmentada de qualidades dupla (A. Canal Neto e colaboradores, 2005; G. G. Camiletti e colaboradores, 2008; C. L. Barros e colaboradores, 2010), tripla (P. L. Barbieri e colaboradores, 2006; S. F. Machado e colaboradores, 2009), quádrupla (P. L. Barbieri e colaboradores, 2006), quádrupla (F. E. Jorge e colaboradores, 2006) e sextupla (C. T. Campos e

colaboradores, 2011) zeta de valência mais funções de polarização (XZP, X=D, T, Q, 5, 6- *Basis set of double, triple, quadruple, quintuple, sextuple Zeta valence quality plus Polarizations functions*), e correspondentes conjuntos aumentados com funções difusas (AXZP, X= D, T, Q, 5 - *Augmented basis set of double, triple, quadruple, quintuple zeta valence quality plus Polarizations Functions*) (Canal Neto e colaboradores, 2005 e 2009; de Oliveira e colaboradores, 2010; Fantin e colaboradores, 2007; Camiletti e colaboradores, 2009; de Oliveira e Jorge, 2008) . Esses conjuntos foram aplicados com sucesso em diversos estudos de propriedades de sistemas moleculares (Fantin e colaboradores, 2007; Jorge e colaboradores, 2007; Canal Neto e Jorge, 2007a; Canal Neto e Jorge, 2007b; Campos e Jorge, 2009).

A escolha do tipo de base a ser usado em um dado cálculo molecular pode determinar a precisão alcançada. Com o aumento do poder dos processadores, dos ambientes de multiprocessadores, da performance da memória dos computadores o uso das bases aumentadas e flexíveis nos cálculos da estrutura eletrônica molecular foi facilitado, permitindo o aumento da precisão e a diminuição do erro devido ao truncamento das bases, porém, o uso das bases grandes ainda é proibitivo em cálculos de diversas propriedades de sistemas moleculares, principalmente quando os métodos que consideram a maior parte da energia de correlação eletrônica são utilizados.

Um dos objetivos deste trabalho é apresentar uma base universal de tamanho pequeno para os átomos H até Ar, capaz de produzir resultados satisfatórios em cálculos de propriedades de sistemas moleculares com custo computacional reduzido.

No capítulo 2 são apresentados os métodos HF, HFR e GCHF. No capítulo 3 apresentam-se alguns tipos de funções de base e conjuntos de base mais usados na literatura. No capítulo 4 apresentam os resultados e as discussões do conjunto de bases universal gerado neste trabalho e no capítulo 5 as conclusões.

CAPÍTULO 2

Métodos

2.1) Introdução

Neste capítulo vamos abordar os métodos de Hartree-Fock-Roothaan, de Møller-Plesset de segunda ordem e também o método coordenada geradora HF, utilizados neste trabalho.

2.2) Método Hartree-Fock

Em 1930 Slater e Fock resolveram de forma independente a equação de Schroedinger para átomos (íons) generalizando a teoria de Hartree (1928) pela inclusão da antissimetria da função de onda total imposta pelo princípio da exclusão de Pauli.

2.2.1) As equações de HF

Para encontrarmos os orbitais HF devemos resolver as equações diferenciais:

$$F\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad i=1,2,\dots,n \quad (2.1)$$

onde φ_i é o i ésimo spin-orbital, F é o operador de Fock (ou HF), ε_i é o autovalor de energia do spin-orbital i (Levine,2000).

O método HF consiste na busca da solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons em átomos, moléculas ou sólidos. Para escolher a melhor aproximação, é necessário um critério de escolha das funções de estado. Este critério provém do método variacional.

O Hamiltoniano não relativístico para um sistema atômico de n elétrons é dado por (Brandsen,1983):

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_P, \quad (2.2)$$

Onde

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i, \quad (2.3)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + -\frac{Z}{r_i} \quad (2.4)$$

$$\hat{H}_P = \sum_{i<j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}, \quad \text{onde } r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|. \quad (2.5)$$

O termo \hat{H}_0 , da eq. (2.2) corresponde à aproximação de campo central é a soma de n Hamiltonianas idênticas (\hat{h}_i) de um único elétron, sendo que \hat{h}_i contém o operador energia cinética de um elétron e a energia potencial devido à atração do núcleo. O outro termo \hat{H}_P é a soma dos $[n(n-1)]/2$ termos idênticos, $1/r_{ij}$, que representam as interações entre cada par de elétrons.

Sendo E_0 a energia total do estado fundamental para um sistema atômico, de acordo com o método variacional tem-se:

$$E_0 \leq E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.6)$$

onde Ψ é a função de onda normalizada. No método HF, Ψ é a função de prova dada pelo determinante de Slater:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_\alpha(q_1) & \varphi_\beta(q_1) & \dots & \varphi_\nu(q_1) \\ \varphi_\alpha(q_2) & \varphi_\beta(q_2) & \dots & \varphi_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_\alpha(q_n) & \varphi_\beta(q_n) & \dots & \varphi_\nu(q_n) \end{vmatrix}. \quad (2.7)$$

Estabelecendo que todos os spins-orbitais sejam ortogonais, temos:

$$\langle \varphi_\mu | \varphi_\lambda \rangle = \int \varphi_\mu^*(q) \varphi_\lambda(q) dq = \delta_{\lambda\mu}, \quad (2.8)$$

onde o símbolo $\int dq$ representa uma integração sobre todas as coordenadas espaciais mais uma soma sobre a coordenada de spin. Desde que os spin-orbitais correspondentes aos “spins *up*” ($m_s = +1/2$) são ortogonais aos “spins *down*” ($m_s = -1/2$), a exigência da eq. (2.8) é reduzida à condição que orbitais espaciais correspondendo a uma mesma função de spin são ortogonais.

É conveniente escrever o determinante de Slater numa forma mais compacta:

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_n) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \varphi_\alpha(q_1) \varphi_\beta(q_2) \dots \varphi_\nu(q_n) \\ &= \sqrt{n!} \hat{\mathcal{A}} \Psi_H, \end{aligned} \quad (2.9)$$

onde Ψ_H é o produto de spin-orbitais

$$\Psi_H(q_1, q_2, \dots, q_n) = \varphi_\alpha(q_1) \varphi_\beta(q_2) \dots \varphi_\nu(q_n). \quad (2.10)$$

e o operador $\hat{\mathcal{A}}$ da eq.(2.9) é o operador de antissimetização:

$$\hat{\mathcal{A}} = \frac{1}{n!} \sum_P (-1)^P \hat{P}. \quad (2.11)$$

$\hat{\mathcal{A}}$ é um operador Hermitiano, e também um operador de projeção:

Para calcular o funcional $E[\Psi]$, usam-se as eqs. (2.6) e (2.2):

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}_P | \Psi \rangle, \quad (2.12)$$

onde o valor esperado $\langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle$ é

$$\langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle = \sum_{\lambda} \langle \varphi_{\lambda}(q_i) | \hat{h}_i | \varphi_{\lambda}(q_i) \rangle, \quad \lambda = \alpha, \beta, \dots, \nu, \quad (2.13)$$

onde a soma em λ ocorre sobre os n spin-orbitais ocupados pelos elétrons.

Definindo

$$I_{\lambda} = \langle \varphi_{\lambda}(q_i) | \hat{h}_i | \varphi_{\lambda}(q_i) \rangle \quad (2.14)$$

como o valor médio da Hamiltoniana individual \hat{h}_i relativo ao spin-orbital φ_{λ} , tem-se

$$\langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle = \sum_{\lambda} I_{\lambda}. \quad (2.15)$$

O valor de $\langle \Psi | \hat{H}_P | \Psi \rangle$ é

$$\langle \Psi | \hat{H}_P | \Psi \rangle = n! \langle \Psi_H | \hat{H}_P \hat{\mathcal{A}} | \Psi_H \rangle. \quad (2.16)$$

Usando o fato de \hat{H}_P ser a soma de operadores de duas partículas, obtém-se

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H}_P | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \left[\left\langle \varphi_{\lambda}(q_i) \varphi_{\mu}(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_{\lambda}(q_i) \varphi_{\mu}(q_j) \right\rangle \right. \\ \left. - \left\langle \varphi_{\lambda}(q_i) \varphi_{\mu}(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_{\mu}(q_i) \varphi_{\lambda}(q_j) \right\rangle \right], \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu$$

onde a soma sobre λ e μ é sobre todos $[n(n-1)]/2$ pares de orbitais.

Definindo o primeiro termo desta equação por:

$$J_{\lambda\mu} = \left\langle \varphi_{\lambda}(q_i) \varphi_{\mu}(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_{\lambda}(q_i) \varphi_{\mu}(q_j) \right\rangle \quad (2.18)$$

representando o valor médio da interação de Coulomb, $1/r_{ij}$, relativo ao estado $\varphi_{\lambda}(q_i) \varphi_{\mu}(q_j)$ de um elétron i , num determinado spin-orbital φ_{λ} e um elétron j , num spin-orbital φ_{μ} . O termo de troca

$$\mathcal{K}_{\lambda\mu} = \left\langle \varphi_{\lambda}(q_i) \varphi_{\mu}(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_{\mu}(q_i) \varphi_{\lambda}(q_j) \right\rangle, \quad (2.19)$$

é o elemento de matriz das interações $1/r_{ij}$ entre dois estados $\varphi_{\lambda}(q_i) \varphi_{\mu}(q_j)$ e $\varphi_{\mu}(q_i) \varphi_{\lambda}(q_j)$, obtido pela troca dos elétrons i e j . Ambos, $J_{\lambda\mu}$ e $\mathcal{K}_{\lambda\mu}$, são reais e simétricos em λ e ν , isto é,

$$J_{\lambda\mu} = J_{\mu\lambda} \quad \text{e} \quad \mathcal{K}_{\lambda\mu} = \mathcal{K}_{\mu\lambda}. \quad (2.20)$$

Escrevendo o valor médio de \hat{H}_P em termos de $J_{\lambda\mu}$ e $\mathcal{K}_{\lambda\mu}$, obtém-se

$$\langle \Psi | \hat{H}_P | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} [J_{\lambda\mu} - \mathcal{K}_{\lambda\mu}]. \quad (2.21)$$

Usando as eqs. (2.12), (2.15) e (2.21), pode-se escrever a energia total $E[\Psi]$ como:

$$E[\Psi] = \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} [J_{\lambda\mu} - \mathcal{K}_{\lambda\mu}] \quad (2.22)$$

Agora considera-se o funcional $E[\Psi]$, estacionário em relação às variações dos spin-orbitais φ_{λ} ($\lambda = \alpha, \beta, \dots, \nu$), sujeito às condições (2.8) que requerem a ortonormalidade dos φ_{λ} . Para satisfazer estas condições, introduz-se os multiplicadores de Lagrange simbolizados por $\varepsilon_{\lambda\mu}$ ($\lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu$). Então, obtém-se a equação variacional

$$\delta E - \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \varepsilon_{\lambda\mu} \delta \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\lambda} \rangle = 0, \quad (2.23)$$

onde $\varepsilon_{\lambda\mu} = \varepsilon_{\mu\lambda}^*$, visto que pode-se considerar os n^2 multiplicadores de Lagrange como elementos de uma matriz Hermitiana. Pode-se escolher uma matriz U de modo que a matriz $\varepsilon_{\lambda\mu}$ dos multiplicadores de Lagrange torne-se diagonal, contendo os elementos $E_{\lambda} \delta_{\lambda\mu}$. Feita esta diagonalização, a eq. (2.23) reduz-se a

$$\delta E - \sum_{\lambda} E_{\lambda} \delta \langle \varphi_{\lambda} | \varphi_{\lambda} \rangle = 0. \quad (2.24)$$

Variando esta equação em relação aos spin-orbitais φ_{λ} encontra-se um sistema de equações integro-diferenciais para os n spin-orbitais $\varphi_{\alpha}, \varphi_{\beta}, \dots, \varphi_{\nu}$:

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] \varphi_\lambda(q_i) + \left[\sum_\mu \int \varphi_\mu^*(q_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_\mu(q_j) dq_j \right] \varphi_\lambda(q_i) \\
& - \sum_\mu \left[\int \varphi_\mu^*(q_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_\lambda(q_j) dq_j \right] \varphi_\mu(q_i) \\
& = E_\lambda \varphi_\lambda(q_i) \quad \lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu,
\end{aligned} \tag{2.25}$$

onde a somatória sobre μ estende sobre os n spin-orbitais ocupados. As eqs. (2.25) são conhecidas como equações de HF. Escrevendo os spin-orbitais $\varphi_\lambda(q_i)$ como

$$\varphi_\lambda(q_i) = \varphi_\lambda(\mathbf{r}_i) \phi_{1/2, m_s^\lambda} \tag{2.26}$$

e usando a propriedade de ortonormalidade das funções de spin, podem-se escrever as equações de HF considerando somente a parte espacial dos spin-orbitais (Bransden, 1983)

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] \varphi_\lambda(\mathbf{r}_i) + \left[\sum_\mu \int \varphi_\mu^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_\mu(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] \varphi_\lambda(\mathbf{r}_i) \\
& - \sum_\mu \delta_{m_s^\lambda, m_s^\mu} \left[\int \varphi_\mu^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_\lambda(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] \varphi_\mu(\mathbf{r}_i) \\
& = E_\lambda \varphi_\lambda(\mathbf{r}_i) \quad \lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu.
\end{aligned} \tag{2.27}$$

2.3 O Método Hartree-Fock-Roothaan

O método HFR foi proposto por Roothaan (1951) para solucionar a dificuldade computacional da implementação do método HF (Slater, 1930; Fock, 1930) para

cálculos moleculares. Roothaan soucionou este problema sugerindo que as funções utilizadas para representar orbitais moleculares fossem escritas em termos de funções que representassem orbitais atômicos. Esse método ficou conhecido como método de combinação linear de orbitais atômicos (*linear combination of atomic orbitals* – LCAO). Os orbitais de átomos multieletrônicos podem ser escritos como combinação linear de certas funções matemáticas e dessa forma os orbitais atômicos ou moleculares podem ser obtidos de forma autoconsistente como combinações lineares de determinadas funções matemáticas ou funções de base.

2.3.1 As Equações de Roothaan

No desenvolvimento proposto por Roothaan, em 1951, os orbitais espaciais moleculares ϕ_i são expandidos como combinação linear de um conjunto de funções de base conhecidas ϖ_s (Levine, 2000)

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \varpi_s \quad (2.29)$$

onde os c_{si} , são obtidos através do procedimento iterativo SCF. O método de Roothaan permite a obtenção da função de onda HF através de álgebra matricial, o que pode ser feito computacionalmente.

O método HF busca os orbitais espaciais ϕ_i que minimizam a integral variacional E_{HF} . Considera-se que cada orbital molecular espacial (MO -

Molecular Orbital) esteja ortonormalizado: $\langle \phi_i(1) | \phi_i(1) \rangle = 1$ e $\langle \phi_i(1) | \phi_j(1) \rangle = 0$, para $i \neq j$. Para representar exatamente os MOs ϕ_i , as funções de base ϖ_s deveriam formar um conjunto completo, o que requer um número infinito de funções de base. Na prática, usa-se um número finito de funções de base suficientemente grande e se funções ϖ forem escolhidas adequadamente, pode-se representar os MOs com pequeno erro. Os MOs HF ortogonais de camadas fechadas satisfazem

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1), \quad (2.30)$$

onde ε_i é a energia orbital e \hat{F} o operador de Hartree-Fock (em unidades atômicas).

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{core}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (2.31)$$

$$\hat{H}^{core}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}, \quad (2.32)$$

Os operadores de Coulomb \hat{J}_j e de Troca \hat{K}_j são definidos por

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2, \quad (2.33)$$

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (2.34)$$

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

Substituindo (2.29) em (2.30), temos:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} \hat{F} \varpi_s = \varepsilon_i \sum_{s=1}^b c_{si} \varpi_s. \quad (2.35)$$

Multiplicando por ϖ_r^* e integrando, obtemos as equações de HFR:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, 3, \dots, b \quad (2.36)$$

onde

$$F_{rs} \equiv \langle \varpi_r | \hat{F} | \varpi_s \rangle, \quad S_{rs} \equiv \langle \varpi_r | \varpi_s \rangle. \quad (2.37)$$

A matriz F_{rs} é chamada matriz de Fock e S_{rs} é a matriz de recobrimento. A equação (2.36) forma um conjunto de b equações homogêneas lineares simultâneas nas b incógnitas c_{si} , $s = 1, 2, 3, \dots, b$, que descrevem os MOs ϕ_i em (2.29). Para uma solução não trivial deve-se ter:

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0. \quad (2.38)$$

Esta é a equação secular cujas raízes são os autovalores das energias orbitais ε_i . As equações de HFR (2.36) podem ser resolvidas por um processo iterativo pois as integrais F_{rs} dependem dos orbitais ϕ_i , que dependem dos coeficientes c_{si} , que são desconhecidos.

Para resolver as equações de HFR (2.36), primeiro deve-se expressar os elementos de matriz de Fock, F_{rs} , em termos das funções de base ϖ , dados por

$$\begin{aligned}
F_{rs} &\equiv \langle \varpi_r(1) | \hat{H}^{core}(1) | \varpi_s(1) \rangle \\
&+ \sum_{j=1}^{n/2} [2 \langle \varpi_r(1) | \hat{J}_j(1) \varpi_s(1) \rangle - \langle \varpi_r(1) | \hat{\mathcal{K}}_j(1) \varpi_s(1) \rangle]
\end{aligned} \tag{2.39}$$

Substituindo f por ϖ_s em (2.34) e usando (2.29), tem-se

$$\hat{J}_j(1) \varpi_s(1) = \varpi_s(1) \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \int \left[\frac{\varpi_t^*(2) \varpi_u(2)}{r_{12}} \right] dv_2$$

Multiplicando esta expressão por $\varpi_r^*(1)$ e integrando sobre as coordenadas do elétron 1, obtém-se

$$\langle \varpi_r(1) | \hat{J}_j(1) \varpi_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (rs|tu), \tag{2.40}$$

onde $(rs|tu)$ é a integral de repulsão de dois elétrons definida por

$$(rs|tu) = \int \int \left[\frac{\varpi_r^*(1) \varpi_s(1) \varpi_t^*(2) \varpi_u(2)}{r_{12}} \right] dv_1 dv_2 \tag{2.41}$$

Substituindo f por ϖ_s em (2.33), obtém-se

$$\langle \varpi_r(1) | \hat{\mathcal{K}}_j(1) \varpi_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (ru|ts) \tag{2.42}$$

Usando as expressões acima, obtém-se a expressão desejada para F_{rs} em termos das integrais sobre as funções de base ϖ :

$$F_{rs} \equiv H_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b P_{tu} [(rs|tu) - 1/2(ru|ts)] \tag{2.43}$$

$$\text{onde } P_{tu} \equiv 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{uj} \quad t = 1, 2, 3, \dots, b, \quad u = 1, 2, 3, \dots, b \tag{2.44}$$

$$e, \quad H_{rs}^{core} = \langle \varpi_r(1) | \hat{H}^{core}(1) | \varpi_s(1) \rangle$$

As quantidades P_{tu} são chamadas elementos da matriz densidade e podem ser interpretados como a densidade eletrônica total na região de sobreposição dos orbitais ϖ_t e ϖ_u . A energia Hartree-Fock em termos de integrais das funções de base ϖ , pode ser expressa como

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + V_{NN} \quad (2.45)$$

Substituindo a expansão (2.29) em H_{ii}^{core} , obtém-se (Levine, 2000)

$$\begin{aligned} H_{ii}^{core} &= \langle \phi_i | \hat{H}^{core} | \phi_i \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} \langle \varpi_r | \hat{H}^{core} | \varpi_s \rangle \\ &= \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{core} \end{aligned} \quad (2.46)$$

logo,

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} H_{rs}^{core} + V_{NN} \quad (2.47)$$

No procedimento de Roothaan, quanto maior for o conjunto de funções de base ϖ_s , maior será o grau de flexibilidade na expansão para os spin-orbitais e menor será o valor esperado da energia total. Conjunto de bases maiores tendem a diminuir a energia HF até um determinado limite. Esse valor limite para a energia é o mais baixo valor que se pode obter com uma função de onda de um

único determinante e é chamado de limite HF. Em princípio, qualquer número finito de funções de base levará a uma energia acima do limite HF.

As camadas abertas podem ser descritas por uma função de onda do tipo restrita onde a parte espacial dos orbitais duplamente ocupados é forçada a ser a mesma, e para esta situação usamos o método Hartree-Fock restrito para camada aberta (ROHF). Para a função de onda, não é possível escolher uma transformação unitária que faça com que a matriz dos multiplicadores de Lagrange (ver eq. 2.25) seja diagonal e as energias obtidas da função de onda ROHF não são unicamente definidas e não podem ser equiparadas ao potencial de ionização de Koopmans (Jensen, 2007).

2.4 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem

Físicos e químicos desenvolveram vários métodos perturbativos para tratar sistemas de muitas partículas interagentes. Møller e Plesset (1934), propuseram um tratamento perturbativo de átomos e moléculas, no qual a função de onda não perturbada é a função de onda HF. Essa forma ficou conhecida como teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP).

Nesta seção o tratamento se restringirá apenas a moléculas de camada fechada no seu estado fundamental. O desenvolvimento usará spin-orbitais φ_i ao invés de orbitais espaciais ϕ_i . Para spin-orbitais, as equações HF (2.30) e (2.31) para o

elétron m em uma molécula de n elétrons tomam a forma (Szabo e Ostlund, 1996):

$$\hat{f}(m)\varphi_i(m) = \varepsilon_i\varphi_i(m) \quad (2.48)$$

$$\hat{f}(m) = -\frac{1}{2}\nabla_m^2 - \sum_{\alpha} \left(\frac{Z_{\alpha}}{r_{m\alpha}} \right) + \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(m) - \hat{\mathcal{K}}_j(m)] \quad (2.49)$$

onde $\hat{J}_j(m)$ e $\hat{\mathcal{K}}_j(m)$ são definidos por equações análogas as (2.33) e (2.34) respectivamente, com orbitais espaciais substituídos por spin-orbitais e as integrais sobre coordenadas espaciais substituídas pelas integração sobre as coordenadas espaciais e os somatória sobre as coordenadas de spin do elétron.

O Hamiltoniano não perturbado MP é considerado como a soma dos operadores de Fock, $\hat{f}(m)$, de um elétron em (2.48):

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m) \quad (2.50)$$

A função de onda HF do estado fundamental Ψ_0 é um determinante de Slater de spin-orbitais $|\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n|$ que é um produto antissimétrico de spin-orbitais e, quando expandido, é a soma de $n!$ termos, no qual cada termo envolve uma permutação diferente dos elétrons entre os spins-orbitais. Cada termo na expansão de Ψ_0 é uma autofunção MP de \hat{H}^0 . Já que Ψ_0 é uma combinação linear desses $n!$ termos, Ψ_0 é uma autofunção de \hat{H}^0 com autovalor:

$$\hat{H}^0 \Psi_0 = \left(\sum_{m=1}^n \varepsilon_m \right) \Psi_0 \quad (2.51)$$

As autofunções do Hamiltoniano não perturbado \hat{H}^0 são as funções de onda de ordem zero (não perturbada), então a função HF no estado fundamental Ψ_0 é uma das funções de onda de ordem zero. O conjunto completo das autofunções do operador Hermitiano $\hat{f}(m)$ são todos os spin-orbitais possíveis da molécula; os n spin-orbitais de energias mais baixas estão ocupados, e existe um número infinito de orbitais desocupados (orbitais virtuais). Como o operador \hat{H}^0 é a soma dos operadores $\hat{f}(m)$, então as autofunções de \hat{H}^0 são todos produtos possíveis de quaisquer n spin-orbitais diferentes. Contudo, as funções de onda devem ser antissimétricas, então, devem-se antissimetrizar essas funções de onda de ordem zero, formando um determinante de Slater. Assim, as funções de onda de ordem zero são todos os possíveis determinantes de Slater formados com quaisquer n spin-orbitais diferentes dentre um número infinito de possíveis spin-orbitais (Levine, 2000).

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

$$\hat{H} = \sum_m^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_m^2 \right) - \sum_m^n \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{m\alpha}} + \sum_m^n \sum_{j>m} \frac{1}{r_{mj}}$$

$$\hat{H}^0 = \sum_{m=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_m^2 \right) - \sum_{m=1}^n \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{m\alpha}} + \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m)]$$

tem-se que

$$\hat{H}' = \sum_m \sum_{j>m}^n \frac{1}{r_{mj}} - \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m)] \quad (2.52)$$

A perturbação \hat{H}' é a diferença entre as repulsões intereletrônicas verdadeiras e a energia potencial intereletrônica HF (que é um potencial médio).

A correção MP de primeira ordem $E_0^{(1)}$ para a energia do estado fundamental é

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle \quad (2.53)$$

já que $\psi_0^{(0)} = \Psi_0$. Então,

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} + E_0^{(1)} &= \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.54)$$

Porém $\langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle$, é a integral variacional para a função de onda HF Ψ_0 , portanto, é igual à energia Hartree-Fock E_{HF} . Assim,

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{HF} \quad (2.55)$$

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

Pode-se mostrar que (Levine, 2000)

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (2.56)$$

O método MP com inclusão de correção de energia de segunda ordem é denominado MP2.

Discutiu-se que as funções de onda não perturbadas $\psi_s^{(0)}$ são os possíveis determinantes de Slater formados a partir de n spin-orbitais diferentes. Denotamos por i, j, k, l, \dots os spin-orbitais ocupados com função HF do estado fundamental, Ψ_0 , e denotamos a, b, c, d, \dots os spin-orbitais desocupados (virtuais). Cada função de onda não perturbada pode ser classificada pelo número de spin-orbitais virtuais que contém; este número é denominado nível de excitação. Sendo Ψ_i^a a representação de um único determinante excitado, que difere de Ψ_0 pela substituição de φ_i pelo spin-orbital virtual φ_a ; Ψ_{ij}^{ab} o determinante duplamente excitado formado a partir de Ψ_0 pela substituição de φ_i por φ_a e φ_j por φ_b ; e assim por diante.

Consideremos os elementos de matriz $\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle$ em (2.56) onde Ψ_0 é um único determinante de camada fechada. Encontra-se (Szabo e Ostlund, 1996) que esta integral se anula para todas as $\psi_s^{(0)}$ simplesmente excitadas; isto é $\langle \Psi_i^a | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle$ para todo i e a . Também, $\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle$ se anula para todas $\psi_s^{(0)}$, cujo nível de excitação é três ou mais alto. Isto provém das regras de Condon-Slater (Levine, 2000). Portanto, faz-se necessário considerar somente excitações duplas de $\psi_s^{(0)}$ para encontrar $E_0^{(2)}$.

A função duplamente excitada Ψ_{ij}^{ab} é uma autofunção de $\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m)$ com autovalor que difere do autovalor de Ψ_0 somente pela substituição de ε_i por ε_j e

ε_a por ε_b . Portanto, em (2.56), $E_0^{(0)} - E_s^{(0)} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b$ para $\psi_s^{(0)} = \Psi_{ij}^{ab}$. O uso de (2.52) para \hat{H}' e as regras de Condon-Slater permitem calcular as integrais envolvendo Ψ_{ij}^{ab} :

$$\begin{aligned}
 E_0^{(2)} &= \sum_{s \neq 0} \frac{\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \psi_s^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \\
 E_0^{(2)} &= \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \frac{\langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H}' | \Psi_{ij} \rangle \langle \Psi_{ij} | \hat{H}' | \Psi_{ij}^{ab} \rangle}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (2.57) \\
 E_0^{(2)} &= \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^n \sum_j^{n-1} \frac{|\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ji \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}
 \end{aligned}$$

onde n é o número de elétrons

$$\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle = \iint \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) r_{12}^{-1} \varphi_i(1) \varphi_j(2) dv_1 dv_2 \quad (2.58)$$

As integrais sobre os spin-orbitais (que incluem a soma para os spins) são calculadas facilmente em termos das integrais de repulsão eletrônica. As somas sobre a , b , i e j em (2.57) provém da inclusão de todas as substituições duplas $\psi_s^{(0)}$ em (2.56).

Tomando a energia molecular como $E_0^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{\text{HF}} + E^{(2)}$, obtém-se a energia total MP2.

Para realização de um cálculo de correlação eletrônica MP2, primeiro escolhe-se um conjunto de base e realiza-se um cálculo SCF para obter Ψ_0 , E_{HF} e orbitais virtuais. Então, calcula-se $E^{(2)}$ através das integrais sobre os spin-orbitais em

(2.57), em termos das integrais sobre as funções de base. Se um conjunto de funções de base completo fosse usado para expandir os spin-orbitais, o cálculo SCF produziria a energia HF exata e um número infinito de orbitais virtuais. Porém, um conjunto de base finito deve ser usado, o qual produz um número finito de orbitais virtuais. Logo, as somas em (2.57) conterão um número finito de termos. Portanto, produz-se tem-se um erro de truncamento de base em adição ao erro devido ao truncamento da perturbação.

Pode-se demonstrar que cálculos MP, truncados em qualquer ordem, serão de tamanho consistente (Szado e Ostlund, 1996). Entretanto, os cálculos MP não são variacionais, pois podem produzir energias abaixo da energia verdadeira. Atualmente, a característica tamanho consistente é, às vezes, tomada como mais importante que a variacional.

2.5) Método Coordenada Geradora Hartree-Fock

O método GCHF (Mohallem e colaboradores, 1986) está embasado nos métodos Coordenada Geradora (Hill e Wheeler, 1953) e HF (Fock, 1930). No método GCHF, a função de onda total para um sistema de camada fechada com $2n$ elétrons pode ser escrita como um determinante de Slater:

onde as ψ_i são as funções de um elétron.

$$\Phi(1, 2, \dots, 2M) = |\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2) \dots \bar{\psi}_M(2M)| \quad (2.59)$$

$$\psi_i(1) = \int \phi_i(1, \alpha) f_i(\alpha) d\alpha \quad i=1,2,\dots,n \quad (2.60)$$

onde $\phi_i(1, \alpha)$ é a função geradora que depende da coordenada geradora α e $f_i(\alpha)$ são as funções peso.

Um funcional da energia é construído a partir da Φ total,

$$E[f(\alpha)] = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}, \quad (2.61)$$

onde H é o Hamiltoniano do sistema e o denominador é introduzido para normalizar a função de onda.

Minimizando-se o funcional energia (eq. (2.61)) em relação a função peso,

$$\frac{\delta E}{\delta f_i(\alpha)} = 0 \quad (2.62)$$

obtem-se as equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0 \quad (2.63)$$

onde $i=1,2,\dots,n$, α e β são as coordenadas geradoras, ε_i são os autovalores de energia, F e S são os núcleos de Fock e recobrimento respectivamente e são dados por:

$$F(\alpha, \beta) = h(\alpha, \beta) + \sum_{j=1}^n [2J_j(\alpha, \beta)K_j(\alpha, \beta)] \quad (2.64)$$

$$S(\alpha, \beta) = \langle \phi_i(1, \alpha) | \phi_i(1, \beta) \rangle \quad (2.65)$$

onde

$$\begin{bmatrix} h(\alpha, \beta) \\ J_j(\alpha, \beta) \\ K_j(\alpha, \beta) \end{bmatrix} = \langle \phi_i(\alpha, \beta) \left| \begin{array}{c} \overline{h(1)} \\ \overline{J_j(1)} \\ \overline{K_j(1)} \end{array} \right| \phi_i(1, \beta) \rangle \quad (2.66)$$

onde $J_j(\alpha, \beta)$ e $K_j(\alpha, \beta)$ são os núcleos de Coulomb e de troca, respectivamente, e são dados por:

$$J_j(\alpha, \beta) = \iint d\alpha' d\beta' f_j(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) \quad (2.67)$$

$$K_j(\alpha, \beta) = \iint d\alpha' d\beta' f_j(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') \quad (2.68)$$

$$V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) = \langle \phi_i(1, \alpha) \phi_j(2, \alpha') | r_{12}^{-1} | \phi_j(2, \beta') \phi_i(1, \beta) \rangle \quad (2.69)$$

$$V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') = \langle \phi_i(1, \alpha) \phi_j(2, \alpha') | r_{12}^{-1} | \phi_j(2, \beta) \phi_i(1, \beta') \rangle \quad (2.70)$$

Os termos $V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta)$ e $V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta')$ são chamados de super núcleos.

A equação (2.63) é resolvida por um processo iterativo em que escolhe-se uma função $f_i(\alpha)$ e um critério numérico de convergência. Em cada iteração as

integrais são executadas através da técnica de discretização integral, mantendo a representação contínua das equações.

2.5.1) Discretização integral

A técnica de discretização integral consiste em considerarmos uma malha de N pontos igualmente espaçados no espaço α , entretanto, surge um problema quando usa-se GTFs, pois estas funções decaem lentamente a zero quando α cresce e com isto aumenta o número de funções de base para cobrir todo o intervalo de integração. Mohallem e colaboradores (1986) sugeriram a seguinte troca de rótulos:

$$\Omega = \frac{\ln \alpha}{A} \quad (2.71)$$

onde $A > 1$ é o fator de escala determinado numericamente.

Com esta mudança, o espaço de integração torna-se menor. No caso das STFs a troca de rótulos não é necessária.

Para GTFs, uma única sequência de pontos igualmente espaçados deve ser gerada no espaço Ω , na forma:

$$\Omega_k = \Omega_{\min} + (N - 1)\Delta\Omega \quad (2.72)$$

onde Ω_{\min} = menor expoente; $\Delta\Omega$ = incremento e N = número de pontos de discretização.

A escolha do número de pontos de discretização bem como dos parâmetros Ω_{min} e $\Delta\Omega$ determina os expoentes de GTFs ou de STFs.

2.6) Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado

O método IGCHF (Jorge e de Castro, 1999) surgiu a partir de uma modificação realizada no processo de discretização do método GCHF (Mohallem e colaboradores, 1986). No IGCHF, o novo espaço da coordenada geradora, é discretizado para cada simetria s, p, d e f em três seqüências aritméticas independentes:

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{min} + (k - 1)\Delta\Omega & \mathbf{k} = 1, 2, \dots, \mathbf{J} \\ \Omega'_{min} + (k - 1)\Delta\Omega' & \mathbf{k} = \mathbf{J} + 1, \dots, \mathbf{L} \\ \Omega''_{min} + (k - 1)\Delta\Omega'' & \mathbf{k} = \mathbf{L} + 1, \dots, \mathbf{M}. \end{cases} \quad (2.73)$$

Dessa forma, para um dado número M de funções de base, o número de parâmetros a serem otimizados por simetria atômica é três vezes maior que no método GCHF. Com o aumento do número de parâmetros de discretização, melhoras significativas foram alcançadas nos resultados de energias HF atômicas sem adicionar funções de base (Jorge e de Castro, 1999). Os conjuntos de bases gerados com o método IGCHF foram denominados de triplamente otimizados. O conjunto de pontos de discretização gerado pelas três seqüências aritméticas independentes da eq.

(2.73), ao contrário daquele obtido pelo método GCHF (Eq. 2.72), não é igualmente espaçado, o que dificulta a aplicação do método IGCHF na geração de conjuntos de bases universais.

Jorge e colaboradores (2002) estenderam o método IGCHF para moléculas gerando o método IGCHF molecular (*molecular IGCHF, MIGCHF*).

CAPÍTULO 3

Funções de Base e Bases

3.1) Introdução

No capítulo anterior vimos que as funções de onda de um elétron podem ser expandidas em um número finito de funções, que são chamadas de funções de base. Em geral, um conjunto de parâmetros contidos nas funções de base são otimizados para adequá-los ao sistema atômico ou molecular estudado.

Ao escolher uma base a ser utilizada em determinado cálculo, deve-se levar em conta o tamanho da base, o tipo de função de base e o nível de adequação das bases aos sistemas escolhidos e ao método de cálculo a ser realizado. Além disso deve-se pensar no custo computacional envolvido nos cálculos. A escolha adequada do conjunto de bases ou da base influencia diretamente no resultado dos cálculos computacionais de propriedades atômicas e moleculares. Neste capítulo faz-se a apresentação das funções e conjuntos de base mais utilizados na literatura.

3.2) Orbitais Hidrogenóides

Os orbitais hidrogenóides são dados pela solução analítica da equação de Schroedinger não-relativística para o átomo de hidrogênio (Griffiths, 2011):

$$\Psi_{nlm} = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n([n+l]!)^3}} e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l \left[L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na}\right) \right] Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.1)$$

onde

L_{n-l-1}^{2l+1} são os polinômios de Laguerre associados;

a = raio de Bohr;

$Y_{lm}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos que representam a dependência angular.

Os orbitais hidrogenóides são ortogonais, porém não formam um conjunto completo, devido a região do contínuo de energia.

3.3) Funções Tipo Slater

A complexidade dos orbitais hidrogenóides, levou Slater (1930) a propor uma forma analítica mais simples para a parte radial $R_{nl}(r)$ dada por:

$$R_{nl}(r) = Mr^{(n^*-1)}e^{(-\zeta r)} \quad (3.2)$$

onde:

ζ é o fator orbital;

M é o fator de normalização

n^* é o número quântico principal efetivo que é tabelado em relação a n .

O expoente orbital é dado por:

$$\zeta = \frac{(z - s)}{n^*} \quad (3.3)$$

onde,

z é a carga nuclear, s é a constante de blindagem e $(z-s)$ é a carga nuclear efetiva.

Os expoentes são números positivos e determinam o tamanho do orbital.

Expoentes grandes são associados a orbitais compactos e expoentes pequenos a orbitais difusos.

O produto da parte radial pelo harmônico esférico dá origem a uma STF cuja forma geral é:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}\exp[-\zeta r], \quad (3.4)$$

As STFs não possuem nós na coordenada radial, eles surgem das combinações lineares de STFs. A dependência exponencial garante uma rápida convergência com o aumento do número de funções, contudo, o cálculo de integrais de 2 elétrons de 3 e 4 centros não pode ser feito analiticamente. As STFs são apropriadas para o cálculo de propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos e diatômicos com alta precisão e em métodos semiempíricos onde as integrais de três e quatro centros são desprezadas (Jensen, 2007).

3.4) Funções Tipo Gaussianas

Para simplificar os cálculos computacionais, Boys (1950) propôs o uso de GTFs no lugar das STFs na expansão linear das funções de um elétron que em coordenadas polares são dadas por (Jensen, 2007):

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2(n-1)-l}\exp[-\zeta r^2] \quad (3.5)$$

A dependência exponencial r^2 faz com que o uso das GTFs seja inferior ao das STFs em dois aspectos: no núcleo, as GTFs têm derivada zero, enquanto as STFs que têm um “bico” (derivada descontínua) e, as GTFs conseqüentemente tem problemas em representar o comportamento adequado próximo ao núcleo.

O outro problema é que as GTFs caem mais rapidamente para pontos afastados do núcleo do que as STFs e, dessa forma, a parte mais afastada da função de onda em relação ao núcleo não é bem representada pelas GTFs. Tanto as STFs quanto as GTFs podem ser usadas para formar uma base completa, entretanto, deve-se usar um número maior de GTFs do que STFs para obtenção da mesma precisão nos cálculos. O número de funções GTF é compensado pela rapidez em resolver as integrais multicêntricas. A principal vantagem no uso de GTFs é que o produto de duas funções gaussianas de centros diferentes é equivalente a uma única gaussiana centrada em um único ponto. Assim, todas as integrais de repulsão de três e quatro centros de dois elétrons podem ser reduzidas a integrais de um único centro (Shavit, 1963). Além disso, o número de GTFs é significativamente reduzido quando se consideram núcleos finitos ao invés de núcleos puntiformes (Ishikawa e Quiney, 1987).

3.5) Base Mínima (Single Zeta)

É a base com o menor número possível de funções e também é conhecida como *single zeta*. A base mínima não proporciona bons resultados quantitativos, porém, é útil em estudos qualitativos de estruturas eletrônicas moleculares, pois demanda pouco tempo computacional. É mais recomendável usar as STFs pois estas se assemelham com a forma conhecida dos orbitais atômicos (Szabo e Ostlund, 1996). Para a primeira fila da Tabela Periódica teremos duas funções s (1s e 2s) e um conjunto de funções p ($2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$). Lítio e berílio requerem

somente duas funções s , mas um conjunto de funções p é geralmente acrescentado. Para a segunda fila, três funções s ($1s$, $2s$ e $3s$) e dois conjuntos de funções p ($2p$ e $3p$) são usadas (Jensen, 2007).

3.6) Bases Estendidas

A fim de melhorar a precisão dos resultados da base mínima pode-se dobrar o número de funções da base mínima, e obter uma base *dupla zeta* (DZ) e com isso temos uma melhor descrição dos orbitais. Os expoentes da base dupla estão um pouco acima ou um pouco abaixo do expoente ótimo da base mínima.

Se triplicarmos o número de funções da base mínima, temos uma base *tripla zeta* (TZ). Temos também a base *quadrupla zeta*, e assim por diante. Podemos usar bases cada vez mais extensas, mas o tempo computacional é cada vez mais elevado e a melhora do expoente é pouco satisfatória.

3.7) Bases de Valência e de Valência Separada

Bases de valência são aquelas formadas somente pelos orbitais externos dos átomos que participam das ligações químicas para a formação de uma molécula. As bases de valência podem ser empregadas de forma conveniente em cálculos moleculares, uma vez que as camadas mais internas dos átomos são pouco afetadas na formação de moléculas. Os orbitais de valência são os maiores responsáveis pelas mudanças ocorridas nas funções moleculares em relação às

funções atômicas. Bases de valência são comumente usadas em cálculos semi-empíricos de moléculas grandes.

As bases de valência separada são extensões das bases de valência, visto que utilizam funções Gaussianas contraídas para as camadas internas e funções extras para as camadas de valência. Para melhorar a descrição dos orbitais da camada de valência, pode-se ainda dividir a região de cada orbital de valência em duas partes; a parte interna e a parte externa, sendo que a parte interna da camada de valência é representada por uma única Gaussiana contraída e a parte externa da camada de valência pode ser representada por uma ou mais Gaussianas primitivas.

3.8) Funções de Polarização

Os orbitais que participam de uma ligação química, sofrem deformações e para descrevê-las necessitamos, na maioria dos casos, de funções de polarização, que são funções de momento angular maior do que os considerados nos orbitais atômicos ocupados.

O orbital atômico é a região do espaço onde a densidade de probabilidade de encontrar o elétron está concentrada. Para regiões afastadas do núcleo a probabilidade de encontrar o elétron é pequena, porém em cálculos atômicos precisos, deve-se considerar a probabilidade de encontrar o elétron mesmo em orbitais considerados desocupados.

Cálculos de propriedades químicas de moléculas, como energia de dissociação, momentos de dipolo, etc., produzem resultados mais precisos quando conjuntos de polarização adequados à base são incluídos.

3.9) Funções Difusas

Uma desvantagem de toda base otimizada pela energia é o fato que ela depende, primeiramente, da função de onda na região das camadas eletrônicas internas.

Os elétrons mais internos contribuem em grande parte para a energia total, e quando considerado na minimização da energia, esta tenderá a tornar a base mais apropriada para os elétrons internos e menos para os elétrons de valência. Entretanto, as ligações químicas dependem, principalmente, dos elétrons de valência e, além disso, muitas propriedades dependem, principalmente, da parte mais externa da função de onda (longe do núcleo), que é energeticamente de pouca importância. Ao invés dos conjuntos de bases serem totalmente otimizados em relação à energia do átomo no estado fundamental, eles são geralmente aumentados com funções difusas. Tais funções são necessárias sempre que elétrons ligados fracamente estão presentes (por exemplo, nos ânions ou nos estados excitados) ou quando a propriedade de interesse é dependente da parte mais externa da função de onda (por exemplo, polarizabilidade).

As funções difusas são usadas para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas a “longas” distâncias.

3.10) Conjunto de Bases Iguamente Temperadas

Os conjuntos de base em que os expoentes orbitais formam uma série geométrica foram propostos por Reeves (1963) e amplamente utilizados para cálculos atômicos e moleculares por (Ruedenberg e colaboradores, 1973; Raffenetti e Ruedenberg, 1973; Raffenetti, 1973a e b; Bardo e Ruedenberg, 1973 e 1974). Estes conjuntos são chamados de igualmente temperados. O iésimo expoente desse conjunto é dado por (Jensen, 2007)

$$\zeta_i = \alpha\beta^i, \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (3.6)$$

onde α e β são constantes fixadas para um determinado tipo de função e carga nuclear. As constantes α e β podem ser escritas como funções do tamanho do conjunto de base, M , na forma (Jensen, 2007)

$$\ln(\ln \beta) = b \ln M + b' \quad (3.7)$$

$$\ln \alpha = a \ln(\beta - 1) + a'$$

onde a , a' , b e b' são constantes que só dependem do tipo de átomo e do tipo de função (s ou p). Uma das vantagens do uso dos conjuntos de bases igualmente temperadas é a possibilidade de gerar de forma simples uma sucessão de conjuntos de bases pelo acréscimo de funções ao conjunto anterior, o que garante a convergência para uma base completa. Uma desvantagem é que essa convergência é um pouco lenta, e, em geral, é necessário o acréscimo de muitas funções.

Outras vantagens de se trabalhar com as bases igualmente temperadas são (Diercksen e Wilson, 1983):

- Otimiza-se apenas dois parâmetros (α e β) para cada simetria atômica.
- O conjunto de bases se aproxima de um conjunto completo no limite $\alpha \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow 1$ e $k \rightarrow \infty$.
- Para $\beta > 1$, as funções de base em geral são linearmente independentes.

As bases igualmente temperadas possibilitam a construção de bases maiores e a geração de conjuntos de bases universais (Silver e Newport, 1978; Silver e colaboradores, 1978).

3.11) Conjunto de Bases Bem Temperadas

Os conjuntos de bases igualmente temperadas têm a mesma razão entre expoentes em todo o intervalo de valores dos expoentes. Para aplicações químicas, é preferível cobrir melhor a região de valência do que a região próxima do núcleo dos átomos. A idéia é similar ao conjunto de bases igualmente temperadas, porém, os expoentes são gerados por uma fórmula que contém quatro parâmetros a serem otimizados. Os conjuntos de bases bem temperadas foram introduzidos por Huzinaga e Klobukowski (1985). Os expoentes de uma base bem temperada de tamanho M são gerados através da fórmula (Jensen, 2007):

$$\zeta_i = \alpha\beta^{i-1} \left(1 + \gamma \left(\frac{i}{M} \right)^\delta \right), \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (3.8)$$

Os parâmetros α , β , γ e δ são otimizados para cada átomo e α , β , γ e δ são maiores que zero. Os expoentes são os mesmos para funções de diferentes momentos angulares s, p e d (e momentos angulares mais altos).

A fórmula bem temperada apresenta uma rápida convergência para um mínimo de energia e evitando problemas de dependência linear (Huzinaga, 1985).

3.12) Bases Universais

Os primeiros conjuntos de bases universais foram gerados através da fórmula igualmente temperada (Silver e colaboradores 1978, Silver and Nieuwpoort 1978, Silver and Wilson 1978) para explorar o fato de que para uma dada geometria nuclear, um conjunto de base grande e flexível pode ser usado em vários sistemas com pouca perda de precisão. As bases universais devem ter um grau de flexibilidade que permita sua transferência, de molécula para molécula, sem necessidade de reotimização.

O primeiro conjunto de bases universal consistia de funções exponenciais tipo 9s, 6p e 3d em cada átomo e foram aplicadas em moléculas diatômicas, resultando num total de 84 funções.

Conjunto de bases universais são muitas vezes gerados através da fórmula bem-temperada, em que os expoentes formam uma série geométrica. O conjunto de

bases universais tem sido aplicado em uma variedade de cálculos (Cooper e colaboradores; Clementi e colaboradores). Em ambos trabalhos temos o nível da matriz Hartree-Fock, incluindo as correlações eletrônicas, estudos relativísticos e não-relativísticos. Em 1979, Schmidt e Ruedenberg propuseram um esquema prático para um conjunto de bases estendido de funções Gaussianas bem-temperadas como um método para completar o limite do conjunto de bases. Este esquema pode ser facilmente adaptado para o desenvolvimento de um conjunto de bases universal bem-temperado e têm sido usado extensivamente no desenvolvimento de um conjunto de bases de alta precisão. Um conjunto de bases universal de alta precisão para moléculas é necessariamente grande e, então leva a demanda de aplicações práticas. Além da alta performance computacional, essas implementações requerem algoritmos, e esse método é chamado método direto (J. Almlof e colaboradores, 1982; M. Head-Gordon e colaboradores, 1988; S. Saebo e J. Almlof, 1989; S. Wilson, 1987) que evitam a necessidade de uma grande quantidade de integrais de 2 elétrons.

Em 1994, Moncrieff e Wilson apresentaram uma base universal para moléculas diatômicas com 14 elétrons com a precisão de $1\mu\text{H}$ na energia total HF (em relação aos resultados NHF). Esses cálculos foram refinados através do método de diferença finita (Moncrieff e colaboradores, 1995). Posteriormente uma base universal mais precisa gerada através do método IGCHF foi apresentada por Jorge e Canal Neto (2002).

Nos métodos GCHF e IGCHF, os expoentes das gaussianas são vistas como pontos de discretização, requeridos para produzir uma integração numérica precisa das funções de um elétron. Dessa forma uma base universal criada a partir desses métodos necessita de uma malha de pontos de discretização adequada para integrar simultaneamente as funções de um elétron de diferentes átomos (Giordan, 1997).

Como exemplos de bases universais usando o método GCHF temos a base feita por Pinheiro e colaboradores 1997a , 1997b; Jorge e Martins, 1998; Jorge, Castro e da Silva, 1997a e 1997 b; da Silva, Costa e Trsic, 1989; Jorge e Franco, 2000; Jorge e Fantin, 1999.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4.1 Introdução

Neste trabalho, um Conjunto de Bases Gaussianas Universal (UGBS) para os átomos de H até Ar foi construído com uso do método GCHF (Mohallem e colaboradores, 1986). O UGBS foi usado para cálculo de energias atômicas totais HF e comparação com resultados de outros UGBS e com resultados NHF foi feita. Ao UGBS gerado neste trabalho (U17) foram adicionadas funções de polarização e funções difusas extraídas, respectivamente, dos conjuntos DZP e ADZP (Canal Neto e colaboradores, 2005). Cálculos de energias totais MP2 de diversos sistemas diatômicos foram realizados. Comparações foram feitas entre os resultados correlacionados obtidos com os conjuntos U17, U17 aumentado, ADZP (Canal Neto e colaboradores, 2005), aug-cc-pVDZ (Woon e Dunning, 1993) e UGBS1P (de Castro e Jorge, 1998).

4.2 Geração do Conjunto de bases universal U17

A geração do conjunto U17 ocorreu a partir de uma única sequência principal contendo 17 expoentes escolhidos para representar em média, o intervalo dos expoentes das funções Gaussianas pertencentes às bases dos átomos de H até Ar. Em seguida, a partir do método GCHF (Mohallem e colaboradores, 1986), foram escolhidos subconjuntos da mesma sequência principal de expoentes, para todas as simetrias atômicas do estado fundamental (s e p), para formar as bases Gaussianas atômicas individuais,

num procedimento análogo ao usado na geração do conjunto de bases universal de de Castro e Jorge (1998). De forma complementar, com objetivo de reduzir o tamanho do conjunto de bases gerado ao nível HF, foram retirados os expoentes que apresentaram as menores contribuições para as energias totais atômicas. Com esse procedimento, bases atômicas de tamanhos: (5s) para H-He; (10s) para Li-Be; (10s5p) para B-N; (10s6p) para O-Ne; (13s9p) para Na-Ar, foram geradas.

4.3 Resultados e discussões

A sequência principal de expoentes das Gaussianas usadas para construir as bases atômicas dos átomos de H até Ar é apresentada na Tabela I. A sequência principal pode ser construída a partir da fórmula usada no método GCHF (Mohallem e colaboradores, 1986), que determina expoentes igualmente espaçados (ver equação 2.71). Os expoentes das funções Gaussianas usadas em cada simetria atômica para os átomos de H até Ar podem ser determinados a partir dos correspondentes números apresentados na Tabela II, que correspondem à coluna N apresentada na Tabela I.

Na Tabela III, são apresentados, os números de funções Gaussianas usados em cada simetria atômica e os resultados para as energias totais HF para o estado fundamental dos átomos de H até Ar, obtidos com o conjunto de bases universal U17 e os correspondentes resultados numérico HF

(Bunge e colaboradores, 1992). Apresentam-se também as diferenças entre as energias NHF e GTO/HF (da Silva e colaboradores, 1989) e as diferenças entre os resultados NHF e U17 (este trabalho). Os DRM das energias calculadas com os conjuntos U17 (este trabalho) e GTO (18s,12p,11d) de Da Silva e colaboradores (1989) em relação aos resultados NHF de Bunge e colaboradores (1992). Analisando os expoentes da simetria s , escolhidos para compor o conjunto U17 de cada átomo, notamos que os expoentes não obedecem a uma sequência única, como no método GCHF (Mohallem e colaboradores, 1986), ocorrendo em geral, divisão da sequência em duas ou três partes. Isso indica que o uso de um método que possibilite a escolha de pelo menos 3 sequências independentes de expoentes, como ocorre no método IGCHF (Jorge e de Castro, 1999), pode produzir bases universais mais precisas que os obtidos neste trabalho.

O conjunto U17 foi usado para o cálculo das energias totais HF atômicas e comparações foram feitas com os resultados obtidos a partir de um UGBS mais extenso de da Silva e colaboradores (1989) e com resultado numérico HF de Bunge e colaboradores (1992). Os cálculos de energias totais atômicas foram realizados com o programa ATOMSCF (Chakravorty e colaboradores, 1989). As maiores diferenças entre as energias HF atômicas calculadas com o conjunto U17 e com o UGBS de Da Silva e colaboradores (1989), em relação aos correspondentes resultados NHF

(Bunge e colaboradores, 1992) foram (em Hartree) 0,071 (para Ne) e 0,006 (para Al), respectivamente. Os desvios relativos médios (DRM) das energias totais HF para os átomos de H até Ar, calculados com o U17 e com o UGBS de Da Silva e colaboradores (1989), em relação aos resultados NHF foram de $8,4 \times 10^{-4}$ e $8,6 \times 10^{-6}$, respectivamente.

Ao conjunto U17, foram adicionadas as funções de polarização do conjunto DZP (Canal Neto e colaboradores, 2005) e as correspondentes funções difusas do conjunto ADZP (Canal Neto e colaboradores, 2005), geradas ao nível correlacionado, de modo a adequar o conjunto U17 à realização de cálculos de propriedades moleculares e ainda manter um número reduzido de funções de bases. Cálculos de momentos de dipolo elétrico e energias totais MP2/U17 para 19 sistemas diatômicos (H_2 , BH, B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , HF, LiF, BeO, BF, CN^- , CO, NO^+ , AlF, SiO, PN, BCl e P_2) foram realizados e comparação com correspondentes resultados U17 aumentado, ADZP (Canal Neto e colaboradores, 2005) e aug-cc-pVDZ (Woon e Dunning, 1993) foi feita. O UGBS1P grande (de Castro e Jorge, 1998) foi usado como referência para cálculo de DRM das energias totais MP2 (ver Tabela IV) e resultados experimentais (Nelson e colaboradores, 1967; Sadlej, 1985) foram usados no cálculo dos DRM do momento de dipolo elétrico. Todos os cálculos moleculares foram realizados com o programa Gaussian 03 (Frisch e colaboradores 2003). Na Tabela IV são

apresentadas as energias totais MP2 e na Tabela V são apresentados os momentos de dipolo elétrico/MP2.

Como esperado, o conjunto U17 sem acréscimo de funções de polarização e difusas produz os resultados mais imprecisos para as energias MP2 dos sistemas moleculares, apresentado DRM cerca de 3 vezes maior que aqueles obtidos com os conjuntos U17 aumentado, ADZP e aug-cc-pVDZ (ver Tabela IV).

Comparação entre os resultados de energia total MP2 calculados com os conjuntos U17 aumentado (este trabalho) e ADZP (Canal Neto e colaboradores, 2005) mostram que, para H_2 , C_2 , O_2 , F_2 , HF, LiF, BF, CO, NO^+ e AlF as melhores energias totais MP2 foram obtidas com o conjunto U17 aumentado, com diferença de até 0,027 hartree (para F_2) em relação ao conjunto ADZP (Canal Neto e colaboradores, 2005). Para BH, B_2 , N_2 , BeO, CN^- , SiO, PN, BCl e P_2 as melhores energias totais MP2 foram obtidas com o conjunto ADZP (Canal Neto e colaboradores, 2005), com diferença de até 0,052 hartree (para P_2) em relação ao U17 aumentado. Comparação entre os resultados de energia total MP2 calculados com os conjuntos U17 aumentado (este trabalho) e aug-cc-pVDZ (Woon e Dunning, 1993) mostram que, para H_2 , C_2 , O_2 , F_2 , HF, LiF, BF, CN^- , CO, NO^+ e AlF as melhores energias totais MP2 foram obtidas com o conjunto U17 aumentado, com diferença de até 0,046 hartree (para F_2) em relação ao

conjunto aug-cc-pVDZ (Woon e Dunning, 1993). Para BH, B₂, N₂, BeO, SiO, PN, BCl e P₂ as melhores energias totais MP2 foram obtidas com o conjunto aug-cc-pVDZ (Woon e Dunning, 1993), com diferença de até 0,046 hartree (para P₂) em relação ao U17 aumentado.

Os DRM para os resultados de energias totais MP2 para H₂, BH, B₂, C₂, N₂, O₂, F₂, HF, LiF, BeO, BF, CN⁻, CO, NO⁺, AlF, SiO, PN, BCl e P₂, entre os conjuntos U17 (este trabalho), U17 aumentado (este trabalho), ADZP (Canal Neto e colaboradores, 2005) e aug-cc-pVDZ (Woon e Dunning, 1993), em relação ao conjunto UGBS1P (de Castro e Jorge, 1998) são de -0,0025, -0,0007, -0,0008 e -0,0009 hartree, respectivamente. Portanto, podemos afirmar que em média, para os sistemas moleculares estudados, o conjunto U17 aumentado desenvolvido neste trabalho, produziu energias totais MP2 mais precisas que os conjuntos de bases Gaussianas adaptadas de tamanhos semelhantes.

O resultado para o DRM do momento de dipolo elétrico em relação aos valores experimentais foi de 0,21 para o conjunto U17/MP2 (o mais favorável entre os resultados teóricos apresentados). Porém, quando a molécula CO é excluída da média, o UGBS1P/MP2 produz o menor DRM em relação aos resultados experimentais (0,043), seguido dos conjuntos ADZP/MP2 (0,047), aug-cc-pVDZ/MP2 (0,048), U17 aumentado/MP2 (0,057) e U17/MP2 (0,198). Os resultados apresentados na Tabela V,

indicam que cálculos MP2 não produzem resultados precisos para o momento de dipolo elétrico da molécula CO. Pinheiro e colaboradores (2000), também mostram essa imprecisão e ainda apresentam resultado DFT (0,088D) em boa concordância com o resultado experimental (0,110 D) para o momento de dipolo da molécula CO.

Tabela I. Sequência principal de expoentes das Gaussianas do conjunto U17.

N	Expoentes
1	84.661,26281637
2	33.403,41536894
3	13.179,44147290
4	5.199,99753376
5	2.051,67832087
6	809,49729399
7	319,39016088
8	126,01657303
9	49,72030646
10	19,61733139
11	7,74009089
12	3,05388158
13	1,20492031
14	0,47540578
15	0,18757311
16	0,07400767
17	0,02920000

Tabela II. Expoentes escolhidos para as bases Gaussianas.

Átomos	Expoentes escolhidos ^a
H	11,13-16s
He	9,11-14s
Li	5,7,9-14,16,17s
Be	6,8-13,15-17s
B	6,8-16s 12-16p
C	4,6-12,14,15s 10,12-15p
N	5,7-15s 11-15p
O	5,7-15s 10-15p
F	3,5-11,13,14s 10-15p
Ne	3,5-11,13,14s 9-14p
Na	2,4-14,17s 7-14,15p
Mg	2,4-14,16s 7-15p
Al	2,4-13,15,16s 8-16p
Si	1,3,5-13,15,16s 8-16p
P	2,4-15s 8-16p
S	2,4-15s 7-15p
Cl	2,4-15s 7-15p
Ar	1,3-12,14,15s 7-15p

^aNumeração dos expoentes escolhidos correspondente à Tabela I.

Tabela III. Comparações entre Energias HF totais (em hartree) obtidas com o conjunto U17^a e com o conjunto GTO^d em relação aos resultados NHF^b.

Átomo	N ^o de funções U17	Energia HF U17 ^a	Energia NHF ^b	NHF - GTO ^d	NHF - U17
H	5s	-0,4988144568	-0,5 ^c	2,80E-06	0,001186
He	5s	-2,835621059	-2,861679995	5,30E-06	0,026059
Li	10s	-7,431616378	-7,432726927	1,73E-04	0,001111
Be	10s	-14,57067218	-14,57302316	4,70E-05	0,002351
B	10s5p	-24,51959319	-24,52906072	3,89E-04	0,009468
C	10s5p	-37,67299358	-37,68861895	1,45E-04	0,015625
N	10s5p	-54,37291274	-54,40093419	2,25E-04	0,028021
O	10s6p	-74,78123661	-74,80939845	2,90E-04	0,028162
F	10s6p	-99,36330262	-99,40934933	3,75E-04	0,046047
Ne	10s6p	-128,4762903	-128,5470980	5,40E-04	0,070808
Na	13s9p	-161,8513065	-161,858912	1,15E-03	0,007606
Mg	13s9p	-199,6061821	-199,614636	1,07E-03	0,008454
Al	13s9p	-241,8606605	-241,876707	6,27E-03	0,016047
Si	13s9p	-288,8220540	-288,854363	3,35E-03	0,032309
P	13s9p	-340,6758303	-340,718781	2,78E-03	0,042951
S	13s9p	-397,4703420	-397,504896	3,27E-03	0,034554
Cl	13s9p	-459,4493439	-459,482072	3,97E-03	0,032728
Ar	13s9p	-526,7852802	-526,817513	5,10E-03	0,032233
DRM ^e				0,000009	0,000840

^a Energias totais HF calculadas com o CBGU gerado neste trabalho (U17).

^b Energias totais HF numéricas extraídas de Bunge e colaboradores (1992).

^c Resultado analítico.

^d Energias totais HF obtidas com o conjunto GTO (18s,12p,11d) extraídas de Da Silva e colaboradores (1989).

^e Desvio Relativo Médio (DRM) em relação aos resultados NHF de Bunge e colaboradores (1992).

Tabela IV. Energias totais MP2, em hartree, para diversos sistemas moleculares diatômicos, calculadas com os conjuntos U17^c, U17 aumentado^d, ADZP^e, aug-cc-pVDZ^f e UGBSIP^g.

Mol.	R (au)	U17 ^c		U17 aumentado ^d		ADZP ^e		aug-cc-pVDZ ^f		UGBSIP ^g	
		N. de Gaussianas primitivas	Energia Total MP2	N. de Gaussianas primitivas	Energia Total MP2	N. de Gaussianas primitivas	Energia Total MP2	N. de Gaussianas primitivas	Energia Total MP2	N. de Gaussianas primitivas	Energia Total MP2
H ₂	1,4 ^a	10	-1,14398374	24	-1,15914957	22	-1,15672391	22	-1,15607790	160	-1,16434193
BH	2,329 ^a	30	-25,15197912	53	-25,18707064	51	-25,19100362	54	-25,18880038	240	-25,20331574
B ₂	3 ^a	50	-49,14188226	82	-49,18959406	80	-49,19620439	86	-49,19313186	320	-49,21795246
C ₂	2,35 ^a	50	-75,62386932	82	-75,71957182	80	-75,71010105	86	-75,70452628	316	-75,75313841
N ₂	2,068 ^a	50	-109,11148490	82	-109,27309354	80	-109,28404187	86	-109,27723406	334	-109,35570708
O ₂	2,28 ^a	56	-149,78276185	88	-149,97670674	80	-149,96453037	86	-149,95275383	334	-150,05998435
F ₂	2,68 ^a	56	-198,96677475	88	-199,17275525	80	-199,14619470	86	-199,12687681	336	-199,28067610
HF	1,733 ^a	33	-100,15345562	56	-100,27946726	51	-100,26445789	54	-100,25573851	248	-100,33572570
LiF	2,9553 ^a	38	-107,06663321	85	-107,20435349	80	-107,19525006	88	-107,18591800	268	-107,26413683
BeO	2,515 ^a	38	-89,42874070	85	-89,65801873	80	-89,68172553	88	-89,67550621	267	-89,73653149
BF	2,386 ^a	53	-124,26969834	85	-124,40882200	80	-124,39437905	86	-124,37968038	328	-124,48181610
CN ⁻	2,214 ^a	50	-92,44784105	82	-92,62224731	80	-92,62555364	86	-92,61838838	325	-92,68265817
CO	2,132 ^a	53	-112,90813649	85	-113,07296119	80	-113,06244836	86	-113,05395651	325	-113,13517028
NO ⁺	2,0088 ^a	53	-129,10083220	85	-129,28851067	80	-129,28723397	86	-129,27825507	334	-129,37057967
AlF	3,126305 ^b	68	-341,57325155	100	-341,71156510	95	-341,70608905	126	-341,69529217	366	-341,78917598
SiO	2,853 ^b	68	-363,93185362	100	-364,08645832	95	-364,10235660	126	-364,09077551	365	-364,17786437
PN	2,8173 ^b	65	-395,26044089	97	-395,42759518	95	-395,46171307	126	-395,45378657	365	-395,51957743

Tabela IV. Continuação

Mol.	R (au)	U17 ^c		U17 aumentado ^d		ADZP ^e		aug-cc-pVDZ ^f		UGBS1P ^g	
		N. de Gaussianas primitivas	Energia Total MP2	N. de Gaussianas primitivas	Energia Total MP2	N. de Gaussianas primitivas	Energia Total MP2	N. de Gaussianas primitivas	Energia Total MP2	N. de Gaussianas primitivas	Energia Total MP2
BC1	3,242582 ^b	65	-484,18173497	97	-484,34366838	95	-484,35809090	126	-484,34683774	358	-484,39784792
P ₂	3,578 ^b	80	-681,47435603	112	-681,65699970	110	-681,70899153	166	-681,70520456	396	-681,75240941
DRM ^h			-0,0025		-0,0007		-0,0008		-0,0009		

^aDistâncias experimentais extraídas de Pinheiro e colaboradores (1997).

^bDistâncias experimentais extraídas de Pinheiro e colaboradores (1996).

^cEnergias MP2 calculadas com o U17, gerado neste trabalho.

^dEnergias MP2 calculadas com o U17 aumentado com as funções de polarização e as funções difusas do conjunto ADZP de Canal Neto e colaboradores (2005).

^eEnergias MP2 calculadas com o conjunto ADZP (Canal Neto e colaboradores, 2005).

^fEnergias MP2 calculadas com o conjunto aug-cc-pVDZ (Woon e Dunning, 1993).

^gEnergias MP2 calculadas com o conjunto UGBS1P (de Castro e Jorge, 1998).

^h DRM em relação ao conjunto UGBS1P.

Tabela V. Momentos de dipolo elétrico μ (em Debye) calculados ao nível MP2, com os conjuntos U17^a, U17 aumentado^b, ADZP^c, aug-cc-pVDZ^d e UGBS1P^e.

Molécula	μ					
	U17 ^a	U17 aumentado ^b	ADZP ^c	aug-cc-pVDZ ^d	UGBS1P ^e	Experimental
BH	1,5962	1,5748	1,6075	1,6029	1,5882	-
HF	2,3743	1,8064	1,8078	1,8023	1,8015	1,826 ^f
LiF	7,4630	6,3078	6,3336	6,3514	6,3052	6,326 ^f
BeO	6,4387	6,2906	6,2878	6,3378	6,3484	-
BF	0,6347	0,9901	1,0243	1,0333	0,9859	1,13 ^g
CN ⁻	0,4215	0,7096	0,7914	0,7655	0,7590	-
CO	0,1198	0,2584	0,3136	0,2965	0,2895	0,110 ^f
NO ⁺	0,1873	0,2020	0,1679	0,1793	0,1809	-
AlF	1,7892	1,3743	1,4168	1,3991	1,3794	1,53 ^f
SiO	2,6159	2,8232	2,8340	2,8215	2,9624	3,098 ^f
PN	2,3601	2,5459	2,5631	2,5778	2,7086	2,747 ^f
BCl	1,3103	1,5719	1,5700	1,5659	1,6043	-
DRM ^h	0,210	0,250	0,312	0,291	0,276	
DRM ⁱ	0,198	0,057	0,047	0,048	0,043	

^a Momentos de dipolo elétrico calculados com o U17 (este trabalho).

^b Momentos de dipolo elétrico calculados, neste trabalho, com o U17 aumentado com as funções de polarização e as funções difusas do conjunto ADZP de Canal Neto e colaboradores (2005).

^c Momentos de dipolo elétrico calculados neste trabalho, com o conjunto ADZP (Canal Neto e colaboradores, 2005).

^d Momentos de dipolo elétrico calculados neste trabalho, com o conjunto aug-cc-pVDZ (Woon e Dunning, 1993).

^e Momentos de dipolo elétrico calculados neste trabalho, com o conjunto UGBS1P (de Castro e Jorge, 1998).

^f Resultados experimentais de Nelson e colaboradores (1967).

^g Sadlej, J. *Semiempirical Methods of Quantum Chemistry*; Ellis Harwood: Chichester, UK, 1985.

^h DRM em relação aos resultados experimentais.

ⁱ DRM em relação aos resultados experimentais exceto o da molécula CO.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho um conjunto de bases universal de Gaussianas de tamanho reduzido (U17) foi gerado através da inserção de funções de polarização e difusas, o conjunto U17 foi aumentado para uso em cálculos de propriedades moleculares que dependam de uma boa descrição da correlação eletrônica. Trabalho anterior de Castro e Jorge (1998) mostra que alta precisão, no cálculo da energia atômica total HF, pode ser atingida com uso do método GCHF (Mohallem e colaboradores, 1986).

Em programas/códigos preparados para trabalhar com conjuntos de bases universais, economia computacional em cálculos moleculares correlacionados, devida ao compartilhamento de expoentes entre as simetrias atômicas e entre os diversos átomos pode ser obtida com uso do U17. Especialmente se aplicado a sistemas moleculares constituídos de muitos átomos.

Comparações dos DRM das energias totais HF obtidos com o U17 e com o conjunto de da Silva e colaboradores (1989), em relação aos resultados NHF de Bunge e colaboradores (1992) indicam que, ao nível HF, o último conjunto de bases produz energias totais mais próximos ao limite HF, para todos os átomos estudados. Fato já esperado devido ao maior tamanho do último conjunto. Verificamos também, por comparações dos resultados para energias totais MP2 do conjunto de sistemas diatômicos estudado com correspondentes resultados obtidos conjuntos de bases adaptadas de tamanhos ligeiramente menor (ADZP de Canal Neto e colaboradores, 2005) e ligeiramente maior (aug-cc-pVDZ de

Woon e Dunning, 1993), que os resultados obtidos com o conjunto U17, gerado neste trabalho, acrescido de um conjunto de funções correlacionadas, extraídas dos conjuntos DZP e ADZP (Canal Neto e colaboradores, 2005), estão em excelente concordância.

Em média, o conjunto U17 construído neste trabalho e acrescido de funções de polarização e funções difusas U17 aumentado, é ligeiramente mais extenso que o conjunto ADZP e ligeiramente menos extenso que o conjunto aug-cc-pVDZ (ver número de Gaussianas primitivas na Tabela III) e, devido ao compartilhamento de expoentes entre os átomos e entre as simetrias atômicas, característica dos conjuntos de bases universal, pode ocorrer aproveitamento de integrais que surgem nos cálculos moleculares, por programas preparados para trabalhar com esses conjuntos. Dessa forma, podemos concluir que a geração do conjunto U17 foi bem sucedida e que o acréscimo de funções de polarização e difusas ao conjunto o torna competitivo, em cálculos de energias MP2 e momentos de dipolo elétrico/MP2, com relação a conjuntos de bases adaptadas de tamanhos similares.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almlöf J.; Faegri K.; Korsell K. *J. Comput. Chem.* **3**, 385, 1982.
- Barbieri, P. L.; Fantin, P. A.; Jorge, F. E. *Molecular Physics*, **104**, 2945, 2006.
- Bardo, R. D. e Ruedenberg, K. *J. Chem. Phys.* **59**, 5956, 1973.
- Bardo, R. D. e Ruedenberg, K. *J. Chem. Phys.* **60**, 918, 1974.
- Barros, C. L.; De Oliveira, P. J. P.; Jorge, F. E. ; Canal Neto, A. ; Campos, M. *Molecular Physics (Print)*, **108**, 1965, 2010.
- Boys, S. F., *Proceedings of the Royal Society of London Series A* **200**, 542, 1950.
- Bransden, B. H. e Joachain, C. J., *Physics of Atoms e Molecules*, 1 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1983.
- Bunge, C. F.; Barrientos, J. A.; Bunge, A. V.; Cogordan J. A., *Phys. Rev. A* **46**, 3691, 1992.
- Cade, P. E. e Huo, W. M., *Journal of Chemical Physics* **47**, 614, 1967.
- Camiletti, G. G.; Machado, S. F.; Jorge, F. E. *Journal of Computational Chemistry*, **29**, 2434, 2008.

- Campos, C. T.; Ceolin, G. A.; Canal Neto, A.; Jorge, F. E. e Pansini, F. N. N., 2011.
- Canal Neto, A.; Jorge, F. E.; De Castro, M. *Int. J. Quantum Chem.* **82**, 126, 2002.
- Canal Neto, A.; Muniz, E. P.; Centoducatte, R.; Jorge, F. E., *J. Mol. Structure (Theochem)* **718**, 219, 2005.
- Centoducatte, R. ; Castro, E. V. R. ; Jorge, F. E., *Canadian Journal of Chemistry*, **79**, 121, 2001.
- Chakravorty, S.J. ; Corongiu, G.; Flores, J.R. ; Sonnad, V.; Clementi, E.; Carravetta, V.; Cacelli, I. in: Clementi E. ,Ed.,*Modern, Techniques in Computational Chemistry: MOTECC-89*, ch. 3, ESCOM, Leiden, 1989.
- Clementi, E. e Corongui, G. *Chem. Phys. Lett.* **90**, 359, 1982.
- Clementi, E. e Corongui, G. *IBM Technical Report POK-11* 1982.
- Clementi, E.; Chakravorty, S. J; Corongui, G.; Sonnad, V. *MOTECC—Modern Techniques in Computational Chemistry* ed E Clementi (Leiden: ESCOM), 1990.
- Cooper, D. L. e Gerratt, J. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16**, 3703, 1983.
- Cooper, D. L. e Wilson, S. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **15**, 493, 1982.
- Cooper, D. L. e Wilson, S. *J. Chem. Phys.* **76**, 6088, 1982.
- Cooper, D. L. e Wilson, S. *J. Chem. Phys.* **77**, 4551, 1982.
- Cooper, D. L. e Wilson, S. *J. Chem. Phys.* **78**, 2456, 1983.

- Cooper, D. L. e Wilson, S.J. *Chem. Phys.* **77**, 5053, 1982.
- Cooper, D. L.; Gerratt, J; Raimondi, M. *Mol. Phys.* **56**, 611, 1985.
- Cooper, D. L; Gerratt, J; Ford, M. J.; Raimondi, M. *Phys. Rev. A* **34**, 1752, 1986.
- Custodio, R; Goddard, J. D.; Giordan, M.; e Morgan, N. H., *Can. J. Chem.* **7**, 580, 1992.
- Da Costa, H. F. M.; Trsic, M. e Mohallem, J. R. *Moi. Phys.* **62**, 91, 1987.
- Da Silva, A. B. F, Da Costa, H. F. M, e Trsic, M.; *Mol. Phys.* **68**, 433, 1989.
- Da Silva, A. B. F.; Malli, G.; Ishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **203**, 2011, 1993b.
- Da Silva, A. B. F.; Malli, G.; Ishikawa, Y. *Can. J. Chem.* **71**, 1713, 1993a.
- De Castro, E. V. R. e Jorge, F. E., *J. Chem. Phys.* **108**, 5225 1998.
- De Oliveira, P. J. P.; Barros, C. L.; Jorge, F. E.; Canal Neto, A.; Campos, M. *Journal of Molecular Structure. Theochem (Print)*, **948**, 43, 2010.
- Diercksen, G. H. F. e Wilson, S. *Eds Methods in Comutatiton Molecular Physics. D. Reidel Publishing Company*, 1983.
- Fock, V. A. *Zeitschrift für Physik*, **61**, 126, 1930.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalm- ani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima,

T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, Revision A. 1; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, 2003.

— Giordan, M. ; Custodio, R. e N. Morgon, *Chem. Phys. Lett.* **279**, 396 1997.

— Griffin, J. J. e Wheeler, J. A. *Phys. Rev.* **108**, 311, 1957.

— Hartree, D. R. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 89, 1928.

— Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *Chem. Phys. Lett.* **153**, 503, 1988.

— Huzinaga, S. e Klobukowski, M. e Tatewski, H. *Canadian Journal of Chemistry*, **63**, 1812, 1985b.

— Huzinaga, S. e Klobukowski, M. *Chemical Physics Letters*, **120**, 509, 1985a.

- Ishikawa, Y. e. Quiney, H. M., *International Journal of Quantum Chemistry Symposium*, **21**, 523, 1987.
- Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 2 ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- Jorge, F. E. ; C. L. Barros. *Computational Biology and Chemistry*, **26**, 387, 2002.
- Jorge, F. E. ; Hosn, H. M. A. . *Chemical Physics*, **264**, 255, 2001.
- Jorge, F. E. ; Muniz, E. P., *International Journal of Quantum Chemistry*, **71**, 307, 1999.
- Jorge, F. E. e De Castro, E. V. R. *Chem. Phys. Lett.* **302**, 454 1999.
- Jorge, F. E. e Martins, R. F. *Chemical Physics Letters*, **233**, 1, 1998.
- Jorge, F. E., Fantin, P. A. , *Chem. Phys. Lett.* **249**, 105, 1999.
- Jorge, F. E., Franco, M. L., *Chem. Phys. Lett.* **253**, 21, 2000.
- Jorge, F. E.; De Castro, E. V. R. *Chem. Phys. Lett.* **302**, 454, 1999.
- Jorge, F. E.; De Castro, E. V. R.; Da Silva, A. B. F. *Chem. Phys. Lett.* **216**, 317, 1997a.
- Jorge, F. E.; Sagrillo, P. S.; De Oliveira, A. R. *Chemical Physics Letters*, **432**, 558, 2006.
- Jorge, F. E; de Castro, E. V. R.; Da Silva, A. B. F, *International Journal of Quantum Chemistry*, **18**, 1565, 1997b.

- Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, 5 ed. New York: Prentice Hall, 2000.
- Machado, S. F. ; Camiletti, G. G. ; Canal Neto, A. ; Jorge, F. E. ; Jorge, Raquel S. *Molecular Physics*, **107**, 1713, 2009.
- Mohallem, J. R.; Dreizler, R. M., Trsic, M.; *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **20**, 45, 1986.
- Møller, C. e Plesset, M. S. *Physical Review*, **46**, 618, 1934.
- Moncrieff, D. e Wilson, S. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 1, 1994.
- Moncrieff, D; Kobus, J.; Wilson, S. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 4555, 1995.
- Nelson, R. D.; Lide, D. R.; Maryott, A. A., *Natl. Ste. Ref. Data Ser. — Natl. Bur. Stnds.* **10**, 1967.
- Oliveira, P. J. P.; Jorge, F. E. *Chemical Physics Letters*, **463**, 235, 2008.
- Pinheiro, J. C., da Silva, A. B. F.; Trsic, M. *J. Mol. Structure (Theochem)* **394**, 107, 1997a.
- Pinheiro, J. C.; da Silva, A. B. F.; Trsic, M. *Int. J. Quant. Chem.*, **63**, 927, 1996.
- Pinheiro, J. C.; Da Silva, A. B. F.; Trsic, M., *International Journal of Quantum Chemistry*, **63**, 927, 1997b.
- Pinheiro, J. C.; Jorge, F. E.; De Castro, E. V. R. *International Journal of Quantum Chemistry*, **78**, 15, 2000.

- Raffenetti, R. C. e K. Ruedenberg, *Journal of Chemical Physics*, **59**, 5978, 1973.
- Raffenetti, R. C. *J. Chem. Phys.* **58**, 4452, 1973.
- Raffenetti, R. C. *J. Chem. Phys.* **59**, 5936, 1973.
- Reeves, C. *J. Chem. Phys.* **39**, 1, 1963
- Reeves, C. M. *Journal of Chemical Physics*, **39**, 11, 1963.
- Roothaan, C. C. *J. Rev. Mod. Phys.* **23**, 69, 1951 .
- Ruedenberg, K.; Raffenetti, R. C.; Bardo, R. D., *Energy, Structure, e Reactivity. Proceedings of the 1972 Boulder Seminar Research Conference on Theoretical Chemistry*, New York: Wiley, 1973.
- Sadlej, J. *Semiempirical Methods of Quantum Chemistry*; Ellis Harwood: Chichester, UK, 1985.
- Saebo, S. e Almløf, J. *Chem. Phys. Lett.* **154**, 83, 1989.
- Schmidt, M. W. e Ruedenberg, K. *J. Chem. Phys.* **71**, 3951, 1979.
- Shavitt, I. *Math. Comp. Phys.* **2**, 1, 1963.
- Silver, D. M., Wilson, S. *J. Chem Phys.* **69**, 3787, 1978.
- Silver, D. M.; Nieuwpoort, W. C. *Chem. Phys. Lett.* **57**, 421, 1978.
- Silver, D. M.; Nieuwpoort, W. C., *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 635, 1978.
- Slater, J. C. *Physical Review*, **35**, 210, 1930.

- Szabo, A. e Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry*, New York: Dover Publications, 1996.
- Wilson, S. *Electron Correlation in Atoms e Molecules (Meth. Comput. Chem. I)* ed S Wilson (NewYork: Plenum) p 301, 1987.
- Woon, D. E. e Dunning Jr, T. H., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358, 19 *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).